



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ  
ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

---

Διδακτορική Διατριβή

Λάμπρος Πατσιούρας

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών  
και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτρης Τσουκαλάς, καθ. ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2019





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ  
ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

---

Διδακτορική Διατριβή

Λάμπρος Πατσιούρας

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών  
και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή:

1. Δημήτρης Τσουκαλάς, καθ. ΕΜΠ
2. Ιωάννης Ράπτης, καθ. ΕΜΠ
3. Ιωάννα Ζεργιώτη, καθ. ΕΜΠ

Επταμελής εξεταστική επιτροπή:

1. Δημήτρης Τσουκαλάς, καθ. ΕΜΠ
2. Ιωάννης Ράπτης, καθ. ΕΜΠ
3. Ιωάννα Ζεργιώτη, καθ. ΕΜΠ
4. Απόστολος Κυρίτσης, αν. καθ. ΕΜΠ
5. Αθανάσιος Κόντος, αν. καθ. ΕΜΠ
6. Ιωάννης Ξαnthάκης, καθ. ΕΜΠ
7. Κωνσταντίνος Γιαννακόπουλος, ερευνητής  
ΕΚΕΦΕ "Δ"

Αθήνα, Ιούλιος 2019



Copyright © Λάμπρος Πατσιούρας, Αθήνα 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, all rights reserved.

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

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη διενεργήθηκε στα πλαίσια εκπόνησης διδακτορικής διατριβής στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ, στην ερευνητική ομάδα Ηλεκτρονικών Νανοϋλικών και Διατάξεων του Εργαστηρίου Προηγμένων Υλικών και Μικρο-Νανοδιατάξεων. Με την ολοκλήρωση αυτής της δουλειάς θα ήθελα να ευχαριστήσω μια σειρά ανθρώπων, η συμβολή των οποίων υπήρξε καθοριστική για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Εξάλλου, όπως κάθε ερευνητική εργασία, αυτή απαιτούσε την συμμετοχή και συνεργασία μιας ομάδας ανθρώπων για την επιτυχή της περάτωση. Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας μου, καθηγητή ΕΜΠ κ. Δημήτρη Τσουκαλά για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα άκρως ενδιαφέρον πεδίο έρευνας και για την πολύ καλή συνεργασία μας κατά την διάρκεια της εργασίας. Ήθελα να τον ευχαριστήσω επίσης για την υπομονετική και κρίσιμη καθοδήγηση του, τις ιδέες και τις πολύτιμες συμβουλές του, όπως επίσης και για την εξασφάλιση ενός άνετου και φιλικού περιβάλλοντος συνεργασίας. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή ΕΜΠ κ. Γιάννη Ράπτη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την συνεργασία μας και την πάσης φύσεως βοήθεια και συμβουλές που προσέφερε κατά την διάρκεια της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την καθηγήτρια ΕΜΠ, κ. Ιωάννα Ζεργιώτη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την συνεργασία μας και για τα χρήσιμα σχόλια και υποδείξεις της πάνω στην εργασία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και μέλος της επταμελούς εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο για τις μετρήσεις TEM και την ευρύτερη συνεργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, τους αν. καθηγητές ΕΜΠ, κ. Απόστολο Κυρίτση, κ. Αθανάσιο Κόντο και τον καθηγητή κ. Ιωάννη Ξανθάκη από την Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών ΕΜΠ.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Στέλλα Κέννου και τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Δρίβα από το τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για τις μετρήσεις XPS. Επιπρόσθετα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή ΕΜΠ κ. Γεώργιο Φούρλαρη και τον Δρ. Πέτρο Τσακίριδη από το Κέντρο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Μικροανάλυσης και Δομικού Χαρακτηρισμού Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ. Ακόμη τους ερευνητές κ. Αγγελική Τσερέπη και κ. Σταύρο Χατζανδρούλη και την Γεωργία Κάπρου από το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την συνεργασία στο κομμάτι των μετρήσεων ροής στο μικροροϊκό κανάλι. Θα ήθελα ιδιαίτερος να ευχαριστήσω τον Δρ. Ευάγγελο Σκοτάδη για την συνεισφορά του και την διαρκή επίβλεψη της ερευνητικής εργασίας μου, καθώς και τον Δρ. Λεωνίδα Μαδιανό και τον υποψήφιο διδάκτορα Ευάγγελο Ασλανίδη για την στενή συνεργασία και βοήθεια τους. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου και συγκεκριμένα τους διδάκτορες Σπύρο Σταθόπουλο, Παναγιώτη Μπούσουλα, Μαριάνθη Παναγοπούλου, Ειρήνη

Μιχελακάκη, Χαράλαμπο Τσιγκουράκο, τους υποψήφιους διδάκτορες Διονύση Σακελλαρόπουλο, Χαράλαμπο Παπακωνσταντινόπουλο και Σταύρο Κίτσιο, καθώς και τον Δημήτρη Τσιαλούκη. Η άψογη καθημερινή συνεργασία με όλα τα μέλη της ομάδας και το φιλικό κλίμα το οποίο καλλιεργήθηκε μεταξύ μας, ήταν ένα σημαντικό στήριγμα όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστίες αξίζουν και ο Εμμανουήλ Βάργκας, οι υποψήφιοι διδάκτορες Νιόβη Γιαλαμά και Ευάγγελος Μούτουλας και ο Όλεγκ Ταλάγιεβιτς, για την βοήθεια που προσέφεραν στα πλαίσια εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών, σε διάφορα στάδια αυτής της εργασίας. Ευχαριστίες οφείλω και στα μέλη της ομάδας της κ. Ζεργιώτη, τους διδάκτορες Σίμο Παπάζογλου, Μαρίνα Μακρύγιαννη, Μαριαννέζα Χατζηπέτρου, Φιλήμονα Ζαχαράτο, Μαρία Μασαούτη, τους υποψήφιους διδάκτορες Γιάννη Θεοδωράκο, Χριστίνα Κρύου και τους Αγαμέμνονα Καλαϊτζη και Βαλεντίνα Λέβα. Ευχαριστώ επίσης τον Κωνσταντίνο Χορμόβα από το μηχανουργείο του τομέα Φυσικής για την τεχνική υποστήριξη.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς και τον αδερφό μου αλλά και στους φίλους μου για την υπομονετική και αδιάλειπτη ηθική και υλική στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Η παρούσα διατριβή χρηματοδοτήθηκε από τα ερευνητικά προγράμματα: «Σύνολα Νανοσωματιδίων για Μνήμες Αντίστασης» της δράσης ΑΡΙΣΤΕΙΑ II, ΕΣΠΑ 2007-2013, “Stimulating the public attitude towards advanced materials –STIMULATE” European Project FP7, «Ηλεκτρονικές διατάξεις μεταβαλλόμενης αντίστασης ελεγχόμενης από μεταλλικά νανοσωματίδια» του προγράμματος υποτροφιών “ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ IKY-SIEMENS” και «Πειραματικές και θεωρητικές μελέτες φυσικών ιδιοτήτων κβαντικών νανοηλεκτρονικών συστημάτων χαμηλών διαστάσεων» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΠΑνΕΚ) 2014-2020, Δράση «Διμερής και Πολυμερής E&T Συνεργασία Ελλάδας-Ρωσίας».

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την ανάπτυξη και την μελέτη λειτουργίας αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε μεταλλικά νανοσωματίδια πλατίνας. Έγινε μια μελέτη των χαρακτηριστικών των αισθητήρων παραμόρφωσης κατά την μετάβαση από ένα υμένιο νανοσωματιδίων σε λεπτά σύρματα νανοσωματιδίων που κατασκευάστηκαν με την βοήθεια της Λιθογραφίας Δέσμης Ηλεκτρονίων. Αναπτύχθηκαν επίσης λεπτά υμένια  $Al_2O_3$  μέσω της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος για την προστασία των αισθητήρων ενάντια στην υγρασία. Επιπρόσθετα προσδιορίστηκε το κρίσιμο πάχος του υμενίου  $Al_2O_3$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης, για το οποίο επιτυγχάνεται απομόνωση και προστασία των νανοσωματιδίων από την υγρασία. Επιπλέον διερευνήθηκε η επίδραση του  $Al_2O_3$  στην ευαισθησία και την μακροπρόθεσμη λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης, ενώ μελετήθηκε και η διατήρηση της δυνατότητας προστασίας του  $Al_2O_3$  σε βάθος χρόνου, αλλά και μετά από επαναλαμβανόμενη καταπόνηση των αισθητήρων. Μέσω τεχνικών δομικού και ηλεκτρικού χαρακτηρισμού έγινε συσχέτιση των καλών ιδιοτήτων φραγμού στην υγρασία με την ύπαρξη ατελειών και την συγκέντρωση δεσμών υδροξυλίου στο υμένιο του  $Al_2O_3$  σε κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης. Επίσης μέσω ηλεκτρικού χαρακτηρισμού προσδιορίστηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του  $Al_2O_3$ . Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν αισθητήρες ροής, που βασίζονται στην παραμόρφωση ενός εύκαμπτου υποστρώματος καλυμμένου με νανοσωματίδια πλατίνας, που προκαλείται κατά την διάρκεια διέλευσης ενός ρευστού σε ένα μικροροϊκό κανάλι. Τέλος μελετήθηκε η δυνατότητα προστασίας του  $Al_2O_3$  σε υδάτινο περιβάλλον και προτάθηκε μελλοντικά η ανάπτυξη ενός νέου τύπου αισθητήρα ροής εμβαπτισμένου σε μικροροϊκό κανάλι.

## ABSTRACT

The main subject of the current thesis is the development and the study of operation of metallic nanoparticle-based strain sensors. A study concerning the strain sensor's characteristics before and after the transition from a nanoparticle film to thin nanoparticle wires was carried out. Thin nanoparticle wires were fabricated by Electron Beam Lithography. In addition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films were developed by Atomic Layer Deposition (ALD) for sensors protection against humidity. Additionally, the critical thickness at different ALD deposition temperatures, for which isolation and sufficient protection of nanoparticles from humidity is being succeeded, was determined. The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposition on strain sensitivity and long-term performance of strain sensors was also studied. The conservation of protective ability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films after a period of time and after continuous strain cycles was also studied. The use of structural and electrical characterization techniques correlated the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film's humidity barrier properties with the existence of defects and the concentration of hydroxyl bonds inside the oxide at every deposition temperature. Additionally, dielectric properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were calculated through electrical characterization. Then, flow sensors that are based in the deformation of a platinum nanoparticle-deposited flexible substrate that is imposed by the flow of a liquid through a microfluidic channel were developed. Finally, the protection ability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was tested in aqueous environment and the development of a new flow sensor type, which could be immersed in the microfluidic channel, was being proposed.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>11</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>14</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΑ ΝΑΝΟΥΪΚΑ</b> .....	<b>14</b>
1.1 Εισαγωγή στην Νανοτεχνολογία .....	14
1.2 Εφαρμογές των νανοϋλικών .....	16
1.3 Τεχνικές κατασκευής νανοϋλικών .....	20
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	29
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	<b>30</b>
<b>ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ</b> .....	<b>30</b>
2.1 Αισθητήρες .....	30
2.1.1 Τι ονομάζουμε αισθητήρα .....	30
2.1.2 Συμβατικοί αισθητήρες παραμόρφωσης.....	32
2.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια .....	35
2.2.1 Ιδιότητες και μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νανοσωματίδια.....	35
2.2.2 Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας στους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων .....	51
2.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων στους αισθητήρες νανοσωματιδίων .....	58
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	63
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	63
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>69</b>
<b>ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ <math>Al_2O_3</math> ALD ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΑΣΙΑ</b> .....	<b>69</b>
3.1 Μέθοδος κατασκευής αισθητήρων παραμόρφωσης μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	69
3.1.1 Κατασκευή αισθητήρων βασισμένων σε υμένα νανοσωματιδίων Pt .....	69
3.1.2 Κατασκευή μικρο-συρμάτων νανοσωματιδίων Pt μέσω λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης .....	74
3.1.3 Διάταξη εφαρμογής παραμόρφωσης-μέτρηση παραμόρφωσης.....	77
3.2 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition) .....	80
3.2.1 Ιστορική αναδρομή .....	80
3.2.2 Αρχές και εφαρμογές της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος.....	81
3.2.3 Η περίπτωση του $Al_2O_3$ ALD .....	86
3.3 Εναπόθεση λεπτών υμενίων $Al_2O_3$ με την τεχνική ALD και δομικός χαρακτηρισμός τους ..	90
3.4 Παρατηρήσεις .....	96

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3 <sup>ου</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	98
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....</b>	<b>101</b>
<b>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD ΣΤΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ .....</b>	<b>101</b>
4.1 Λειτουργία αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων .....	101
4.1.1 Αισθητήρες παραμόρφωσης με υμένιο νανοσωματιδίων .....	101
4.1.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης με μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων .....	106
4.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης με διηλεκτρικά στρώματα Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALD .....	111
4.2.1 Επίδραση του Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στις ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες των αισθητήρων παραμόρφωσης	111
4.2.2 Μετρήσεις αντίστασης σε απαραμόρφωτους αισθητήρες υπό μεταβαλλόμενη υγρασία ..	115
4.2.3 Μετρήσεις αντίστασης σε παραμορφωμένους αισθητήρες υπό μεταβαλλόμενη υγρασία	120
4.2.4 Εξέλιξη της αντίστασης των αισθητήρων παραμόρφωσης και της προστατευτικής ιδιότητας των υμενίων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με τον χρόνο και την καταπόνηση των αισθητήρων .....	122
4.3 Επίδραση της υγρασίας στην ευαισθησία των αισθητήρων παραμόρφωσης .....	125
4.4 Παρατηρήσεις .....	129
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4 <sup>ου</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	130
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</b>	<b>132</b>
<b>ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD.....</b>	<b>132</b>
5.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις πυκνωτών μετάλλου-οξειδίου-μετάλλου με Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	132
5.1.1 Χαρακτηρισμός δομών μετάλλου-μονωτή-μετάλλου .....	132
5.1.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας στο υμένιο Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
5.2 Προσδιορισμός πυκνότητας φορτίου και διηλεκτρικής σταθεράς του υμενίου Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ALD	139
5.2.1 Υπολογισμός πυκνότητας φορτίου του Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε δομή MOS.....	139
5.2.2 Προσδιορισμός της διηλεκτρικής σταθεράς του Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	143
5.3 Παρατηρήσεις .....	145
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5 <sup>ου</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	146
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....</b>	<b>147</b>
<b>ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΡΟΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....</b>	<b>147</b>
6.1 Αισθητήρες ροής.....	147
6.1.1 Εμπορικοί αισθητήρες ροής.....	147
6.1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση στους αισθητήρες ροής με εφαρμογές σε μικροροϊκά κανάλια .....	148
6.2 Αισθητήρας ροής βασισμένος σε νανοσωματίδια σε μικροροϊκό κανάλι.....	150
6.3 Πρόταση για αισθητήρα ροής εμβαπτισμένο στο μικροροϊκό κανάλι.....	155

6.4 Παρατηρήσεις .....	157
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 6 <sup>ου</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	158
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6 <sup>ου</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	158
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....</b>	<b>159</b>
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....</b>	<b>159</b>
7.1 Συμπεράσματα .....	159
7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	160
<b>ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ .....</b>	<b>162</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μελέτη πάνω στην ανάπτυξη αισθητήρων παραμόρφωσης και αισθητήρων ροής βασισμένων σε νανοσωματίδια και η επίδραση της υγρασίας στις ιδιότητες των αισθητήρων παραμόρφωσης. Επιπρόσθετα διερευνάται η επίδραση λεπτών υμενίων  $Al_2O_3$  στην επιφάνεια των αισθητήρων, τα οποία κατασκευάστηκαν με την τεχνική της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος, στην απόκριση των αισθητήρων σε περιβάλλον μεταβαλλόμενης υγρασίας. Οι αισθητήρες νανοσωματιδίων αποτελούν υποψήφιες διατάξεις σε πληθώρα εφαρμογών όπου απαιτείται υψηλή ευαισθησία, χαμηλό κόστος κατασκευής και χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση, γρήγορη απόκριση και ολοκλήρωση πολλών διατάξεων σε μικρό χώρο. Οι πιθανές εφαρμογές των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε νανοσωματίδια, εντοπίζονται στις βιομηχανικές εφαρμογές, σε οθόνες αφής αλλά και σε διατάξεις ευκάμπτων, φορετών ηλεκτρονικών (wearable electronics), για παράδειγμα για την παρακολούθηση δεικτών φυσιολογίας του ανθρώπινου σώματος (π.χ. αρτηριακή πίεση). Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία σε σχέση με τους συμβατικούς εμπορικούς αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένους σε υμένιο μετάλλου (metal foil) και συγκρίσιμη με τους αισθητήρες βασισμένους σε ημιαγωγούς.

Εκτεταμένη έρευνα συναντάται στην βιβλιογραφία πάνω στην μεγιστοποίηση της ευαισθησίας των αισθητήρων αυτών, την συσχέτιση της ευαισθησίας και άλλων χαρακτηριστικών τους με την δομή και την επιφανειακή τροποποίηση του υμενίου των νανοσωματιδίων, καθώς και την μελέτη καινούργιων εναλλακτικών τεχνικών κατασκευής που να προσδίδουν απλότητα και δυνατότητα μαζικής παραγωγής. Επίσης μελετώνται και οι καινούργιες γεωμετρίες και υλικά του υμενίου νανοσωματιδίων για την βελτίωση της κατευθυντικότητας ανίχνευσης της παραμόρφωσης και της ευαισθησίας σε αυτήν. Παρόλα αυτά λίγες μελέτες συναντώνται στην βιβλιογραφία που να αφορούν την συμπεριφορά των αισθητήρων σε μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες και την διερεύνηση του τρόπου προστασίας τους. Η επίδραση της υγρασίας, όπως και της θερμοκρασίας, έχει αποδειχθεί σημαντική στην μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υμενίου των νανοσωματιδίων, γεγονός που επηρεάζει την μακροχρόνια σταθερότητα του, αλλά και την ευαισθησία του υμενίου στην παραμόρφωση.

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων Pt σε μεταβαλλόμενη υγρασία και η ανάπτυξη λεπτών υμενίων  $Al_2O_3$  για την προστασία των αισθητήρων ενάντια σε αυτή. Βελτιστοποιήθηκαν οι συνθήκες κατασκευής των υμενίων  $Al_2O_3$  για την επίτευξη προστασίας ενάντια στην υγρασία, ενώ διενεργήθηκε δομικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των υμενίων για την διερεύνηση της δομικής ποιότητας τους και την συσχέτιση του πάχους και της θερμοκρασίας εναπόθεσης με την δυνατότητα προστασίας. Επίσης διερευνήθηκε η δυνατότητα περαιτέρω σμίκρυνσης του αισθητήρα μέσω κατασκευής λεπτών γραμμών από νανοσωματίδια, πλάτους της τάξης των 100 nm, ενώ μελετήθηκε η ευαισθησία και διακριτική ικανότητα των διατάξεων αυτών. Τέλος αναπτύχθηκε μια διάταξη αισθητήρα για την ανίχνευση ροής νερού σε μικροροϊκό κανάλι, βασισμένη στην παραμόρφωση μιας πολυμερικής μεμβράνης επικαλυμμένης με

νανοσωματίδια. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται συνοπτικά τα περιεχόμενα κάθε κεφαλαίου.

### ***Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στην Νανοτεχνολογία και τα Νανοϋλικά***

Σε αυτό το κεφάλαιο δίνεται ο ορισμός της νανοτεχνολογίας και αναφέρονται κάποιοι ιστορικοί σταθμοί στην καθιέρωση της. Περιγράφονται τα πεδία εφαρμογής της νανοτεχνολογίας και γίνεται στη συνέχεια αναφορά στα νανοϋλικά και στην σημασία τους στην σύγχρονη ζωή. Τέλος αναφέρονται οι βασικές μέθοδοι κατασκευής των νανοϋλικών.

### ***Κεφάλαιο 2: Αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια***

Αρχικά δίνεται ο ορισμός του αισθητήρα και των κυριότερων παραμέτρων που τον χαρακτηρίζουν. Παρουσιάζονται οι εμπορικοί αισθητήρες παραμόρφωσης μεταλλικού υμενίου και ημιαγωγών. Στην συνέχεια γίνεται μια εισαγωγή στα νανοσωματίδια και στους μηχανισμούς αγωγιμότητας τους. Αναφέρονται τα μοντέλα αγωγιμότητας που έχουν εφαρμοστεί για την εξήγηση της μεταφοράς φορτίου σε ένα υμένιο νανοσωματιδίων. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται σχετικές εργασίες πάνω σε αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένους σε μεταλλικά νανοσωματίδια και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων και την λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης.

### ***Κεφάλαιο 3: Κατασκευή και δομικός χαρακτηρισμός των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε νανοσωματίδια και του διηλεκτρικού υμενίου $Al_2O_3$ ALD προστασίας από την υγρασία***

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά οι μέθοδοι κατασκευής των αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων Pt και των υμενίων  $Al_2O_3$  προστασίας από την υγρασία. Περιγράφεται η μέθοδος κατασκευής των νανοσωματιδίων Pt μέσω ιοντοβολής και των ενδοδιαπλεκόμενων επαφών και ηλεκτροδίων μέσω οπτικής λιθογραφίας και εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, πάνω στο υπόστρωμα του αισθητήρα. Έπειτα περιγράφεται η κατασκευή των λεπτών συρμάτων (micro-wires) νανοσωματιδίων μέσω λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια γίνεται μια εισαγωγή στις αρχές και εφαρμογές της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition) και έπειτα δίνεται έμφαση στην εναπόθεση  $Al_2O_3$  σε υπόστρωμα πυριτίου και σε επιφάνεια νανοσωματιδίων. Έπειτα περιγράφεται το σύστημα ALD και η μέθοδος ανάπτυξης των υμενίων  $Al_2O_3$  στο εργαστήριο. Τέλος γίνεται αναφορά στον δομικό χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων και του  $Al_2O_3$  μέσω των τεχνικών TEM και XPS.

### ***Κεφάλαιο 4: Επίδραση του υμενίου $Al_2O_3$ ALD στους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων και στην απόκριση τους σε συνθήκες μεταβαλλόμενης υγρασίας***

Αρχικά περιγράφεται η λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε 2D υμένιο νανοσωματιδίων και των αισθητήρων βασισμένων σε micro-wires. Στην συνέχεια μελετάται η επίδραση του υμενίου  $Al_2O_3$  στην λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης και η προστατευτική ιδιότητα του ενάντια στην υγρασία, σε διάφορα πάχη και τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες εναπόθεσης σε αισθητήρες χωρίς και με παραμόρφωση. Μέσω

ανάλυσης XPS του υμενίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  συσχετίζεται η συγκέντρωση δεσμών υδροξυλίων σε κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης με την ικανότητα προστασίας. Τέλος αναφέρεται η συμπεριφορά των αισθητήρων ως προς την ευαισθησία σε περιβάλλον υγρασίας.

#### ***Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του διηλεκτρικού υμενίου $\text{Al}_2\text{O}_3$ ALD***

Γίνεται περιγραφή της κατασκευής των δομών μετάλλου-οξειδίου-μετάλλου για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε διάφορα πάχη και δύο θερμοκρασίες εναπόθεσης, ενώ ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων I-V για την διερεύνηση της μονωτικής συμπεριφοράς του οξειδίου χωρίς και με την παρουσία νανοσωματιδίων. Έπειτα γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των προστατευμένων αισθητήρων σε μεταβαλλόμενη υγρασία. Στην συνέχεια γίνεται υπολογισμός του φορτίου και της διηλεκτρικής σταθεράς του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε δομή μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού και συγκρίνονται με τη βιβλιογραφία, ενώ διερευνάται η σχέση ύπαρξης του φορτίου στο οξείδιο με την παρατηρούμενη μεταβολή της αντίστασης των νανοσωματιδίων μετά την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### ***Κεφάλαιο 6: Αισθητήρες ροής βασισμένοι σε νανοσωματίδια***

Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή στους εμπορικούς αισθητήρες ροής και στην έρευνα πάνω στην ανίχνευση ροής σε μικροροϊκά κανάλια. Στη συνέχεια περιγράφεται η κατασκευή του αισθητήρα ροής στο εργαστήριο και η αρχή λειτουργίας του. Παρουσιάζονται στην συνέχεια τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του αισθητήρα σε μικροροϊκό κανάλι για την ανίχνευση της ροής απιονισμένου νερού. Τέλος προτείνεται μια καινούργια αρχιτεκτονική αισθητήρα προστατευμένου με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για την ενσωμάτωση του μέσα στο μικροροϊκό κανάλι.

#### ***Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προοπτικές για μελλοντική έρευνα***

Συνοψίζονται τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων και προτείνονται ιδέες για μελλοντική έρευνα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΑ ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ

### 1.1 Εισαγωγή στην Νανοτεχνολογία

Η ραγδαία ανάπτυξη της μικροηλεκτρονικής τεχνολογίας τις τελευταίες δεκαετίες που συνόδεψε την ολοένα και μεγαλύτερη απαίτηση για σμίκρυνση των ηλεκτρονικών στοιχείων και η ανάδειξη της σμίκρυνσης των διατάξεων ως κλειδί στην μελέτη συστημάτων με την ανάδυση καινούργιων ιδιοτήτων σε διάφορους τομείς όπως η επιστήμη των υλικών και η βιοτεχνολογία, οδήγησε στην δημιουργία ενός νέου επιστημονικού και τεχνολογικού πεδίου, αυτού της νανοτεχνολογίας. Ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο χειρισμός και η παρασκευή υλικών και διατάξεων στην κλίμακα του ατόμου ή μιας ομάδας ατόμων, ή αλλιώς στην νανοκλίμακα που μετράται σε νανόμετρα ( $10^{-9}$  m). Το πρόθεμα νάνο- προέρχεται από την λέξη νάνος που υποδηλώνει κάτι το πολύ μικρό. Η ύλη που φτιάχνεται τεχνητά ή υπάρχει φυσικά σε αυτή την κλίμακα συχνά παρουσιάζει ξεχωριστές φυσικές και χημικές ιδιότητες, πολύ διαφορετικές από αυτές στον μακρόκοσμο. Καθώς η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει πολλούς κλάδους όπως αυτούς της χημείας, της φυσικής, της βιολογίας, της επιστήμης των υλικών και των επιστημών μηχανικών, κάποιες φορές συσχετίζεται ταυτόχρονα με την επιστήμη και την τεχνολογία αυτών των πεδίων. Πιο συγκεκριμένα όμως, ως νανοεπιστήμη μπορεί να οριστεί η προσπάθεια εξήγησης των κυρίαρχων φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων στην νανοκλίμακα, ενώ η νανοτεχνολογία αφορά περισσότερο τις μεθόδους ελέγχου των ιδιοτήτων αυτών και τροποποίησης τους κατά το δοκούν στην κατεύθυνση της δημιουργίας καινούργιων υλικών και συστημάτων με μοναδικές ιδιότητες. Οι μέθοδοι και τα εργαλεία μελέτης και επέμβασης στις ιδιότητες αυτές αλλά και οι τεχνικές παρασκευής σε μοριακό επίπεδο θα μπορούσαμε να πούμε ότι πλαισιώνουν το όρο νανοτεχνολογία μαζί με τις παραπάνω προσεγγίσεις και αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην λειτουργία της έρευνας στην νανοτεχνολογία καθώς αυτή βασίζεται στα επιτεύγματα της λεγόμενης «ουψηλής» τεχνολογίας. Ο όρος επινοήθηκε από τον Γιαπωνέζο καθηγητή Norio Taniguchi το 1974 για να περιγράψει την κατασκευή ημιαγωγών σε διαστάσεις νανομέτρων, 15 χρόνια μετά την διάλεξη του Richard Feynman το 1954 στην συγκέντρωση της Αμερικάνικης Κοινότητας Φυσικής στο Caltech με τίτλο «There's plenty room at the bottom». Στην διάλεξη του ο Feynman επισήμανε εκτός των άλλων την πρόκληση της μελέτης των φαινομένων που εμφανίζονται στην νανοκλίμακα και τις προοπτικές της. Ορισμένοι σταθμοί στην ιστορία ανάπτυξης της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας είναι οι εξής:

- Η ανάπτυξη της Επιταξίας Μοριακής Δέσμης (Molecular Beam Epitaxy) από τους Alfred Cho και John Arthur στα εργαστήρια Bell το 1968, μιας μεθόδου κατασκευής ημιαγωγών μέσω ελεγχόμενης εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων. Η μέθοδος αυτή έδωσε ώθηση στην κατασκευή σκληρών δίσκων με μεγαλύτερη

χωρητικότητα και την κατασκευή laser ημιαγωγών που ενσωματώνονται στα CD players.

- Η εφεύρεση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, που «άνοιξε» τα μάτια των επιστημόνων στην κλίμακα του νανομέτρου, ξεκίνησε από τις έρευνες του Busch το 1926 πάνω στον έλεγχο της τροχιάς των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικών πεδίων και του Ruska και της ομάδας του στο Βερολίνο το 1931 πάνω στην ηλεκτρονική μικροσκοπία που οδήγησαν στην ανάπτυξη του πρώτου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM). Το 1965 κατασκευάστηκε το πρώτο εμπορικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) από την Cambridge Scientific Instruments, βασισμένο σε μια εξελιγμένη διάταξη των Pease και Nixon (1963).
- Η ανακάλυψη μιας νέας δομής άνθρακα, των φουλερένιων ( $C_{60}$ ) που είναι σφαιρικές δομές ατόμων άνθρακα (buckyballs) διαμέτρου 1 nm από τους Robert F. Curl, Harold W. Kroto και Richard E. Smalley το 1985. Για την ανακάλυψη τους αυτή τους απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996. Η καινούργια αυτή δομή άνθρακα μαζί με την μετέπειτα ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) το 1991 από τον Sumio Iijima ανέδειξε την ποικιλία οργάνωσης της ύλης στην νανο-κλίμακα και τις νέες ιδιότητες που αυτή αποκτά, ενώ συνέβαλε στην ανάπτυξη καινοτόμων υλικών με αναβαθμισμένες ιδιότητες και πληθώρα εφαρμογών στη συνέχεια.

Η νανοτεχνολογία έχει διεισδύσει πλέον σε πολλά πεδία επιστημονικής έρευνας και πλέον δεν μπορεί παρά να θεωρείται άρρηκτα συνδεδεμένη με τον τρόπο με τον οποίο θα συνεχίσει να εξελίσσεται η ανθρώπινη τεχνολογία και την ολοένα και μεγαλύτερη επίδραση που θα έχει στην ζωή μας. Χαρακτηριστικό είναι ότι πλέον στα περισσότερα πανεπιστήμια των λεγόμενων αναπτυσσόμενων και αναπτυσσόμενων χωρών, τα τμήματα μηχανικών, φυσικής και χημείας διαθέτουν τουλάχιστον μια ερευνητική ομάδα που σχετίζεται με την νανοεπιστήμη ή νανοτεχνολογία καθώς και ότι αρκετές χώρες έχουν ιδρύσει και ιδρύουν εθνικά κέντρα έρευνας πάνω στην νανοτεχνολογία, δείχνοντας έτσι την σημασία την οποία δίνουν η επιστημονική κοινότητα και η αγορά στην νανοτεχνολογία όσον αφορά την προώθηση της έρευνας και την οικονομική ανάπτυξη. Η νανοτεχνολογία εφαρμόζεται σε πολλά πεδία της καθημερινότητας που αφορούν την ιατρική, τα υλικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές και στον τομέα παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας, την πληροφορική και τα μικροσυστήματα όπως οι αισθητήρες και τα προϊόντα καθημερινής χρήσης (καθαριστικά, προστατευτικές βαφές).

Ειδικότερα στην (νανο)ιατρική και την (νανο)βιοτεχνολογία τα τελευταία χρόνια έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον η στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων (targeted drug delivery) στο ανθρώπινο σώμα μέσω χρήσης νανοσωματιδίων κατάλληλα τροποποιημένων ώστε να στοχεύουν τα βλαβερά κύτταρα και η ανάπτυξη αισθητήριων διατάξεων για την ανίχνευση βιομορίων, όπως το DNA και οι μεταλλάξεις του και οι πρωτεΐνες. Επίσης η ανάπτυξη βιοχημικών αισθητήριων για την ανίχνευση παθογόνων οργανισμών και τοξινών που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία τροφίμων και την αγροτική παραγωγή καθώς

και την ανίχνευση επικίνδυνων ουσιών, όπως βαρέων μετάλλων κτλ. Η σμίκρυνση των διατάξεων και η χρήση των νανοϋλικών οδηγεί στην εξοικονόμηση ενέργειας, μείωση κόστους, αύξηση ταχύτητας και ευαισθησίας. Μια άλλη εφαρμογή των λεπτών υμενίων και των νανοσωματιδίων είναι στην κατάλυση, στις μεμβράνες φιλτραρίσματος και τα αντηλιακά, καθώς και στα νανοςύνθετα υλικά ως εγκλείσματα που προσδίδουν καινούργιες βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές, χημικές ιδιότητες. Τέλος η νανοτεχνολογία έχει συνεισφέρει στην ολοκλήρωση καινούργιων διατάξεων και την περαιτέρω σμίκρυνση τους, όπως είναι τα οργανικά τρανζίστορ και τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά στην κατεύθυνση της μειωμένης κατανάλωσης ενέργειας, του μεγαλύτερου αποθηκευτικού χώρου, όπως είναι οι μη πτητικές μνήμες και οι σκληροί δίσκοι στην πληροφορική.

Τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά και το ηλεκτρονικό δέρμα (electronic skin) για διατάξεις παραγωγής ενέργειας αλλά και αισθητήρων<sup>1</sup> που φοριούνται πάνω στο ανθρώπινο σώμα (wearable electronics), σκοπεύουν να καταστήσουν εφικτή την παρακολούθηση δεικτών ανθρώπινης φυσιολογίας (πίεση αίματος, θερμοκρασία σώματος, καρδιακοί παλμοί) και εξωτερικών παραμέτρων στο περιβάλλον του ανθρώπου (θερμοκρασία και υγρασία του χώρου, συγκέντρωση ρύπων) και η αξιολόγηση αυτών των δεδομένων θα βοηθήσει στην θεραπεία και πρόληψη χρόνιων ασθενειών. Η χρήση πολυμερικών υλικών με ενσωματωμένα νανοϋλικά οδηγεί στην ελάττωση του βάρους, την χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, το φθινό κόστος καθώς και την αυξημένη ευαισθησία, όπως και την μηχανική ανθεκτικότητα των διατάξεων αυτών σε σχέση με τους αισθητήρες που ενσωματώνουν συμπαγή υλικά (bulk materials) που κατασκευάζονται με παραδοσιακές τεχνικές. Όπως και κάθε τεχνολογικό πεδίο, έτσι και η νανοτεχνολογία ελλοχεύει κινδύνους και θέτει προκλήσεις στην επιστημονική κοινότητα. Υπάρχει μεγάλη έρευνα στις επιπτώσεις των νανοϋλικών στην ανθρώπινη υγεία, όπως για παράδειγμα κατά την διάρκεια έκθεσης του ανθρώπου σε νανοσωματίδια, καθώς το εξαιρετικά μικρό τους μέγεθος τα κάνει δύσκολα διαχειρίσιμα και ερευνώνται ως προς την τοξικότητά τους. Επίσης υπάρχει μια κριτική στις μεθόδους που ενσωματώνει η νανοτεχνολογία ως προς την μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και την φιλικότητα των διαδικασιών και προϊόντων προς το περιβάλλον.

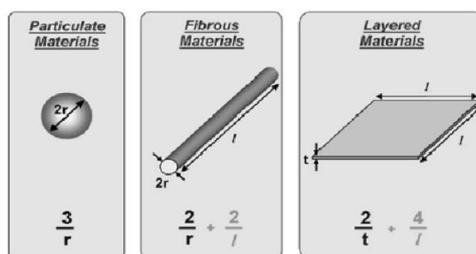
## **1.2 Εφαρμογές των νανοϋλικών**

Η εκ νέου σύνθεση υλικών σε μοριακό επίπεδο με ελεγχόμενες διαστάσεις ή και η καθετοποιημένη τροποποίηση μιας επιφάνειας για την κατασκευή νέας αρχιτεκτονικής ή γεωμετρίας στην νανο-κλίμακα έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή νανοϋλικών, είτε ως ελεύθερων υλικών που μπορούν ύστερα να τροποποιηθούν, να μεταφερθούν και να συσκευαστούν, είτε ως εξαρχής ενσωματωμένων σε διατάξεις με καινούργιες ιδιότητες. Νανοϋλικά ονομάζονται υλικά των οποίων έστω και μια διάσταση είναι από 1 έως 100 nm. Η εξήγηση των πολύ διαφορετικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών σε σχέση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά μπορεί να αναζητηθεί στα φαινόμενα κλίμακας (size effects) και τα φαινόμενα διεπιφανειών (interface effects), όπου υπάρχει εξάρτηση των φυσικών φαινομένων από τις διαστάσεις των υλικών. Τα φαινόμενα κλίμακας σχετίζονται άμεσα με

την τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών στην νανο-κλίμακα και την ανάδειξη νέων ως προς τις μακροσκοπικές ιδιότητές τους. Σημαντικά φαινόμενα κλίμακας είναι τα κβαντικά, καθώς οι ηλεκτρονικές και κατά συνέπεια οι οπτικές ιδιότητες μεταβάλλονται λόγω της διαστατικότητας των υλικών, όπως για παράδειγμα η μετατόπιση του φάσματος φωταύγειας σε νανοκρυστάλλους πυριτίου<sup>2</sup> και η εξάρτηση του φάσματος απορρόφησης των νανοσωματιδίων χρυσού από τη διάμετρό τους<sup>3</sup>.

Επίσης οι θερμικές ιδιότητες τροποποιούνται στην περίπτωση νανοσωματιδίων καθώς παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας τήξης τους με την μείωση της ακτίνας τους, καθώς μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων<sup>4</sup>. Επιπρόσθετα, τα φαινόμενα διεπιφανειών σχετίζονται με την αλληλεπίδραση νανοϋλικών ως εγκλεισμάτων (π.χ. νανοσωματίδια, CNTs κ.τ.λ.) με μια μήτρα διαφορετικού υλικού και παρατηρούνται στα νανوسύνθετα υλικά. Ως νανوسύνθετα υλικά ορίζονται τα υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις, όπου μια φάση μπορεί να είναι η μήτρα, μέσα στην οποία βρίσκεται ως εγκλείσμα η δεύτερη φάση ενός νανοϋλικού, με διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της μήτρας, με την προϋπόθεση ότι έχει κατασκευαστεί εξ αρχής ως σύνθετο. Η προσθήκη (νανο)εγκλεισμάτων σκοπό έχει την βελτίωση κάποιων υπάρχουσών ιδιοτήτων του υλικού της μήτρας (πχ θερμικές, μηχανικές) ή την ανάδειξη καινούργιων.

Στην περίπτωση αυτή, έχει παρατηρηθεί ότι στην διεπιφάνεια εγκλείσματος/μήτρας δημιουργείται ένα στρώμα (μεσοφάση) όπου οι ιδιότητες είναι διαφορετικές από αυτές της μήτρας και του εγκλείσματος. Τέτοιες ιδιότητες εξαρτώνται από το λόγο επιφάνειας προς όγκο που εξαρτάται από την διάσταση του νανοϋλικού. Περίπτωση ενός μηδενικής διάστασης (0Δ) υλικού είναι τα νανοσωματίδια που πλησιάζουν σε σχήμα αυτό της σφαίρας και αποτελούνται από μερικές χιλιάδες άτομα και τα φουλερένια. Στα μονοδιάστατα υλικά (1Δ) συναντούμε τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανσύρματα, που μπορούν να θεωρηθούν ως κύλινδροι των οποίων η διάμετρος είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με το μήκος τους. Στην περίπτωση των δισδιάστατων υλικών (2Δ) συγκαταλέγεται το γραφένιο, που αποτελεί ένα μοναδικό φύλλο δακτυλίων άνθρακα (γραφίτης). Η μικρότερη διάσταση του νανοϋλικού κάθε φορά γίνεται καθοριστική όσον αφορά τον λόγο επιφάνειας/όγκου, στον οποίον στηρίζονται πολλά φαινόμενα κλίμακας και διεπιφανειών. Όντως οι λόγοι πηλίκου/επιφανείας για νανοϋλικά 0Δ, 1Δ και 2Δ (Σχήμα 1.1) είναι  $\frac{3}{r}$ ,  $\frac{2}{r} - \frac{2}{l}$  και  $\frac{2}{t} + \frac{4}{l}$  αντίστοιχα, όπου η ακτίνα  $r$  για τα 0Δ και 1Δ και το πάχος  $t$  για τα 2Δ υλικά αντίστοιχα είναι τα καθοριστικά μεγέθη των πηλίκων<sup>5</sup>.



**Σχήμα 1.1:** Μεταβολή του λόγου εμβαδό προς όγκο για νανοϋλικά διαφορετικής διαστατικότητας.

Τα νανοϋλικά, εκτός από την έρευνα των διάφορων επιστημονικών πεδίων που συνεχίζεται με αμείωτους ρυθμούς, χρησιμοποιούνται ήδη σε διάφορους τομείς της οικονομίας αλλά και στην ιατρική έρευνα, ενώ πολλές μελλοντικές τους εφαρμογές ερευνώνται ακόμα. Στον παρακάτω πίνακα<sup>6</sup> εμφανίζονται συνοπτικά τα πεδία εφαρμογής τους.

<b>Automotive industry</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• lightweight construction</li> <li>• painting (fillers, base coat, clear coat)</li> <li>• catalysts</li> <li>• tires (fillers)</li> <li>• sensors</li> <li>• Coatings for wind-screen and car bodies</li> </ul>	<b>Chemical industry</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• fillers for paint systems</li> <li>• coating systems based on nanocomposites</li> <li>• impregnation of papers</li> <li>• switchable adhesives</li> <li>• magnetic fluids</li> </ul>	<b>Engineering</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• wear protection for tools and machines (anti blocking coatings, scratch resistant coatings on plastic parts, etc.)</li> <li>• lubricant-free bearings</li> </ul>
<b>Electronic industry</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• data memory (MRAM, GMR-HD)</li> <li>• displays (OLED, FED)</li> <li>• laser diodes</li> <li>• glass fibres</li> <li>• optical switches</li> <li>• filters (IR-blocking)</li> <li>• conductive, antistatic coatings</li> </ul>	<b>Construction</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• construction materials</li> <li>• thermal insulation</li> <li>• flame retardants</li> <li>• surface-functionalised building materials for wood, floors, stone, facades, tiles, roof tiles, etc.</li> <li>• facade coatings</li> <li>• groove mortar</li> </ul>	<b>Medicine</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• drug delivery systems</li> <li>• active agents</li> <li>• contrast medium</li> <li>• medical rapid tests</li> <li>• prostheses and implants</li> <li>• antimicrobial agents and coatings</li> <li>• agents in cancer therapy</li> </ul>
<b>Textile/fabrics/non-wovens</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• surface-processed textiles</li> <li>• smart clothes</li> </ul>	<b>Energy</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• fuel cells</li> <li>• solar cells</li> <li>• batteries</li> <li>• capacitors</li> </ul>	<b>Cosmetics</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sun protection</li> <li>• lipsticks</li> <li>• skin creams</li> <li>• tooth paste</li> </ul>
<b>Food and drinks</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• package materials</li> <li>• storage life sensors</li> <li>• additives</li> <li>• clarification of fruit juices</li> </ul>	<b>Household</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• ceramic coatings for irons</li> <li>• odors catalyst</li> <li>• cleaner for glass, ceramic, floor, windows</li> </ul>	<b>Sports /outdoor</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• ski wax</li> <li>• antifogging of glasses/goggles</li> <li>• antifouling coatings for ships/boats</li> <li>• reinforced tennis rackets and balls</li> </ul>

**Πίνακας 1.1:** Πεδία εφαρμογών των νανοϋλικών<sup>6</sup>.

Κάποιες από τις πολλές εφαρμογές τους αναφέρονται ενδεικτικά στις επόμενες παραγράφους.

- Βιοϊατρική:** Οι επιστρώσεις λεπτών υμενίων κάποιων υλικών όπως ο άργυρος εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση και χρησιμοποιούνται στην επικάλυψη χειρουργικών εργαλείων. Ένα μεγάλο μέρος των νανοϋλικών, όπως είναι τα μεταλλικά νανοσωματίδια, ερευνώνται στην θεραπεία του καρκίνου και την στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων, καθώς αυτά με την κατάλληλη επιφανειακή τροποποίηση (functionalization) μπορούν να υποδεχτούν στην επιφάνεια τους βιομόρια και χημικές ουσίες φαρμάκων, όπως επίσης το μέγεθος τους τα καθιστά εύκολα στον χορηγηθούν και να κυκλοφορήσουν στο ανθρώπινο σώμα. Στην ίδια κατεύθυνση κινείται και η ανάπτυξη ευαίσθητων βιοχημικών αισθητήρων για την ανίχνευση ασθενειών και την μικροβιολογική ανάλυση αλλά και την ανίχνευση παθογόνων οργανισμών (π.χ. βακτήρια) που στηρίζεται στην έρευνα υλικών των οποίων η επιφάνεια λόγω χημικής σύστασης, συνάφειας με άλλα υλικά και μεγάλης ενεργής επιφάνειας είναι ευαίσθητη σε διάφορα βιομόρια, όπως το DNA, οι ιοί και οι πρωτεΐνες. Μια τέτοια εφαρμογή είναι το Lab on a Chip, όπου μικρορευστονικές διατάξεις σε συνδυασμό με βιοχημικούς αισθητήρες φιλοδοξούν στην γρήγορη, ακριβή και υπερευαίσθητη ανάλυση βιολογικών δειγμάτων του ασθενούς. Ένα άλλο παράδειγμα χρήσης των νανοϋλικών είναι ως σκιαγραφικές ουσίες (contrast agents) στην τεχνική της απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού (Magnetic Resonance Imaging) όπου χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου. Βιοσυμβατά νανοϋλικά ήδη χρησιμοποιούνται σε ανθρώπινα εμφυτεύματα και μελετώνται στην κατεύθυνση κατασκευής βιοαποικοδομήσιμων αισθητήρων για την λειτουργία τους στο εσωτερικό του ανθρώπινου σώματος.
- Βιομηχανικά προϊόντα:** Τα νανοςύνθετα υλικά, όπως οι νανοπηλοί (nanoclays) χρησιμοποιούνται στα υλικά συσκευασίας λόγω των καλών ιδιοτήτων φραγής στην υγρασία και τα αέρια, που προσφέρει η διασπορά φυλλόμορφων ανόργανων πηλών στο εσωτερικό τους. Νανοςύνθετα πολυμερή με νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω βελτιωμένων θερμομηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων (αύξηση μέτρου ελαστικότητας και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας) βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική καθώς και στην ηλεκτροστατική προστασία συσκευών. Στην ίδια κατηγορία βρίσκονται και τα μεταλλικά κράματα με ενίσχυση κεραμικών ινών σε πιθανές κατασκευαστικές εφαρμογές λόγω υψηλής θερμικής αντοχής και σκληρότητας και χαμηλής πυκνότητας. Επίσης τα λεπτά υμένια ημιαγωγών, διηλεκτρικών και μεταλλικών υλικών βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία των μικροηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MicroElectroMechanical Systems, MEMS) και της τεχνολογίας ηλεκτρονικών υπολογιστών και έχουν οδηγήσει στην τρομακτική σμίκρυνση των ηλεκτρονικών συσκευών, την μεγαλύτερη ταχύτητα και την χαμηλή τους ενεργειακή κατανάλωση, ενώ άλλα, όπως τα δισδιάστατα υλικά (γραφένιο), μελετώνται ως εναλλακτικά υλικά σε τρανζίστορ.
- Αισθητήρες:** Η αξιοποίηση των φαινομένων κλίμακας των νανοϋλικών, τα οποία μπορούν να κατασκευαστούν σε μέγεθος συγκρίσιμο με αυτό κάποιων ουσιών που θέλουμε να ανιχνεύσουμε (π.χ. πρόσδεση αλυσίδων DNA), έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστήμης στην αξιοποίηση των νανοϋλικών ως ενεργών μέσων αίσθησης και ανίχνευσης. Για παράδειγμα τα λεπτά υμένια νανοσωματιδίων, όπως

είναι τα πιεζοηλεκτρικά (ZnO) και τα μεταλλικά νανοσωματίδια (κυρίως χρυσός και πλατίνα), ερευνώνται συστηματικά στη ανάπτυξη αισθητήρων παραμόρφωσης και αφής, όπως και στους μορφομετατροπείς (transducers) με πολλές δυναμικές εφαρμογές. Ως αισθητήρες πίεσης προτείνονται και τα αγώγιμα πολυμερή με διάφορα εγκλείσματα, όπως CNTs και νανوسύρματα αργύρου. Εμπορικοί αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε μεταλλικά νανοσωματίδια ήδη κυκλοφορούν από την εταιρεία Nanolike. Η ολοκλήρωση των αισθητήρων σε υποστρώματα που θα φοριούνται στο ανθρώπινο σώμα (wearable electronics) με την ταυτόχρονη μέτρηση διαφόρων παραμέτρων του περιβάλλοντος και του ανθρώπινου σώματος. Επιπρόσθετα νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες αερίων. Άλλες εφαρμογές είναι οι αισθητήρες τοξικών ουσιών (π.χ. βαρέα μέταλλα) και βιοχημικών παραγόντων.

- **Περιβάλλον/Ενέργεια:** Τα νανοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά, είτε ως ενεργά υλικά (π.χ. συνδυασμός ανόργανων/οργανικών υλικών) είτε ως αντανάκλαστικές επιστρώσεις και υλικά παθητικοποίησης όπως είναι τα λεπτά υμένα νιτριδίου του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) και οξειδίου του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Μια άλλη εφαρμογή τους είναι στις κυψέλες καυσίμων και την αποθήκευση υδρογόνου για παραγωγή ενέργειας. Η παρασκευή νανοϋλικών, όπως πορώδη ανόργανα και οργανικά υλικά και νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων (παλλάδιο, πλατίνα) έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της καταλυτικής τεχνολογίας, όπου απαιτείται η διατήρηση της καταλυτικής ιδιότητας του υλικού σε ακραίες συνθήκες, η υψηλή θερμική αντοχή και η υψηλή απόδοση, καθώς και η επιλεκτικότητα του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, το νανοδομημένο οξείδιο του τιτανίου, πέρα από τις υπόλοιπες εφαρμογές του, μελετάται ως φωτοκαταλύτης αέριων ρύπων που θα έχει εφαρμογή σε «αυτοκαθαριζόμενες» επιφάνειες.

### 1.3 Τεχνικές κατασκευής νανοϋλικών

Μια κατηγοριοποίηση των μεθόδων παρασκευής τις διακρίνει σε τεχνικές κατασκευής «από την κορυφή προς τα κάτω» (top-down) και «από κάτω προς την κορυφή» (bottom-up). Παρακάτω παρουσιάζονται σύντομα κάποιες από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής.

#### Τεχνική σύνθεσης λύματος-πηκτής (sol-gel)

Η τεχνική sol-gel είναι μια bottom-up τεχνική κατά την οποία δημιουργείται το νανοϋλικό μέσω χημικής σύνθεσης από την υγρή φάση μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης μεταλλικών αλκο-οξειδίων (alkoxides) που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις. Οι πρόδρομες ουσίες βρίσκονται σε κατάσταση διαλύματος και από την ανάμιξη τους σε ατομικό επίπεδο μέσω χημικών αντιδράσεων παράγεται το κολλοειδές αιώρημα (λύμα, sol) και στη συνέχεια το προϊόν μετασχηματίζεται σε μορφή πηκτής (ή γέλης, gel). Με την μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν πληθώρα υλικών, όπως ανόργανα ή οργανικά νανοσύνθετα υλικά,

μεταλλικά ή ανόργανα νανοσωματίδια και μεγάλη ποικιλία πολυμερών με διάφορες γεωμετρίες. Επιπλέον είναι μια δεδομένη εμπορική τεχνική κατασκευής μεταλλικών νανοσωματιδίων διαφόρων μεγεθών και υλικών (Ag, Pt, Au) για πληθώρα εφαρμογών, όπως στην βιοϊατρική, την κατάλυση και την τεχνολογία αισθητήρων. Στην περίπτωση όπου τα νανοσωματίδια βρίσκονται μέσα σε διάλυμα, οι επιφάνειά τους τροποποιείται με κατάλληλα μόρια που παρεμποδίζουν την μεταξύ τους συσσωμάτωση. Τα στάδια της μεθόδου συνοψίζονται στα εξής παρακάτω<sup>7</sup>.

- i. Σύνθεση λύματος από υδρόλυση και μερική συμπίκνωση των αλκο-οξειδίων.
- ii. Σχηματισμός της γέλης (gel) με την δημιουργία δεσμών μετάλλου-οξυγόνου και μετάλλου-υδροξυλίου.
- iii. Ολοκλήρωση συμπίκνωσης με απομάκρυνση διαλύτη και τον σχηματισμό δικτύου γέλης.
- iv. Ξήρανση της γέλης και σχηματισμός πυκνής γέλης (xerogel ή aerogel) μέσω της κατάρρευσης του πορώδους δικτύου.
- v. Προαιρετική απομάκρυνση επιφανειακών υδροξυλο-ομάδων μέσω θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 800 °C).

Πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες παρασκευής, η ευκολία μορφοποίησης των διαλυμάτων, η ποικιλία σύνθεσης υλικών, καθώς και ο καλός έλεγχος της μορφολογίας και τους σχήματος των παραγόμενων σωματιδίων.

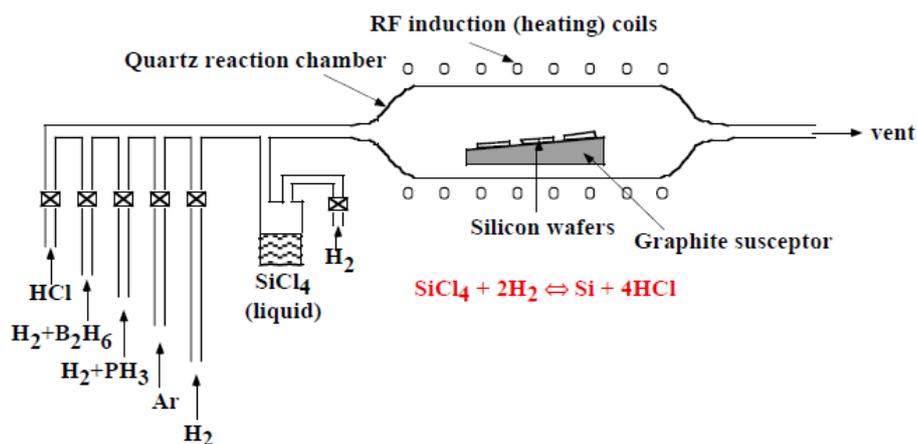
### **Χημική Εναπόθεση Ατμών**

Η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapour deposition, CVD) είναι μια bottom-up τεχνική εναπόθεσης λεπτών υμενίων (thin film deposition) που χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μικροηλεκτρονική τεχνολογία. Κατά την εναπόθεση, αέρια εισάγονται σε ένα θάλαμο εναπόθεσης και αντιδρούν πάνω από ένα υπόστρωμα, στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζεται το επιθυμητό υλικό (Σχήμα 1.2). Τα αέρια αυτά μεταφέρουν τις πρόδρομες ουσίες, δηλαδή τις χημικές ενώσεις από τις αντιδράσεις των οποίων θα σχηματιστεί το καινούργιο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, είτε υπάρχει ένα αέριο το οποίο αποδομείται λόγω θέρμανσης και τα συστατικά του δημιουργούν στην επιφάνεια του υποστρώματος το υλικό, είτε πολλαπλά αέρια τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους ώστε να παραχθεί το τελικό υλικό. Οι πρόδρομες ενώσεις βρίσκονται σε υγρή, αέρια είτε στερεά μορφή αποθηκευμένες σε δοχεία (containers) έξω από τον θάλαμο και συμπαρασύρονται από την ροή ενός φέροντος αερίου (carrier gas) που μπορεί να είναι υδρογόνο ή αργό ή άζωτο υψηλής καθαρότητας. Συνήθως ο θάλαμος και το υπόστρωμα βρίσκονται υπό υψηλή θερμοκρασία, ώστε να ευνοείται η κινητική των χημικών αντιδράσεων. Οι θερμοκρασίες εναπόθεσης μπορούν να φτάσουν σε τιμές της τάξης των 1000 °C. Η τεχνική αυτή έχει διάφορες παραλλαγές, παρόλα αυτά τα στάδια της εναπόθεσης σε όλες μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- i. Τα αντιδρώντα αέρια μεταφέρονται μέσω ενός θερμού ρεύματος αερίου στον θάλαμο εναπόθεσης.

- ii. Κατά την διέλευση πάνω από το υπόστρωμα, ατμοί των αντιδρώντων λόγω διάχυσης μεταφέρονται από το στρώμα της κύρια ροής, δια μέσω ενός συνοριακού στρώματος (boundary layer) όπου δημιουργείται μια βαθμίδα ροής κάθετα στο υπόστρωμα, πάνω στο υπόστρωμα και τα μόρια τους προσροφούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- iii. Λαμβάνουν χώρα διάφορες επιφανειακές χημικές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων μορίων ή και διασπάσεις των μορίων που σχηματίζουν το υλικό.
- iv. Τα υποπροϊόντα (byproducts) των αντιδράσεων αποκολλούνται από την επιφάνεια και ταξιδεύουν μέσω διάχυσης στο στρώμα της κύριας ροής του αερίου.
- v. Απομάκρυνση των υποπροϊόντων μέσω του φέροντος αερίου.

Η εναπόθεση γίνεται σε ατμοσφαιρική ή χαμηλότερη πίεση, εάν και η τεχνική της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (APCVD) δεν χρησιμοποιείται τόσο πολύ σήμερα. Οι παραλλαγές της τεχνικής περιλαμβάνουν επίσης την χαμηλής πίεσης χημική εναπόθεση ατμών (Low-pressure CVD), την χημική εναπόθεση πλάσματος (Plasma-enhanced, PCVD) και την χημική εναπόθεση πλάσματος υψηλής πυκνότητας (HDPCVD). Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης υπάρχει η δυνατότητα και για εμφύτευση ατόμων διαφορετικών στοιχείων στο προς σχηματισμό λεπτό υμένιο. Τα υλικά της εμφύτευσης σε αέρια μορφή αναμιγνύονται με τις υπόλοιπες πρόδρομες ενώσεις.



**Σχήμα 1.2:** Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης χημικής εναπόθεσης ατμών για την σύνθεση υμενίων πυριτίου.<sup>vii</sup>

Στην περίπτωση της LPCVD, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε πιέσεις μεταξύ 0.25 έως 2 Torr και θερμοκρασίες μεταξύ 300-900 °C. Η χαμηλότερη πίεση έχει ως αποτέλεσμα την χαμηλότερη κατανάλωση αερίων και την γρηγορότερη διάχυση των αντιδρώντων προς το υπόστρωμα. Επίσης το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η δυνατότητα πυκνότερης διάταξης των υποστρωμάτων (π.χ. δισκία πυριτίου) και άρα η μεγαλύτερη επεξεργασία wafer ανά εναπόθεση. Στην περίπτωση της PECVD, γίνεται η χρήση αερίου πλάσματος ώστε να δοθεί ένα μέρος της απαιτούμενης ενέργειας, από την υψηλή κινητική ενέργεια των

ηλεκτρονίων και των ιόντων του πλάσματος, οδηγώντας στην εξοικονόμηση θερμικής ενέργειας από τα θερμαντικά στοιχεία του θαλάμου. Αυτή η τεχνική βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις που τα υποστρώματα δεν αντέχουν υψηλές θερμοκρασίες και απαιτείται να βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας είναι έως 200-350 °C, αν και η τεχνική αυτή επιτρέπει να γίνονται εναποθέσεις ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Πιο αναλυτικά, μέσα στον θάλαμο της εναπόθεσης υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο ανόδου και το υπόστρωμα βρίσκεται γειωμένο στην κάθοδο, κάτω από την οποία μπορεί να μεταφερθεί θερμότητα στο υπόστρωμα μέσω θερμαντικών στοιχείων. Εφαρμόζοντας υψηλή τάση στην άνοδο, με συχνότητα συνήθως 13.56 MHz, το αέριο που εισέρχεται στον θάλαμο σε πιέσεις 50 mTorr-5 Torr και μεταφέρει τα αντιδρώντα ιονίζεται, δημιουργώντας ελεύθερα ηλεκτρόνια και ιόντα. Τα υψηλής κινητικής ενέργειας ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια των αντιδρώντων ιονίζοντας τα ή διασπώντας τα σε άλλες ενώσεις, σχηματίζοντας ένα πολύπλοκο δίκτυο αλληλεπιδράσεων και αντιδράσεων. Με αυτό τον τρόπο τα προϊόντα αυτών των αλληλεπιδράσεων αντιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματίζουν το επιθυμητό υλικό.

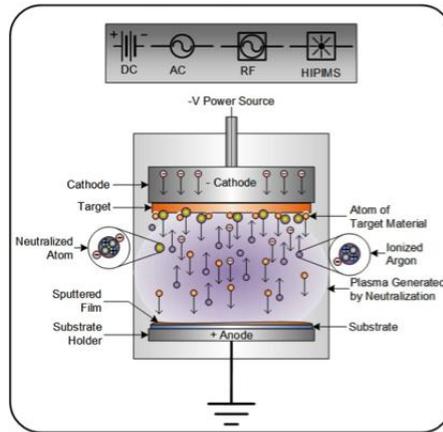
Στην περίπτωση αυτή υπάρχει καλύτερος έλεγχος των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων (στοιχειομετρία, πυκνότητα), όμως δεν είναι δυνατή η ομοιόμορφη επικάλυψη πολύ μικρών δομών με υψηλό γεωμετρικό λόγο (π.χ. ύψος προς πλάτος). Τέλος, στην HDPCVD η εφαρμογή πλάσματος συνοδεύεται από ιοντοβολή εναλλασσόμενου πεδίου στο υπόστρωμα, το οποίο βομβαρδίζεται από ιόντα του πλάσματος έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία πιο πυκνών υλικών με λιγότερα κενά στο εσωτερικό τους. Η χημική εναπόθεση ατμών χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων στην κατασκευή επιταξιακού πυριτίου, διοξειδίου του πυριτίου, νιτριδίου του πυριτίου, αλλά και δισδιάστατων ανόργανων και οργανικών υλικών (γραφένιο, MoS<sub>2</sub>). Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτή συγκαταλέγονται η κατασκευή υμενίων με καλή ομοιομορφία και χαμηλό πορώδες.

### **Ιοντοβολή**

Η εναπόθεση μέσω ιοντοβολής (sputtering deposition) είναι μια bottom-up μέθοδος κατασκευής μεταλλικών και διηλεκτρικών λεπτών υμενίων καθώς και νανοσωματιδίων όπως θα δούμε αναλυτικότερα σε παρακάτω κεφάλαιο και χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μικροηλεκτρονική και στην κατασκευή φωτοβολταϊκών. Ως ιοντοβολή ορίζεται ο βομβαρδισμός μιας επιφάνειας με ιόντα υψηλής ενέργειας με αποτέλεσμα την επακόλουθη αποκόλληση ατόμων του υλικού της επιφάνειας (στόχος), την πολλαπλή ελαστική σκέδαση των ιόντων μέσα στο υλικό, τις ανελαστικές συγκρούσεις των ιόντων με την παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων και την εκπομπή φωτονίων ακτίνων-X και άλλων συχνοτήτων λόγω διέγερσης και αποδιέγερσης εσωτερικών στιβάδων των ατόμων του στόχου. Η ιοντοβολή χρησιμοποιείται ως μέθοδος εγχάραξης υλικών και καθαρισμού επιφανειών, λόγω της απομάκρυνσης επιφανειακών στρωμάτων με διάφορες προσμίξεις, αλλά όπως αναφέραμε παραπάνω και ως μέθοδος εναπόθεσης.

DC Sputtering: Η τεχνική αυτή, που μπορεί να αποδοθεί ως ιοντοβολή συνεχούς ρεύματος, λαμβάνει χώρα σε έναν θάλαμο με πολύ χαμηλή πίεση ( $1.3 \cdot 10^{-3}$ - $130 \cdot 10^{-3}$  mbar), όπου το υλικό το οποίο θέλουμε να εναποθέσουμε (στόχος) βρίσκεται πολωμένο υπό μια συνεχή αρνητική τάση μερικών εκατοντάδων έως λίγων χιλιάδων βολτ και το υπόστρωμα βρίσκεται γειωμένο στο ηλεκτρόδιο της ανόδου μαζί με τα τοιχώματα του θαλάμου (Σχήμα 1.3). Στο εσωτερικό του θαλάμου παρέχεται αδρανές αέριο, το οποίο με την εφαρμογή της αρνητικής τάσης μετασχηματίζεται σε πλάσμα, με ένα μέρος των ατόμων του να είναι θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια σε θεωρητικά ίσους πληθυσμούς, ενώ τα υπόλοιπα είναι ουδέτερα άτομα του αερίου. Τα ιόντα κατευθύνονται προς τον αρνητικά πολωμένο στόχο, προσκρούουν στην επιφάνεια του και η ενέργεια που μεταφέρουν σπάει τους δεσμούς των ατόμων του στόχου και τα αποκολλάει από την επιφάνεια. Η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ατόμου είναι της τάξης των 10-20 eV. Στην συνέχεια οι ατμοί των ατόμων του στόχου ταξιδεύουν προς το υπόστρωμα και επικάθονται στην επιφάνεια του σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο.

Επίσης τα άτομα του στόχου μπορεί να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια και να ακινητοποιηθούν σε άλλο σημείο του υποστρώματος ή ακόμα στο υπόστρωμα να επικαθίσουν άτομα του αδρανούς αερίου που χάνουν το φορτίο τους λόγω συγκρούσεων, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία προσμίξεων στο υλικό. Σε αυτή την περίπτωση, στο εσωτερικό του πλάσματος υπάρχει μια περιοχή κοντά στον στόχο όπου υπάρχει μεγάλη πτώση τάσης σε σχέση με το θετικό δυναμικό του πλάσματος και μια άλλη περιοχή κοντά στο υπόστρωμα που υπάρχει μικρότερη, κατά τα άλλα, διαφορά δυναμικού σε σχέση με το θετικό δυναμικό του πλάσματος. Συνεπώς, κοντά στον στόχο, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται από τις συγκρούσεις των ιόντων λόγω της διαφοράς δυναμικού απομακρύνονται από το στόχο και ιονίζουν εκ νέου άτομα του αερίου διατηρώντας έτσι το πλάσμα. Επίσης η διαφορά δυναμικού εμποδίζει τα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν προς τα τοιχώματα και το υπόστρωμα και να χάσουν γρήγορα την ενέργεια τους. Κατά το DC sputtering ο στόχος πρέπει να είναι αγώγιμος, συνεπώς μπορούν να εναποτεθούν μονάχα μέταλλα. Η εφαρμογή συνεχούς τάσης στην περίπτωση των μονωτικών υλικών, όπως είναι τα οξειδία μετάλλου, θα είχε ως αποτέλεσμα την συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια του μονωτή λόγω της πρόσκρουσης των ιόντων αργού που θα εμποδίζουν τα επόμενα ιόντα να φτάσουν στην επιφάνεια, την μείωση της τάσης που εφαρμόζεται στον στόχο και τελικά το σβήσιμο του πλάσματος.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης ιοντοβολής.<sup>viii</sup>

**RF sputtering:** Για την αποφυγή του παραπάνω προβλήματος ο μονωτικός στόχος πολώνεται με μια εναλλασσόμενη τάση με ραδιοκυματική συχνότητα (εκ σου και ο όρος RF) συνήθως 13.56 MHz. Κατά την διάρκεια μιας περιόδου υπάρχει συνεχής βομβαρδισμός της επιφάνειας του στόχου από ιόντα καθώς αυτά είναι πιο δυσκίνητα στην απόκριση τους στο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ενώ τα ηλεκτρόνια ακολουθούν τις εναλλαγές του πεδίου. Στην περίπτωση αυτή η συσσώρευση θετικού φορτίου στην επιφάνεια του στόχου εξουδετερώνεται από την πρόσκρουση ηλεκτρονίων στο δεύτερο μισό της περιόδου της εναλλασσόμενης τάσης. Αυτό επιτρέπει την ανεμπόδιστη πρόσκρουση των θετικών ιόντων στην επιφάνεια του μονωτή και την διατήρηση του πλάσματος στον θάλαμο.

Το ηλεκτρόδιο του στόχου και η άνοδος, λόγω της ταλάντωσης του φορτίου των ηλεκτρονίων, αναπτύσσουν ένα συνεχές δυναμικό αρνητικότερο σε σχέση με το δυναμικό του πλάσματος, με αποτέλεσμα τα βραδύτερα ιόντα αργού κατά την ταλάντωση του πεδίου, να «αισθάνονται» ένα μέσο συνεχές πεδίο και να βομβαρδίζουν το στόχο. Ταυτόχρονα όμως βομβαρδίζεται και το ηλεκτρόδιο της ανόδου, όμως ο λόγος των δυναμικών ανόδου και καθόδου εξαρτάται από τον λόγο εμβαδών επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Καθώς το εμβαδό της ανόδου είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του στόχου (η άνοδος είναι γειωμένη μαζί με τα τοιχώματα του θαλάμου), η πτώση τάσης στον στόχο θα είναι πολύ μεγαλύτερη, επομένως η ιοντοβολή να είναι πολύ εντονότερη στην επιφάνεια του στόχου. Με το RF sputtering, ο ιονισμός των ατόμων του αερίου λόγω της ενέργειας του εναλλασσόμενου πεδίου γίνεται αποτελεσματικότερος επιτρέποντας την λειτουργία σε χαμηλότερες πιέσεις. Με την συγκεκριμένη τεχνική εναποτίθενται λεπτά υμένα μετάλλων, ημιαγωγίμων και μονωτικών υλικών, όπως οξειδία και νιτρίδια μετάλλων.

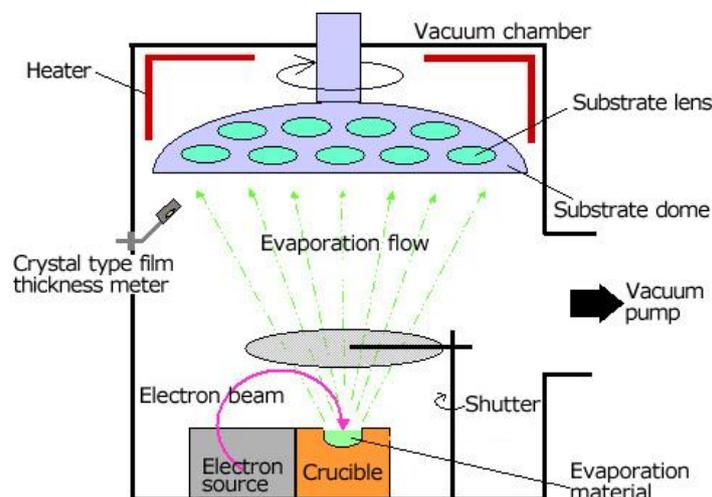
Στα συμβατικά συστήματα DC και RF sputtering, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια λόγω ανελαστικών συγκρούσεων με τα άτομα του αερίου και διαφυγής προς την άνοδο, συμμετέχουν σε μικρό ποσοστό στον ιονισμό του αδρανούς αερίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον μικρό ρυθμό ιοντοβολής και συνεπώς την αύξηση του χρόνου της εναπόθεσης. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε η τεχνική εφαρμογής μαγνητικού πεδίου γύρω από τον στόχο για την διατήρηση των ηλεκτρονίων σε μικρή απόσταση από αυτόν και την

αύξηση του ποσοστού αυτών που συμμετέχουν στον ιονισμό. Η τεχνική αυτή ονομάζεται magnetron sputtering και υλοποιείται με την τοποθέτηση ισχυρών μαγνητών πίσω από τον στόχο, οι οποίοι δημιουργούν μαγνητικό πεδίο με τις δυναμικές γραμμές κάθετα στο ηλεκτρικό πεδίο. Το μαγνητικό πεδίο σε συνδυασμό με το ηλεκτρικό ασκούν δύναμη Lorentz στα ηλεκτρόνια, αναγκάζοντας τα να εκτελούν σπειροειδείς τροχιές γύρω από τον στόχο και να παραμένουν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο πλάσμα, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερο ποσοστό ιονισμού.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης σε σχέση με την συμβατική τεχνική και την χρήση χαμηλότερης πίεσης αδρανούς αερίου. Επιπρόσθετα στην τεχνική sputtering δίνεται η δυνατότητα ταυτόχρονης εναπόθεσης περισσότερων υλικών (co-sputtering) για την δημιουργία κραμάτων. Ο ρυθμός ιοντοβολής και άρα ο ρυθμός εναπόθεσης δεν εξαρτάται τόσο από το υλικό του στόχου, αλλά από την ενέργεια των προσπιπτόντων ιόντων και κατ' επέκταση από την διαφορά δυναμικού του στόχου σε σχέση με το πλάσμα. Η εναπόθεση είναι πιο ελεγχόμενη και οδηγεί σε καλύτερης ομοιομορφίας υμένια απ' ό,τι η εναπόθεση μέσω εξάχνωσης, καθώς η εκπομπή ατόμων του στόχου γίνεται από όλη την επιφάνεια του στόχου και σε μεγάλο εύρος γωνιών πρόσπτωσης στο υποστρώμα. Σαν τεχνική είναι επίσης ευέλικτη, καθώς μπορεί να εναποτεθεί μια ευρεία πληθώρα υλικών. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη αερίου στον χώρο της εναπόθεσης έχει αποτέλεσμα τον πιθανό σχηματισμό προσμίξεων καθώς αναπτύσσεται το υμένιο και καταπόνηση του υποστρώματος λόγω πρόσκρουσης των φορτισμένων σωματιδίων.

### **Εξάχνωση**

Η εξάχνωση υλικών σε κενό είναι μια άλλη διαδεδομένη τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών (επίσης bottom-up), για την δημιουργία λεπτών υμενίων πάνω σε υποστρώματα. Το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε τοποθετείται σε ένα δοχείο (crucible) υψηλής θερμικής αντοχής σε θάλαμο κενού ( $<10^{-5}$  mbar) και θερμαίνεται, είτε μέσω θερμαντικού στοιχείου (θερμική εξάχνωση), είτε μέσω πρόσκρουσης δέσμης ηλεκτρονίων στο δοχείο (εξάχνωση από δέσμη ηλεκτρονίων). Η υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται εξαχνώνει το υλικό, οι ατμοί ατόμων του ταξιδεύουν σχηματίζοντας ένα κώνο υλικού, συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματίζουν ένα υμένιο. Καθώς η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλή πίεση και απουσία οποιουδήποτε άλλου αερίου, η τροχιά των ατόμων είναι λιγότερο τυχαία και οι γωνίες πρόσπτωσης έχουν μικρότερη διασπορά. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση μια διάταξης εξάχνωσης μέσω δέσμης ηλεκτρονίων.<sup>ix</sup>

Στην περίπτωση της θερμικής εξάχνωσης (thermal evaporation), που αναπτύχθηκε πρώτα και που χρησιμοποιείται για την κατασκευή αλουμινίου μεταξύ άλλων, το δοχείο το οποίο αποτελείται από ένα πυρίμαχο κεραμικό (πχ αλουμίνα  $Al_2O_3$ , ζirkονία  $ZrO_2$ ) ή δύστηκτο μέταλλο (π.χ. μολυβδαίνιο Mo) θερμαίνεται είτε μέσω μιας αντίστασης στην περίπτωση του κεραμικού, είτε εφαρμόζοντας υψηλή τάση (5-100V) στο δοχείο στην περίπτωση του μετάλλου. Υλικά με υψηλή θερμική αγωγιμότητα, όπως ο άργυρος και ο χρυσός εναποτίθενται ευκολότερα σε σχέση με την εξάχνωση από δέσμη ηλεκτρονίων.

Στην περίπτωση της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation), ηλεκτρόνια που παράγονται θερμιοικά από ένα νήμα (filament) βολφραμίου (W) που διαρρέεται από μικρό ρεύμα, σχηματίζουν δέσμη που κατευθύνεται και προσκρούει στο δοχείο του στόχου, όταν αυτό πολώνεται σε υψηλό δυναμικό (της τάξης των kV). Η κινητική ενέργεια που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια κατά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του δοχείου θερμαίνει τοπικά το υλικό του στόχου. Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το δοχείο του στόχου ψύχεται. Η ισχύς στα άκρα του νήματος W και το εφαρμοζόμενο υψηλό δυναμικό είναι αυτές που ελέγχουν τον ρυθμό εναπόθεσης. Η στοχευμένη θέρμανση της δέσμης ηλεκτρονίων επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών και συνεπώς την εναπόθεση πιο δυστήκτων μετάλλων όπως το βολφράμιο. Επίσης, η συνεχής ψύξη του στόχου σε συνδυασμό με την τοπική θέρμανση μειώνει τους ατμούς από άλλα περιφερειακά υλικά, όπως είναι οι μεταλλικές αντιστάσεις. Αυτό εξασφαλίζει την δημιουργία υμενίων με λιγότερες προσμίξεις. Στα μειονεκτήματα της τεχνικής περιλαμβάνεται ο μικρότερος κώνος εκπομπής υλικού.

Οι απαιτούμενες θερμοκρασίες για την εξάχνωση διαφέρουν από υλικό σε υλικό, όμως οι μέγιστες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται τοπικά είναι της τάξης των λίγων χιλιάδων °C. Για παράδειγμα το αλουμίνιο Al απαιτεί θερμοκρασία περίπου 1100 °C ώστε να υγροποιηθεί και στη συνέχεια να εξατμιστεί. Αντίθετα το βολφράμιο εξατμίζεται απευθείας από την στερεά φάση στους 3000 °C. Επομένως οι ρυθμοί εναπόθεσης εξαρτώνται έντονα από το υλικό και συγκεκριμένα από την τάση ατμών τους (vapour pressure), σε αντίθεση με την

εναπόθεση με ιοντοβολή. Το μικρό εύρος γωνιών πρόσπτωσης και η μικρή επιφάνεια του στόχου από την οποία γίνεται η εξάτμιση (συνήθως λίγα  $\text{mm}^2$ ) επιφέρουν μικρότερη ομοιομορφία στο υμένιο σε σχέση με την ιοντοβολή. Επίσης με αυτήν την τεχνική κατασκευάζεται μικρότερη γκάμα υλικών. Το πλεονέκτημά της είναι μεταξύ άλλων η υψηλή καθαρότητα των υλικών, καθώς γίνεται υπό χαμηλή πίεση και το εναποτιθέμενο υλικό προέρχεται από ένα μικρό μέρος στην κορυφή του στόχου και δεν μολύνεται από το υλικό του δοχείου (στην περίπτωση της εξάχνωσης με ηλεκτρόνια). Η εξάχνωση χρησιμοποιείται ιδιαίτερος στην μικροηλεκτρονική για την κατασκευή μεταλλικών επαφών σε κυκλώματα, καθώς η φύση της τεχνικής επιτρέπει την επιλεκτική εναπόθεση υλικού σε δομές αποτυπωμένες στο υπόστρωμα μέσω λιθογραφίας.

## ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- i. <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>
- ii. <https://www.americanscientist.org/article/the-two-faces-of-nanotechnology>
- iii. 3) A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging, *Micron*, 38, 390-401, 2007
- iv. Π. Πίσσης, Νανοσύνθετα Υλικά, Σημειώσεις στα πλαίσια του μαθήματος «Οργανικά Νανοϋλικά», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- v. <https://www.nanolike.com/>
- vi. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, London, 1990.
- vii. J. D. Plummer, M. D. Deal, P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- viii. <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>
- ix. <https://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) Y. Shanshan, S. Puchakayala, Z. Yong, Nanomaterial-enabled wearable sensors for healthcare, *Advanced Healthcare Materials*, 7, 1700889, 2018
- 2) L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters*, 57, 1046-1049, 1990
- 3) L. M. Liz-Marzán, Nanometals: Formation and color, *Materials Today*, 7, 26-31, 2004
- 4) S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen, Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements, *Physical Review Letters*, 77, 99, 1996
- 5) E. Thostenson, C. Li, T. W. Chu, Nanocomposites in Context, *Composites Science and Technology*, 65, 491-516, 2005
- 6) W. Luther (ed.) *Industrial application of nanomaterials-chances and risks*, Future Technologies Division-VDI Technologiezentrum, Dusseldorf, 2004.
- 7) A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 3, 91, 2016.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

#### 2.1 Αισθητήρες

##### 2.1.1 Τι ονομάζουμε αισθητήρα

Αισθητήρα ονομάζουμε μια διάταξη που μετατρέπει ένα φυσικό ερέθισμα σε μετρήσιμο σήμα (συνήθως ηλεκτρικό) για την ανίχνευση ή μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους. Αυτό το ερέθισμα μπορεί να είναι μια φυσική ή χημική ποσότητα (measurand), όπως η πίεση ή η θερμοκρασία και αποτελεί το σήμα εισόδου (input). Αντίστοιχα, το τελικό σήμα που αξιοποιείται για την μέτρηση αρχικού σήματος, ονομάζεται σήμα εξόδου (output). Το σήμα εξόδου κάποιες φορές χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία για την αξιοποίηση της πληροφορίας που μεταφέρει. Κάποιες ταξινομήσεις αισθητήρων γίνονται με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- i. Ανάλογα με την φυσική ποσότητα που μετρούν
- ii. Ανάλογα με την φυσική αρχή λειτουργίας τους
- iii. Ανάλογα με την μορφή ενέργειας του σήματος εισόδου (θερμική, χημική, μηχανική)

Η λειτουργία ενός αισθητήρα διέπεται από κάποια χαρακτηριστικά που αξιολογούν την απόδοση του και κάποια από αυτά συνοδεύουν έναν αισθητήρα που γίνεται προϊόν. Κάποια από αυτά είναι τα παρακάτω:

- 1) Ευαισθησία (sensitivity): Έστω  $y(t)$  το χρονοεξαρτώμενο σήμα εξόδου και  $x(t)$  το χρονοεξαρτώμενο σήμα εισόδου. Η μεταβολή του σήματος εξόδου ως προς τη μεταβολή σήματος εισόδου  $S = \frac{\Delta y}{\Delta x}$  ονομάζεται ευαισθησία. Στην περίπτωση γραμμικής σχέσης  $y(t)=F(x(t))$  η ευαισθησία είναι σταθερή και χαρακτηρίζει τον αισθητήρα σε όλο το εύρος σημάτων εισόδου του αισθητήρα, ενώ στην περίπτωση μη γραμμικής σχέσης, η ευαισθησία είναι η τοπική κλίση  $\frac{\partial y}{\partial x}$  της συνάρτησης  $F(x(t))$ .
- 2) Διακριτική ικανότητα (resolution): Είναι η ελάχιστη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους που μπορεί να δημιουργήσει ένα μετρήσιμο σήμα εξόδου το οποίο μπορεί να διακρίνει η αισθητήρια διάταξη.
- 3) Ακρίβεια (accuracy): Εκφράζει το πόσο κοντά στην πραγματική τιμή είναι το σήμα του αισθητήρα και στην ουσία καθορίζει και το μέγιστο σφάλμα του. Το σφάλμα εκφράζεται ως προς την πραγματική τιμή σήματος εξόδου σε ποσοστό %.

- 4) Κέρδος (gain): Δίδεται από τον λόγο της απόλυτης τιμής του σήματος εξόδου ως προς την τιμή του σήματος εισόδου  $\frac{|y(t)|}{x(t)}$ . Στην περίπτωση της γραμμικής σχέσης εξόδου/εισόδου το κέρδος είναι ίδιο με την ευαισθησία.
- 5) Χρόνος απόκρισης (response time): Είναι ο χρόνος ο οποίος απαιτείται ώστε ο αισθητήρας να πλησιάσει στο 63% της τιμής του σήματος εξόδου για το οποίο σταθεροποιείται και εκφράζει το πόσο γρήγορα αντιδρά και σταθεροποιείται ο αισθητήρας στο φυσικό ερέθισμα. Αντίστοιχα υπάρχει ο χρόνος  $t_{90}$  στον οποίο το σήμα εξόδου λαμβάνει το 90% της τελικής του τιμής.
- 6) Σταθερότητα (stability): Σχετίζεται με την ιδιότητα του αισθητήρα να αποκρίνεται με το ίδιο σήμα εξόδου όταν μετράει το ίδιο σήμα εισόδου σε βάθος χρόνου.
- 7) Υστέρηση (hysteresis): Σχετίζεται με την ιδιότητα του αισθητήρα να αποκρίνεται με διαφορετικό σήμα εξόδου ανάλογα με την μείωση ή αύξηση του μετρούμενου μεγέθους.

Όπως προκύπτει εύλογα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά, ένας αισθητήρας θα θέλαμε ιδανικά να έχει μεγάλη και σταθερή ευαισθησία, καλή διακριτική ικανότητα, μεγάλη ακρίβεια και άρα μικρό σφάλμα, μικρό χρόνο απόκρισης και μακροχρόνια σταθερότητα. Επίσης είναι σημαντικό να είναι αυτόνομος, δηλαδή να μην χρειάζεται εξωτερική τροφοδοσία ενέργειας. Τέτοιοι αισθητήρες ονομάζονται και παθητικοί. Στα πλεονεκτήματα ενός αισθητήρα, ειδικά για την περίπτωση της εμπορικής αξιοποίησης, συγκαταλέγονται το χαμηλό κόστος παραγωγής και αγοράς και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Η αγορά των αισθητήρων από την τελευταία δεκαετία του εικοστού αιώνα και ύστερα έχει αρχίσει μια ανοδική πορεία, καθώς διατάξεις αισθητήρων σήμερα ενσωματώνονται σε όλο περισσότερες καθημερινές εφαρμογές, από τα αυτοκίνητα έως τα κινητά τηλέφωνα (smart phones) και τις οικιακές ηλεκτρονικές συσκευές. Σύμφωνα με μια ετήσια έκθεση της IC Insights 2018 O-S-D Report η παγκόσμια αγορά αισθητήρων/ενεργοποιητών που βασίζονται σε MEMS θα φτάσει έως το 2022 τα 17.8 δις δολάρια.

Επιπρόσθετα σύμφωνα με μια έρευνα της Allied Market Research<sup>1</sup> έως το 2022 η αγορά των αισθητήρων στον τομέα της Υγείας αναμένεται να δείξει αυξημένη ζήτηση, ενώ ως σχετικά καινούργια πεδία εφαρμογών που θα λειτουργήσουν ως μοχλοί ώθησης της αγοράς, υποδεικνύονται το Διαδίκτυο των Πραγμάτων (Internet of Things, IoT) και τα φορητά ηλεκτρονικά που έχουν δυνατότητα εφαρμογής και στον τομέα της Υγείας και Βιοϊατρικής. Είναι χαρακτηριστικό δε ότι τα κινητά τηλέφωνα, ενσωματώνουν όλο και μεγαλύτερο αριθμό αισθητήρων (αισθητήρες εικόνας, θερμοκρασίας, γυροσκόπια) και αποτελούν πλέον εύφορο πεδίο εφαρμογών της βιομηχανίας αισθητήρων. Η αυξανόμενη ανάγκη για παρακολούθηση και διασύνδεση διαφόρων συσκευών στο IoT θα πολλαπλασιάσει την ζήτηση διατάξεων αισθητήρων τα επόμενα χρόνια.

### 2.1.2 Συμβατικοί αισθητήρες παραμόρφωσης

Η παραμόρφωση και κατ' επέκταση η μεταβολή στις διαστάσεις ενός αντικειμένου, μετρώνται από αισθητήρες αντίστασης οι οποίοι είναι βασισμένοι σε υπόστρωμα πυριτίου ή πολυμερικό υπόστρωμα. Το πυρίτιο, λόγω καλών μηχανικών ιδιοτήτων, προτάθηκε από πολύ νωρίς<sup>2</sup> ως υλικό στην ευρύτερη οικογένεια των μηχανικών αισθητήρων για την μέτρηση διαφόρων μεγεθών, όπως πίεση, δύναμη και επιτάχυνση, όπως θα δούμε παρακάτω. Κοινή αρχή λειτουργίας όλων των μηχανικών αισθητήρων είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού κατά την εφαρμογή μηχανικής τάσης (π.χ. κατά την κάμψη του υποστρώματος).

Σε έναν μεταλλικό αγωγό μήκους  $l$ , τετραγωνικής διατομής  $S$  και ειδικής αντίστασης  $\rho$  η αντίσταση δίδεται από την σχέση:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.1)$$

Αν υποθέσουμε ότι το αρχικό μήκος του αγωγού  $l_0$  μεταβληθεί κατά μια στοιχειώδη διαφορά  $\Delta l$ , η αρχική του αντίσταση  $R_0$  θα μεταβληθεί κατά

$$\partial R = \rho \frac{\partial l}{S} - \rho \frac{l \partial S}{S^2} + \partial \rho \frac{l}{S} \quad (2.2)$$

Η διαφορική στοιχειώδης μεταβολή, αγνοώντας την μεταβολή του  $\rho$ , ως προς την αρχική αντίσταση θα είναι:

$$\frac{\partial R}{R} = \frac{\partial l}{l} - \frac{\partial S}{S} \rightarrow \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta S}{S_0} \quad (2.3)$$

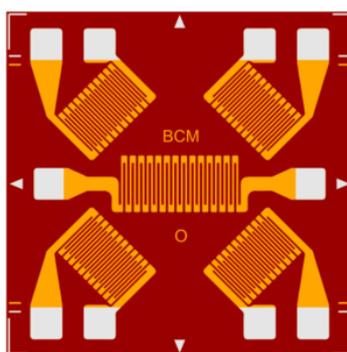
Εάν θεωρήσουμε ότι η διατομή μικραίνει με την ταυτόχρονη αύξηση του μήκους  $l$  λόγω φαινομένου Poisson, η τελική επιφάνεια διατομής θα είναι:

$$S = (1 - \nu \varepsilon)^2 S_0, \text{ όπου } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \text{ και } \nu \text{ ο συντελεστής Poisson του υλικού}$$

Η σχέση (2.3) γίνεται:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \varepsilon - (1 - \nu\varepsilon)^2 + 1 \xrightarrow{\nu^2\varepsilon^2 \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{R_0} \simeq (1 + 2\nu)\varepsilon \Rightarrow \frac{\Delta R}{R_0} \simeq g\varepsilon \quad (2.4)$$

Όπου  $g$  είναι μια σταθερά που εκφράζει την ευαισθησία και ονομάζεται παράγοντας ευαισθησίας (gauge factor). Σε αυτό το απλουστευμένο παράδειγμα η μεταβολή της αντίστασης, που αντιπροσωπεύει το σήμα εξόδου, είναι ευθέως ανάλογη με την παραμόρφωση  $\varepsilon$  του αισθητήρα, που αντιπροσωπεύει το σήμα εισόδου. Αυτή είναι και η αρχή λειτουργίας των πρώτων εμπορικών αισθητήρων μετάλλου που χρησιμοποιούνται. Συνήθως, ένα λεπτό στρώμα κράματος μετάλλου (π.χ. χαλκός-νικέλιο, νικέλιο-χρώμιο) σε σχήμα μαιάνδρου, που έχει κατασκευαστεί πάνω σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα (Σχήμα 2.1) αποτελεί την αισθητήρια διάταξη, της οποίας η μεταβολή της αντίστασης της μεταφράζεται σε μια τιμή παραμόρφωσης. Ο παράγοντας ευαισθησίας  $g$  ενός τέτοιου αισθητήρα είναι περίπου 2 έως 4 και η αντίσταση του κυμαίνεται σε μερικά εκατοντάδες  $\Omega$ . Η παραμόρφωση μετριέται σε microstrains,  $\mu\varepsilon$  ( $10^{-6}$  cm/cm). Τα εύκαμπτα υποστρώματα χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση παραμορφώσεων από 0.001% έως 4% (40000 $\mu\varepsilon$ ). Ένα παράδειγμα εφαρμογής είναι η μέτρηση τάσεων πάνω σε επιφάνεια χάλυβα. Μια διάταξη αισθητήρων υμενίου μετάλλου (metal foil strain gauge) μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερους από έναν αισθητήρες τοποθετημένους σε διάφορες διευθύνσεις.



**Σχήμα 2.1:** Διάταξη αισθητήρων παραμόρφωσης μετάλλου της εταιρίας BCM SENSOR (Βέλγιο).

Μια άλλη κατηγορία εμπορικών αισθητήρων παραμόρφωσης είναι οι ημιαγωγάιμοι. Σε έναν ημιαγωγό με συγκεκριμένη πυκνότητα προσμίξεων  $N$ , η επιβολή παραμόρφωσης έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του ρεύματος των φορέων αγωγιμότητας. Το πυρίτιο και δευτερευόντως το γερμάνιο, λόγω της υπάρχουσας συμβατικής τεχνολογίας πυριτίου και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε μικρομηχανικές διατάξεις αισθητήρων. Ιδιαίτερα το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο δεν εμφανίζει υστέρηση κατά την παραμόρφωση μέχρι 3000  $\mu\varepsilon$  και έχει γραμμική σχέση τάσης-παραμόρφωσης. Η μεταβολή της ειδικής αντίστασης του ημιαγωγού δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \Pi_{ij}\varepsilon_{ij}E \quad (2.5)$$

Όπου  $\Pi_{ij}$  ο τανυστής του συντελεστή πιεζοαντίστασης,  $\varepsilon_{ij}$  ο τανυστής της παραμόρφωσης και  $E$  το μέτρο ελαστικότητας Young του υλικού. Ο συντελεστής πιεζοαντίστασης εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή. Στην περίπτωση του κρυσταλλικού πυριτίου, εάν ληφθεί υπόψη μόνο το ρεύμα φορέων στην διεύθυνση παράλληλα στον άξονα άσκησης της παραμόρφωσης, τότε από τις σχέσεις (2.2), (2.3) και (2.5) προκύπτει ότι:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = (1 + 2\nu + \Pi_L E)\varepsilon_L \quad (2.6)$$

$\Pi_L$  είναι ο συντελεστής πιεζοαντίστασης στην διεύθυνση παράλληλη με την παραμόρφωση  $\varepsilon_L$ . Μονοκρυσταλλικό, αλλά και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο με εμφύτευση δοτών (n-type) ή αποδεκτών (p-type) χρησιμοποιείται ως αισθητήρας παραμόρφωσης. Ο παράγοντας ευαισθησίας ενός τέτοιου αισθητήρα είναι ~150 και γι' αυτό οι αισθητήρες ημιαγωγών είναι σε θέση να ανιχνεύουν πολύ μικρότερες παραμορφώσεις, της τάξης των 0.001με, σε σχέση με τους αισθητήρες μετάλλου. Οι μέγιστες παραμορφώσεις που μπορούν να ανιχνεύουν είναι της τάξης των 3000με (0.3%) λόγω της ευθραυστότητας τους, τιμή που εξαρτάται από το πάχος, την ποιότητα του κρυστάλλου και το μέτρο ελαστικότητας. Οι αντιστάσεις τέτοιων αισθητήρων κυμαίνονται από περίπου 100 Ω έως 10 kΩ. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση προσμίξεων και η θερμοκρασία, μειώνεται η ευαισθησία του αισθητήρα μέχρι μια πυκνότητα προσμίξεων  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Για πυρίτιο με  $N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  η ευαισθησία είναι σταθερή, ανεξάρτητη της παραμόρφωσης και της θερμοκρασίας. Από την άλλη, σε αυξημένες συγκεντρώσεις προσμίξεων η ευαισθησία είναι χαμηλότερη και αυξάνεται η συνεισφορά του θερμικού συντελεστή αντίστασης.

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης ημιαγωγών είναι κατάλληλοι για μέτρηση πολύ μικρών παραμορφώσεων καθώς παράγουν χαμηλότερο λόγο σήματος προς θόρυβο, οδηγώντας έτσι σε καλύτερη διακριτική ικανότητα από ότι οι αισθητήρες μετάλλου. Ένα από τα μειονεκτήματα τους όμως είναι ότι είναι πιο ευαίσθητοι στην θερμοκρασία. Η μέτρηση του σήματος εξόδου των αισθητήρων παραμόρφωσης συνήθως γίνεται μέσω μια γέφυρας Wheatstone, όπου μια ή περισσότερες αντιστάσεις της γέφυρας αποτελούν το μεταλλικό φύλλο ή το ημιαγωγίμο έλασμα και με αυτό τον τρόπο διορθώνεται η συνεισφορά της θερμοκρασιακής μεταβολής στο μετρούμενο σήμα. Μικρομηχανικές δομές με πυρίτιο σε μορφές προβόλου, γέφυρας κτλ χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες επιτάχυνσης, πίεσης και δύναμης.<sup>3, 4</sup> Ένα παράδειγμα αισθητήρα δύναμης είναι ένας πρόβολος πυριτίου που παραμορφώνεται ανάλογα με την τραχύτητα μιας επιφάνειας και βρίσκει εφαρμογή στην μικροσκοπία ατομικής δύναμης<sup>5</sup>.



**Σχήμα 2.2:** Αισθητήρας μηχανικού φορτίου βασισμένος στην τεχνολογία SOI (Silicon on Insulator) από την εταιρεία Kulite (Η.Π.Α).

## 2.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια

### 2.2.1 Ιδιότητες και μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια είναι μονάδες ύλης αποτελούμενες από μερικές χιλιάδες άτομα (ανάλογα με το μέγεθος τους), τα οποία είτε απατώνται φυσικά, είτε κατασκευάζονται τεχνητά. Παραδείγματα φυσικής μορφής των νανοσωματιδίων είναι τα σωματίδια που περιέχονται στην ηφαιστειακή τέφρα και σωματίδια που παράγονται κατά την διάρκεια χημικών αντιδράσεων του νερού ή του ευρύτερου περιβάλλοντος (chemical weathering) με ορυκτά πετρώματα και τον συνεπακόλουθο σχηματισμό πηλών και άλλων ενώσεων. Κατά τα άλλα, νανοσωματίδια παράγονται και κατά την ανθρώπινη δραστηριότητα, όπως η καύση πετρελαίου και η εξόρυξη μεταλλευμάτων. Τα τεχνητά νανοσωματίδια (engineered nanoparticles) είναι ευρέως διαδεδομένα νανοϋλικά που λόγω των ξεχωριστών τους ιδιοτήτων, έχουν ποικίλες εφαρμογές σε διάφορους τομείς της επιστήμης, αλλά και στην καθημερινότητα, όπου συναντώνται σε εμπορικά βιομηχανικά προϊόντα.

Τα νανοσωματίδια, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου εμφανίζουν διαφορετικές οπτικές, ηλεκτρονικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες από τα μακροσκοπικά υλικά. Ένα χαρακτηριστικό τους για παράδειγμα, είναι η μεγάλη επιφάνεια επαφής τους που έχει ως αποτέλεσμα την χρήση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων ως ενισχυμένων καταλυτών και την χημική τροποποίηση της επιφάνειας τους για την ανίχνευση μορίων σε διατάξεις αισθητήρων. Η αγωγιμότητα σε μια δομή μεταλλικών νανοσωματιδίων, όπως είναι ένα δισδιάστατο πλέγμα ή ένα νανοσύρμα, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον, καθώς παρουσιάζονται κρίσιμα κβαντικά φαινόμενα αγωγιμότητας τα οποία δεν παρουσιάζονται σε ένα συνεχές υλικό. Παρακάτω περιγράφονται διάφορες προσεγγίσεις της κλασικής και κβαντικής θεωρίας με βάση και την πειραματική μελέτη της βιβλιογραφίας για την μεταφορά φορτίου σε τέτοιες δομές.

#### Κλασικό μοντέλο αγωγιμότητας

Στο κλασικό μοντέλο αγωγιμότητας, τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσα στο υλικό ως σωματίδια που σκεδάζονται από τις ταλαντώσεις πλέγματος του μετάλλου. Στην περίπτωση

των νανοσωματιδίων που έρχονται σε επαφή, σχηματίζοντας έναν συνεχή αγωγίμο δρόμο, τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται λόγω διαφορετικών κρυσταλλικών επιπέδων των νανοσωματιδίων. Όταν το μέγεθος των νανοσωματιδίων μειώνεται αρκετά, οι ελαστικές σκεδάσεις συνεισφέρουν εντονότερα στην αγωγιμότητα καθώς το μέσο ελεύθερο μονοπάτι μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων σε ένα μακροσκοπικό υλικό είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος του νανοσωματιδίου, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να διανύουν μια διαδρομή μικρότερη πριν σκεδαστούν στα όρια του νανοσωματιδίου ή του λεπτού υμενίου. Για την σκέδαση των ηλεκτρονίων σε λεπτά πολυκρυσταλλικά υμένα μετάλλων ή νανοςύρματα έχουν προταθεί δύο μοντέλα σκέδασης του φορτίου.<sup>6,7</sup> Σύμφωνα με το μοντέλο των Fuchs και Sondheimer,<sup>8,9</sup> οι οποίοι υπολόγισαν πειραματικά την ειδική αντίσταση λεπτών υμενίων Al και Sn, όταν το πάχος ενός μεταλλικού υμενίου γίνεται συγκρίσιμο με την μέση ελεύθερη διαδρομή  $l$  του μακροσκοπικού υλικού, τότε ένα ποσοστό των ηλεκτρονίων υπόκεινται σε σκέδαση διάχυσης (diffusive scattering) στο σύνορο του υμενίου. Επομένως η διέλευση του φορτίου γίνεται δυσκολότερη και η ειδική αντίσταση αυξάνεται. Αργότερα, οι Mayadas και Shatzkes<sup>10, 11</sup> πρότειναν το μοντέλο της “ιδανικής” σκέδασης (specular scattering) των ηλεκτρονίων στα όρια των κόκκων (grain boundaries) που υπάρχουν σε ένα πολυκρυσταλλικό υμένο. Οι δύο όροι για τις σκεδάσεις είναι δανεισμένοι από την οπτική. Ως εκ’ τούτου, καθώς μειώνεται το πάχος του υμενίου ή το πλάτος ενός νανοςύρματος ή συσσωματώματος νανοσωματιδίων, αυξάνονται οι διακριτοί κόκκοι που αποτελούν το υλικό και το μέσο μέγεθος τους μειώνεται, ενώ αυτό καθίσταται συγκρίσιμο ή μικρότερο από το  $l$  και επομένως η ειδική αντίσταση του υλικού αυξάνεται. Σύμφωνα με το μοντέλο των Mayadas και Shatzkes, η ειδική αντίσταση του υλικού θα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho = \frac{\rho_0}{3\left(\frac{1}{3} - \frac{a}{2} + a^2 + a^3 \ln\left(\frac{1}{a} + 1\right)\right)} \quad (2.7)$$

Όπου

$$\alpha = \frac{lR}{D_{50}(1-R)} \quad (2.8)$$

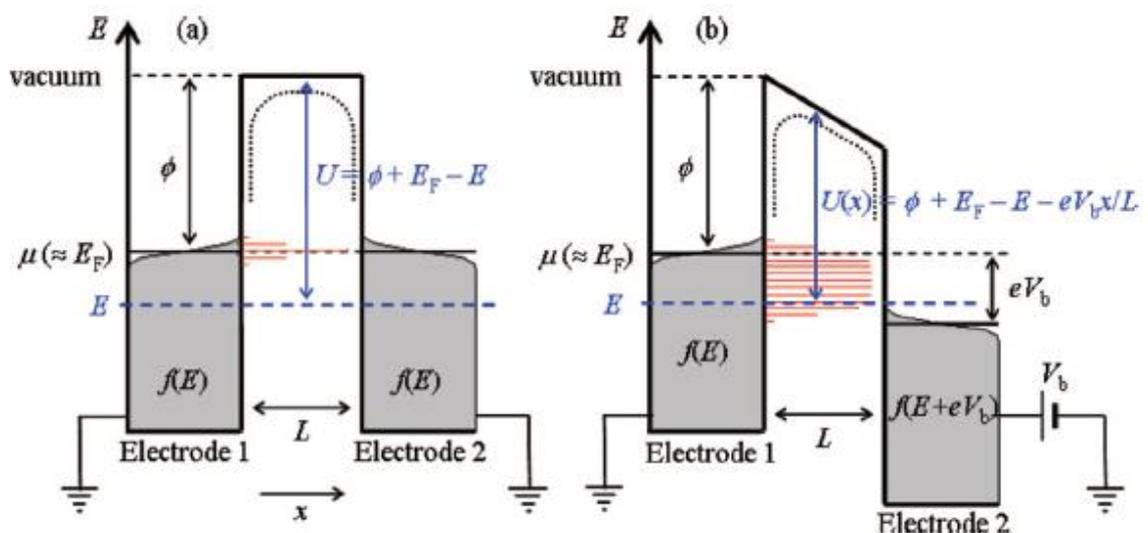
$R$  είναι ο συντελεστής ανάκλασης των ηλεκτρονίων στα όρια των κόκκων και  $D_{50}$  η μέση διάμετρος των κόκκων.

Οι δύο παραπάνω προσεγγίσεις φαίνεται να εξηγούν ικανοποιητικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες νανοςυρμάτων Au και Cu ανάλογα με το πάχος και το πλάτος τους. Επιπλέον, στις εργασίες των Durkan et al.<sup>6</sup> και Huang et al.<sup>7</sup>, προτείνεται ότι η ειδική αντίσταση στα λεπτά υμένα εξαρτάται από τη μέση ελεύθερη διαδρομή, το πάχος και το πλάτος του υμενίου, το ποσοστό των ηλεκτρονίων που σκεδάζονται στην διεπιφάνεια των κόκκων και το μέσο μέγεθος των κόκκων. Τα φαινόμενα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα η αγωγιμότητα στο απόλυτο μηδέν να είναι μικρότερη (και άρα η ειδική αντίσταση μεγαλύτερη) στην περίπτωση των

νανοσωματιδίων, καθώς οι ελαστικές σκεδάσεις ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, λόγω των φαινομένων κλίμακας συνεισφέρουν εντονότερα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι τιμές ειδικής αγωγιμότητας υμενίων νανοσωματιδίων έχουν μετρηθεί μικρότερες σε σχέση με τις τιμές των συνεχών υλικών για διάφορα μέταλλα, όπως ο χρυσός και ο άργυρος.<sup>12, 13, 14</sup> Για παράδειγμα η ειδική αγωγιμότητα υμενίων νανοσωματιδίων Au έχει βρεθεί να κυμαίνεται από  $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}$  έως  $2.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}$ , σε σχέση με την ειδική αγωγιμότητα του bulk Au που είναι  $\sigma_0 = 4.5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}$ .

### Φαινόμενο σήραγγας

Όταν η διάταξη των νανοσωματιδίων στον χώρο είναι τέτοια ώστε οι ενδοσωματιδιακές τους αποστάσεις να είναι μεγάλες (π.χ. αρκετά nm) τότε η αντίσταση του υμενίου των νανοσωματιδίων είναι πολύ μεγάλη, καθώς το φορτίο δεν μπορεί να διαδοθεί στο κενό ανάμεσα σε δύο νανοσωματίδια. Όταν όμως τα νανοσωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά σε απόσταση 1-2 nm, τότε υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling effect). Εάν προσεγγίσουμε δύο γειτονικά μεταλλικά νανοσωματίδια, ως ηλεκτρόδια με απόσταση  $s$ , μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα διηλεκτρικό μέσο με διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  και υπάρχει ένα φράγμα δυναμικού  $U$ , τότε το ενεργειακό διάγραμμα των δύο νανοσωματιδίων θα δίνεται όπως στο Σχήμα 2.3.



**Σχήμα 2.3:** Ενεργειακό διάγραμμα των μεταλλικών ηλεκτροδίων (a) χωρίς και (b) με την εφαρμογή εξωτερικής διαφοράς δυναμικού.<sup>15</sup>

Το δυναμικό του φράγματος θα δίνεται από την σχέση:

$$U = \varphi_m + E_F - E \quad (2.8)$$

Όπου  $\varphi_m$  το έργο εξαγωγής του μετάλλου,  $E_F$  η ενέργεια της στάθμης Fermi και  $E$  η ενέργεια των ηλεκτρονίων. Ανάλογα με το διηλεκτρικό μέσο, θα υπάρχει ο όρος της χημικής συγγένειας (electron affinity)  $\chi$  του μέσου, που χαμηλώνει αυτό το δυναμικό, αλλά σε πρώτη προσέγγιση αγνοείται (π.χ. για το απόλυτο κενό  $\chi=0$ ). Η κατανομή της πιθανότητας μια ενεργειακή στάθμη ενέργειας  $E$  να είναι κατειλημμένη από το ηλεκτρόνιο στο ένα ηλεκτρόδιο και κενή στο άλλο (έτσι ώστε να συμβεί διέλευση φαινομένου σήραγγας) είναι  $f(E) \cdot (1-f(E))$ , όπου  $f(E)$  η κατανομή Fermi-Dirac της πιθανότητας κατάληψης μια ενεργειακής στάθμης  $E$ .

$$f(E) = \frac{1}{1 - e^{(E-\mu)/kT}} \quad (2.9)$$

Η εφαρμογή μιας εξωτερικής διαφοράς δυναμικού  $V_b$  στα δύο ηλεκτρόδια θα έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτροδίων και την τροποποίηση του φράγματος δυναμικού (Σχήμα 2.3(b)) που σε μια πρώτη προσέγγιση δίνεται ως εξής:

$$U(x) = \varphi_m + E_F - E - \frac{eV_b x}{s} + \varphi_{image} \quad (2.10)$$

Το δυναμικό εικονικού φορτίου ή ειδώλου  $\varphi_{image}$  (image charge potential), είναι μια συνεισφορά, την οποία πήρε υπόψη του το μοντέλο του Simmons<sup>16</sup>, όπου το ηλεκτρόνιο φορτίζει το ηλεκτρόδιο το οποίο εγκαταλείπει, επάγοντας ένα εικονικό αντίθετο φορτίο που ασκεί δύναμη στο ηλεκτρόνιο. Το συνολικό δυναμικό προσεγγίζεται από μια μέση τιμή  $\bar{U}$  η οποία δίνεται στην παρακάτω σχέση.

$$\bar{U} = \frac{1}{s} \int_0^s U(x) dx \quad (2.11)$$

Λόγω της πεπερασμένης πιθανότητας έναν ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού και να βρεθεί στην στάθμη Fermi του γειτονικού ηλεκτροδίου, θα

υπάρχει ένα ρεύμα ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο που βρίσκεται στο χαμηλότερο δυναμικό προς το ηλεκτρόδιο με το υψηλότερο δυναμικό, αλλά και ένα ρεύμα προς την αντίθετη κατεύθυνση. Το ρεύμα σήραγγας προκύπτει από την αφαίρεση των δύο ρευμάτων και δίνεται από την σχέση:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{+\infty} \rho(E)\rho(E + eV_b)|T(E)|^2[f(E) - f(E + eV_b)]dE \quad (2.12)$$

Όπου  $\rho(E)$  και  $\rho(E+eV_b)$  οι πυκνότητες καταστάσεων στην ενεργειακή στάθμη  $E$  στο ένα νανοσωματίδιο και στην ενεργειακή στάθμη  $E+V_b$  στο γειτονικό νανοσωματίδιο με το υψηλότερο δυναμικό αντίστοιχα.  $|T(E)|^2 \sim e^{-2\kappa s}$  είναι η πιθανότητα διέλευσης σήραγγας, όπου εξαρτάται εκθετικά από την απόσταση  $s$  και την σταθερά απόσβεσης  $\kappa$  που δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e\bar{U}}{\hbar^2}} \quad (2.13)$$

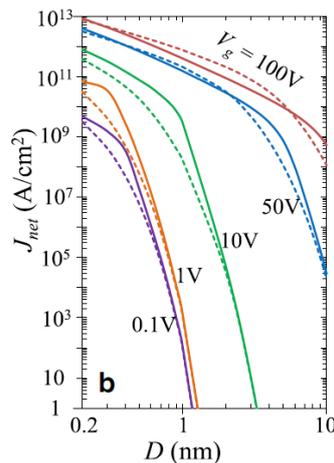
Για τιμές ενέργειας  $E$  πολύ κοντά στην στάθμη Fermi και χαμηλές τιμές  $eV_b \ll E_F$ , η σχέση (2.12) απλοποιείται στην ακόλουθη σχέση:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \rho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)]dE \Rightarrow I_t = GV_b \quad (2.14)$$

Όπου  $G = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho(E_F)^2 |T(E_F)|^2$  η αγωγιμότητα του φαινομένου σήραγγας για πολύ χαμηλές τιμές  $V_b$ . Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ειδική αγωγιμότητα σήραγγας μεταξύ δύο νανοσωματιδίων ακολουθεί την εξάρτηση  $\sigma \propto \exp(-\beta s)$ , όπου  $\beta=2\kappa$  μια σταθερά (electron coupling term). Η αγωγιμότητα σήραγγας είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Στα υμένα νανοσωματιδίων που παρασκευάζονται με χημικό τρόπο, οι επιφάνειες τους φέρουν μοριακές αλυσίδες που γεφυρώνουν μεταξύ τους τα νανοσωματίδια κρατώντας τα σε μια απόσταση. Σε αυτή την περίπτωση η σταθερά  $\beta$  εξαρτάται από τον τύπο του μορίου και το μέγεθος του νανοσωματιδίου, καθώς συνήθως το φράγμα δυναμικού είναι χαμηλότερο από ότι στα «γυμνά» νανοσωματίδια, λόγω του ενεργειακού διάκενου του εκάστοτε μορίου που διαμορφώνει αυτό το φράγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το  $\beta$  να είναι μικρότερο και επομένως το ρεύμα σήραγγας διαμέσου των ενδιάμεσων αυτών μορίων να είναι μεγαλύτερο.

Επιπρόσθετες συνεισφορές στο δυναμικό του φράγματος προέρχονται από το δυναμικό που αντιστοιχεί στο φορτίο χώρου ηλεκτρονίου (electron space charge) και το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης (electron exchange-correlation). Το τελευταίο σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου που προκύπτουν με βάση τη θεωρία κατά την ύπαρξη ενός σωματιδίου σε ένα σύστημα πολλών σωματιδίων (εδώ νέφος ηλεκτρονίων).<sup>17</sup> Σύμφωνα με την μελέτη του Zheng,<sup>18</sup> η συνεισφορά αυτών των δύο τελευταίων όρων στον υπολογισμό του ρεύματος σήραγγας, έχει ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό διαφορετικού ρεύματος σήραγγας από αυτό που προβλέπει το μοντέλο του Simmons, και ως εκ τούτου εισάγεται ένα νέο αυτό-συνεπές μοντέλο (Self Consistency Model, SCM). Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι το μοντέλο Simmons ισχύει για παράλληλες πλάκες ηλεκτροδίων, ενώ για σφαιρικά ηλεκτρόδια ισχύει για  $s \ll r$ , με  $r$  την ακτίνα των ηλεκτροδίων. Για εφαρμοζόμενο δυναμικό  $V_b < 1$  και διάκενο  $s \geq 1$  nm, το μοντέλο του Simmons υπολογίζει ικανοποιητικά το ρεύμα σήραγγας, όμως στην περιοχή των μεγαλύτερων τιμών  $V_b$ ,  $1 < V_b < 10$  V, η εκτίμηση της συνεισφοράς των δύο δυναμικών προβλέπει μεγαλύτερο ρεύμα σήραγγας (περίπου 1 τάξης μεγαλύτερο), παρότι το μοντέλο του Simmons είναι ακόμα ακριβές. Απεναντίας, στην περιοχή  $V_b > 10$  V, το μοντέλο του Simmons δεν μπορεί να εφαρμοστεί και το SCM πρέπει να ληφθεί υπόψη. Επίσης αναφέρεται ότι για  $s < 1$  nm (sub-nanometer junctions) το μοντέλο SCM δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα στον υπολογισμό του ρεύματος. Η λογαριθμική εξάρτηση του ρεύματος σήραγγας από το διάκενο  $s$  αποτυπώνεται στο παρακάτω σχήμα που βασίζεται σε υπολογισμούς της εργασίας του Zheng, δείχνοντας έτσι την σημασία της διάταξης των νανοσωματιδίων στο χώρο και την επίδραση της επιφανειακής τους πυκνότητας στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.



**Σχήμα 2.4:** Γραφική παράσταση της πυκνότητας ρεύματος σήραγγας μιας επαφής tunneling ηλεκτροδίων χρυσού, συναρτήσει της απόστασης  $D$  των ηλεκτροδίων, για διάφορες τιμές εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου  $V_g$ . Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο μοντέλο του Simmons και οι συνεχείς στο μοντέλο SCM.<sup>18</sup>

### Φαινόμενα φόρτισης ηλεκτρονίου-αγωγιμότητα με εξάρτηση Arrhenius

Η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου προς ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο, απαιτεί την παροχή μιας ποσότητας ενέργειας για την φόρτιση του ουδέτερου νανοσωματιδίου και κατ' επέκταση την δημιουργία μιας οπής στο αρχικό νανοσωματίδιο, το οποίο εγκατέλειψε το ηλεκτρόνιο.

Αυτή η ενέργεια φόρτισης ισοδυναμεί με ένα φραγμό δυναμικού τον οποίο πρέπει να υπερπηδήσει το ηλεκτρόνιο, ο οποίος ονομάζεται φραγμός Coulomb (Coulomb blockade). Σε θερμοκρασίες πάνω από το απόλυτο μηδέν, το ηλεκτρόνιο διαθέτει μια πεπερασμένη ποσότητα θερμικής ενέργειας, η οποία του επιτρέπει να υπερπηδήσει τον φραγμό Coulomb, όταν αυτή γίνει μεγαλύτερη από την τιμή του δυναμικού. Αυτή η απαιτούμενη ενέργεια ονομάζεται αλλιώς και ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy). Σύμφωνα με την εργασία των Abeles et al.<sup>19</sup>, που βασίστηκε στην δουλειά των Neugebauer και Webb<sup>20</sup>, το φαινόμενο φόρτισης μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων με τυχαία μεγέθη και ενδοσωματιδιακές αποστάσεις, μπορεί να προσεγγιστεί με ένα απλοποιημένο μοντέλο, στο οποίο τα γειτονικά νανοσωματίδια αποτελούν ένα συνεχές μεταλλικό ηλεκτρόδιο το οποίο περιβάλλει ένα «κεντρικό» νανοσωματίδιο ακτίνας  $r$ , ενώ αυτά μεταξύ τους διαχωρίζονται από μια απόσταση  $s$  και ένα μονωτικό μέσο με διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  (Σχήμα 2.5). Τότε η ενέργεια φόρτισης του νανοσωματιδίου θα δίνεται από τη σχέση:

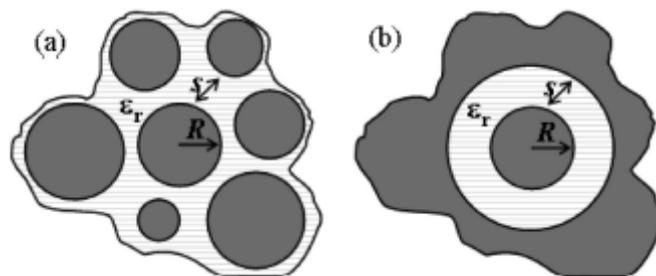
$$E_c = \frac{e^2}{2C} \quad (2.15)$$

Όπου  $C$  η χωρητικότητα του νανοσωματιδίου που δίνεται από τη σχέση:

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+s}\right) \quad (2.16)$$

Επομένως η σχέση (2.15) γίνεται μέσω της (2.17):

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+s}\right) \quad (2.17)$$

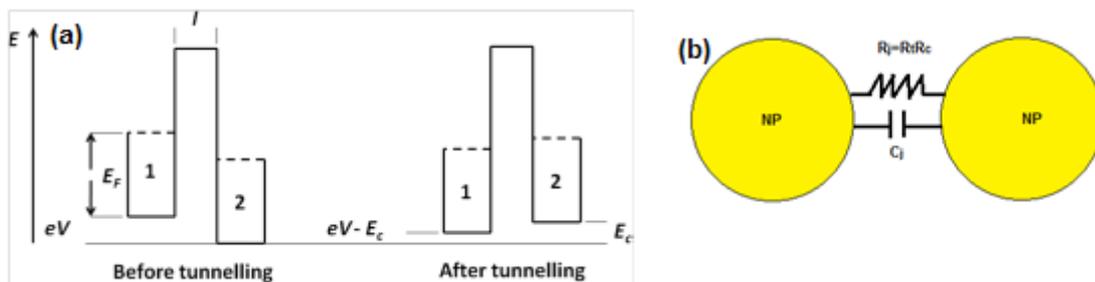


**Σχήμα 2.5:** (a) Κατανομή νανοσωματιδίων με τυχαίες μεταξύ τους αποστάσεις, (b) Απλοποιημένο μοντέλο φόρτισης στο οποίο το νανοσωματίδιο περιβάλλεται από ένα συνεχές ηλεκτρόδιο που αντιπροσωπεύει τα γειτονικά του νανοσωματίδια. Στα σχήματα  $R$  είναι η ακτίνα  $r$  του νανοσωματιδίου.<sup>19</sup>

Από τη σχέση (2.17) προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη από την ακτίνα και την ενδοσωματιδιακή απόσταση, όπως και από την σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Συνεπώς όσο μικρότερο γίνεται το μέγεθος των σωματιδίων η ενέργεια φόρτισης, η ενέργεια που απαιτείται να φορτιστεί ηλεκτροστατικά το σωματίδιο ελαττώνεται. Με βάση αυτή την θεώρηση, προτάθηκε το μοντέλο του θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας, όπου η ειδική αγωγιμότητα ενός συνόλου νανοσωματιδίων εξαρτάται από τον πιθανότητα διέλευσης μέσω φαινομένου σήραγγας και την πιθανότητα υπερπήδησης του φραγμού Coulomb σε σχέση με την θερμική κατάσταση του συστήματος. Το μοντέλο μπορεί να συνοψιστεί στην παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\beta s} e^{-\frac{E_c}{kT}} \quad (2.18)$$

Όπου  $\sigma_0$  μια προεκθετική σταθερά. Το ενεργειακό διάγραμμα του θερμικά ενεργοποιούμενου tunneling φαίνεται στο Σχήμα 2.6(a). Το ισοδύναμο κύκλωμα μιας επαφής δύο νανοσωματιδίων θα αποτελείται τότε από μια αντίσταση επαφής  $R_j$  συνδεδεμένη παράλληλα με μια χωρητικότητα  $C_j$ .



**Σχήμα 2.6:** (a) Ενεργειακά διαγράμματα σε μια επαφή tunneling μεταξύ σωματιδίων 1 και 2 πριν και μετά το tunneling. (b) Ισοδύναμο κύκλωμα στην επαφή tunneling.<sup>21</sup>

Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ακολουθεί μια σχέση Arrhenius ( $\ln \sigma \propto -\frac{1}{T}$ ), όπου η αγωγιμότητα λόγω φαινομένου φραγμού Coulomb αυξάνεται με την θερμοκρασία. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια με την αύξηση της θερμοκρασίας, στατιστικά έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα λόγω της θερμικής τους ενέργειας να υπερπηδήσουν τον φραγμό Coulomb μεταξύ των νανοσωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασιακή συμπεριφορά της αγωγιμότητας διαφέρει από την κλασική θεωρία των μετάλλων, όπου η αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (και η αντίσταση αυξάνεται) λόγω των σκεδάσεων με τα φωνόνια του πλέγματος του υλικού. Επομένως το ισοδύναμο κύκλωμα μεταξύ δύο νανοσωματιδίων αποτελείται από μια αντίσταση και μια χωρητικότητα συνδεδεμένες παράλληλα (Σχήμα 2.6(b)).

Το μοντέλο αυτό είναι εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και όπως θα αναφερθεί παρακάτω, υπάρχουν διάφορα θερμοκρασιακά εύρη, ανάλογα και με την δομή του υμενίου νανοσωματιδίων, για τα οποία εμφανίζονται οι διάφοροι μηχανισμοί αγωγιμότητας. Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει από τη σχέση (2.18), όταν η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων η οποία εμφανίζει εξάρτηση  $\sim kT$ , γίνει συγκρίσιμη με την ενέργεια φόρτισης, ο όρος  $e^{-\frac{E_c}{kT}}$  συνεισφέρει σημαντικά καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν επαρκή ενέργεια να υπερπηδήσουν τον φραγμό Coulomb και το ρεύμα αυξάνεται. Αυτό εκδηλώνεται και από την σχέση ρεύματος-τάσης  $I(V)$  όπως θα δούμε αμέσως παρακάτω. Από την πειραματική μελέτη δομών νανοσωματιδίων<sup>23, 24, 25, 26</sup> έχει προκύψει εμπειρικά ένα νόμος εξάρτησης δύναμης (power law) στη σχέση ρεύματος-τάσης, ο οποίος συνοψίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$I \propto (V - V_t)^\zeta \quad (2.19)$$

Όπου  $V_t = \alpha N E_c$  η τιμή της τάσης κατωφλίου<sup>22</sup> με  $\alpha$  μια παράμετρο που εξαρτάται από την διαστατικότητα (dimensionality) και την γεωμετρία του συστήματος και  $N$  ο αριθμός των σωματιδίων που αποτελούν ένα αγωγίμο μονοπάτι από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Η παράμετρος  $\zeta$  συνήθως παίρνει τιμές από 2 έως 3.5 και εξαρτάται από την διαστατικότητα του συστήματος. Η παραπάνω σχέση μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι λόγω του φραγμού Coulomb υπάρχει μια κρίσιμη τάση κατωφλίου πάνω από την οποία το ηλεκτρόνιο έχει ικανή ποσότητα ενέργειας για να υπερπηδήσει τον φραγμό. Θεωρητικά, κάτω από αυτήν την τάση το ρεύμα μηδενίζεται για  $T=0$ , καθώς τα ηλεκτρόνια δεν έχουν διαθέσιμη θερμική ενέργεια, ενώ απαιτείται μια τιμή τάσης κατωφλίου που θα τους προσφέρει αυτή την ενέργεια. Σε θερμοκρασία  $T>0$  πάντα θα υπάρχει ένα ρεύμα λόγω φαινομένου σήραγγας και λόγω φαινομένου Coulomb, καθώς κάποια ηλεκτρόνια θα μπορούν στατιστικά να υπερπηδήσουν τον φραγμό. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει η συνεισφορά του δεύτερου μηχανισμού θα γίνεται πιο σημαντική. Επίσης η τιμή της  $V_t$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα ηλεκτρόνια λόγω αυξημένης θερμικής ενέργειας απαιτούν μικρότερη τάση κατωφλίου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το πείραμα καθώς η  $V_t$  έχει βρεθεί να είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας.<sup>25</sup>

#### Φαινόμενα αγωγιμότητας με απόκλιση από την εξάρτηση Arrhenius

Η πειραματική ένδειξη μηχανισμών αγωγιμότητας που αποκλίνουν από την εξάρτηση Arrhenius σε υμένα νανοσωματιδίων, έχει οδηγήσει στην διατύπωση και άλλων μοντέλων αγωγιμότητας για την εξήγηση αυτών των αποκλίσεων. Οι αποκλίσεις αυτές φαίνεται να έχουν την προέλευση τους στην διασπορά του σχήματος, του μεγέθους και των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων των μεταλλικών νανοσωματιδίων που παρουσιάζουν τα υμένα στην πραγματικότητα και κατά συνέπεια την διασπορά των τιμών της ενέργειας φόρτισης και την τροποποίηση αυτής σε διάφορα εύρη θερμοκρασίας. Η εξάρτηση αγωγιμότητας-θερμοκρασίας μπορεί να περιγραφεί από την γενική σχέση<sup>15</sup>:

$$\sigma \approx \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\nu} \right] \quad (2.20)$$

Όπου  $T_0$  μια σταθερά και  $\nu$  μια παράμετρος που παίρνει τιμές από 0 έως 1. Στην περίπτωση όπου  $\nu=1$ , η σχέση (2.20) εκφράζει την εξάρτηση Arrhenius, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί η εξάρτηση με  $\nu=1/2$ ,<sup>25, 26, 27, 28, 29</sup> ειδικότερα σε χαμηλότερες από το περιβάλλον θερμοκρασίες. Για την τελευταία περίπτωση έχει προταθεί το μοντέλο αλμάτων ηλεκτρονίων (hopping) που βασίζεται στο μοντέλο του Mott για ενεργειακές μεταβάσεις φορτίου σε ημιαγωγούς προσμίξεων<sup>30</sup>. Σύμφωνα με το μοντέλο του Mott, υπάρχει μια πιθανότητα ένα φορτίο σε ενεργειακή κατάσταση  $E_i$  με την κατάλληλη θερμική ενέργεια να μεταπηδήσει σε ένα άλλο σημείο του πλέγματος σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση  $E_j$ .

Αυτή η πιθανότητα άλματος σε αποστάσεις μεγαλύτερες από την απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων (π.χ. γειτονικά άτομα/νανοσωματίδια) γίνεται μεγαλύτερη όταν η ενεργειακή διαφορά  $\Delta E_{ij}=E_j-E_i$  σε αυτό το σημείο είναι μικρότερη από αυτήν σε έναν πλησιέστερο γείτονα και άρα η μετάβαση είναι ενεργειακά πιο πρόσφορη. Η πιθανότητα άλματος του φορτίου αποτελεί το γινόμενο της πιθανότητας για μεταφορά του φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας από το ένα σημείο στο άλλο και της πιθανότητας να μεταπηδήσει μέσω απορρόφησης θερμικής ενέργειας, ώστε να υπερβεί την ενεργειακή διαφορά  $\Delta E_{ij}$ . Το μήκος άλματος  $r_{hop}$  (hopping range) μεταξύ των δύο καταστάσεων προκύπτει ότι είναι εξαρτώμενο από το αντίστροφο της θερμοκρασίας με βάση την εξάρτηση  $r_{ij} \sim (T)^{-\nu}$ , όπου  $\nu$  μια παράμετρος που σχετίζεται με την διαστατικότητα του συστήματος. Αυτή η εξάρτηση του άλματος, που αντιμετωπίζεται ως μεταβλητή, από την θερμοκρασία έδωσε την ονομασία στο μοντέλο ως φαινόμενο αλμάτων μεταβλητού εύρους (variable range hopping, VRH). Οι Efros και Shklovski<sup>31</sup>, λαμβάνοντας υπόψη τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής που δημιουργείται μεταξύ των σημείων  $j$  και  $i$  αντίστοιχα, έδειξαν ότι το  $r_{ij}$  δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$r_{hop} = \frac{1}{4\kappa} \left( \frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Όπου η σταθερά  $T_0^{ES}$  δίνεται από τη σχέση

$$T_0^{ES} = \frac{ne^2\kappa}{4\pi\epsilon_r k} \quad (2.22)$$

Όπου  $n$  ένας αριθμητικός συντελεστής, όπου για 3-διάστατο μοντέλο είναι  $\beta=28$ ,  $\kappa$  η σταθερά απόσβεσης του φαινομένου σήραγγας,  $\epsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Από μια κρίσιμη θερμοκρασία και πάνω (cross over temperature), το μήκος αλμάτων γίνεται συγκρίσιμο με την απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων, όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται μέσω θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας και η αγωγιμότητα εμφανίζει εξάρτηση Arrhenius. Η εφαρμογή του μοντέλου ES προϋποθέτει την μείωση των ενεργειακών καταστάσεων κοντά στη στάθμη Fermi και την εξαφάνιση τους στην στάθμη Fermi. Υπάρχει επομένως ένα ενεργειακό διάκενο (soft Coulomb gap) στις ενεργειακές καταστάσεις εκατέρωθεν της στάθμης Fermi όπου σε αυτές τα ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσω του μοντέλου αλμάτων ES. Επίσης το εύρος θερμικής ενέργειας που μπορούν προσλάβουν τα ηλεκτρόνια για την μεταπήδηση άλματος πρέπει να ακολουθεί κατανομή Boltzmann.

Όμως το μοντέλο ES προβλέπει πολύ μεγάλες τιμές μήκους αλμάτων (μερικές εκατοντάδες nm) σε κάποιες περιπτώσεις και ως εκ τούτου υπάρχει αμφιλεγόμενη εφαρμογή του<sup>15</sup>. Στην εργασία των Romero et al.<sup>25</sup> εκτός των άλλων, για υμένα νανοκρυστάλλων PbSe υπάρχει πειραματική επιβεβαίωση της θερμοκρασίας μετάβασης από τον μηχανισμό hopping (εξάρτηση  $T^{-1/2}$ ) στην εξάρτηση Arrhenius στους 200 K. Μια άλλη προσέγγιση για την απόκλιση από την εξάρτηση Arrhenius είναι το μοντέλο συνεργιστικού φαινομένου σήραγγας<sup>32</sup> (cotunneling\*), το οποίο προτάθηκε κυρίως για τον μηχανισμό αγωγιμότητας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και τιμές εφαρμοζόμενες τάσης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, δημιουργούνται ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων μέσω εικονικών (virtual) καταστάσεων σε αποστάσεις μεγαλύτερες μεταξύ δυο γειτονικών νανοσωματιδίων. Μέσω του φαινομένου σήραγγας, ηλεκτρόνια μεταφέρονται συγχρονισμένα διαδοχικά από κοντινότερο νανοσωματίδιο στο άλλο σε μια απόσταση μήκους μερικών νανοσωματιδίων, ενώ οπές δημιουργούνται στην αντίθετη κατεύθυνση. Η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ οπής και ηλεκτρονίου είναι το μήκος του cotunneling που διανύει το φορτίο και δίνεται από τη σχέση<sup>33</sup>:

$$r_{cot} = \sqrt{\frac{E_c \xi \bar{r}}{AkT}} \quad (2.23)$$

Όπου  $\xi$  το μήκος εντοπισμού (localization length) και για το οποίο ισχύει  $\xi < 2\bar{r}$ ,  $\bar{r}$  η μέση τιμή της ακτίνας των νανοσωματιδίων και  $A$  μια σταθερά, η οποία για δισδιάστατες δομές παίρνει την τιμή 2. Το μοντέλο cotunneling εξηγεί την αγωγιμότητα στην περίπτωση του εκθετικού νόμου της σχέσης ρεύματος-τάσης  $I \propto (V - V_t)^\zeta$  για τιμές τάσης χαμηλότερες της τάσης  $V_t$ . Στην εργασία των Tran et al.<sup>26</sup> μελετώνται οι ηλεκτρικές ιδιότητες λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων χρυσού με μέση διάμετρο 5.5 nm και συνδεδεμένων με μοριακές αλυσίδες δωδεκανοθειόλης (dodecanethiol) που δημιουργούν ένα μέσο διάκενο νανοσωματιδίων 1.7 nm. Με την μεταβολή της εφαρμοζόμενης τάσης  $V_b$  και της θερμοκρασίας παρατηρούνται διακριτές περιοχές τάσεων για τις οποίες υπερισχύει ο κάθε μηχανισμός αγωγιμότητας. Στην

περιοχή των χαμηλών τάσεων  $V_b < V_t$  (low bias regime) η εξάρτηση της αγωγιμότητας είναι του τύπου  $T^{-1/2}$  ενώ η τάση κατωφλίου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα με το μοντέλο αλμάτων φορτίου, υπάρχει μια θερμοκρασία μετάβασης  $T^*$  κάτω από την οποία συμβαίνει το φαινόμενο cotunneling σύμφωνα με την σχέση:

$$T^* \leq \frac{E_c}{2Ak} \quad (2.24)$$

Πάνω από αυτήν την θερμοκρασία το  $r_{cot}$  γίνεται συγκρίσιμο με την ενδοσωματιδιακή απόσταση και η αγωγιμότητα αποκτά ξανά εξάρτηση Arrhenius. Το εύρος θερμοκρασιών μετάβασης, ανάλογα και με την δομή του υμενίου, σε αντίστοιχες εργασίες βρέθηκε μεταξύ 60 και 100 K<sup>26, 34</sup>. Στο όριο των υψηλών τιμών τάσης (high voltage regime) το ηλεκτρόνιο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να υπερπηδήσει τον φραγμό Coulomb λόγω της προσφερόμενης ενέργειας της τάσης με αποτέλεσμα η διάδοση φορτίου να γίνεται με απευθείας διέλευση σήραγγας και η εξάρτηση του ρεύματος από την τάση να γίνεται ωμική, όπως αποδεικνύεται από τα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας. Η απόκλιση από την συμπεριφορά Arrhenius εξηγείται από το φαινόμενο του πολλαπλού ανελαστικού cotunneling, κατά το οποίο ένα ηλεκτρόνιο από μια χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη στο αρχικό νανοσωματίδιο μεταπηδά στο γειτονικό σωματίδιο σε μια υψηλότερη στάθμη, ενώ ένα ηλεκτρόνιο χαμηλότερης ενέργειας εξέρχεται από το νανοσωματίδιο. Μέσω διαδοχικής μετατόπισης φορτίου και δημιουργίας ζευγών οπών-ηλεκτρονίων ανά ζεύγος σωματιδίων, στην περίπτωση  $j+1$  γειτονικών σωματιδίων, η ενεργός τιμή της ενέργειας φόρτισης “μοιράζεται” στα  $j$  επιμέρους ζεύγη λαμβάνοντας την τιμή  $E_{cot} = \frac{E_c}{j}$  οδηγώντας τελικά σε μια non-Arrhenius εξάρτηση. Στο όριο των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών (λίγα Kelvin) προτείνεται το ελαστικό cotunneling, όπου το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στην ίδια ενεργειακή κατάσταση από το αρχικό στο γειτονικό νανοσωματίδιο.

#### Μοντέλο διήθησης της αγωγιμότητας και προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση των αποκλίσεων από τα υπάρχοντα μοντέλα αγωγιμότητας

Η προσπάθεια μιας πιο ρεαλιστικής προσέγγισης των μηχανισμών αγωγιμότητας με βάση την πραγματική δομή που εμφανίζει ένα υμένιο νανοσωματιδίων με υψηλή αταξία (disordered film) και την επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων στους μηχανισμούς αυτούς, βρίσκει βοήθεια στην θεωρία διαφυγής ή διήθησης (percolation theory), ο οποία διατυπώθηκε αρχικά στον τομέα των μαθηματικών, ήδη από την δεκαετία του 50.<sup>35</sup> Με βάση τη θεωρία αυτή σε ένα υπό μελέτη σύστημα μπορεί να υπάρχει μια παράμετρος για την οποία η υπέρβαση μιας κρίσιμης τιμής αλλάζει δραματικά τις ιδιότητες του συστήματος. Στην περίπτωση ενός υμενίου νανοσωματιδίων ή βραχονησίδων έχει προταθεί ένα μοντέλο διαφυγής αγωγιμότητας, στο οποίο υπάρχει μια κρίσιμη τιμή (κατώφλι) ή ένα εύρος τιμών επιφανειακής πυκνότητας υλικού πάνω από την οποία

δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι και το σύστημα μεταβαίνει από την μονωτική στην αγώγιμη κατάσταση.

Στην εργασία των Abet-Khossousi et al.<sup>29</sup> παρατηρήθηκε η εξάρτηση της αγωγιμότητας ενός υμενίου νανοσωματιδίων από το μήκος των μοριακών αλυσίδων (ligands) που γεφυρώνουν τα νανοσωματίδια-και άρα την ενδοσωματιδιακή απόσταση. Για μια τιμή μήκους των ligands και κάτω παρατηρήθηκε μετάβαση από την εξάρτηση Arrhenius σε μεταλλική συμπεριφορά, όπου η αντίσταση εμφανίζει εξάρτηση  $\propto T$ . Στην συγκεκριμένη εργασία ελήφθη υπόψη ένα τροποποιημένο μοντέλο μετάβασης σε μεταλλική συμπεριφορά Mott-Hubbard που βρίσκει εφαρμογή σε ένα σύστημα πλέγματος ατόμων υδρογόνου<sup>36</sup>. Όσο μειώνεται η ενδοσωματιδιακή απόσταση των νανοσωματιδίων, οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των σωματιδίων αλληλοεπικαλύπτονται και το ενεργειακό διάκενο που οφείλεται στην ενέργεια φόρτισης των νανοσωματιδίων εξαλείφεται καθώς οι ζώνες αγωγιμότητας των δύο σωματιδίων συγχωνεύονται. Με βάση το μοντέλο η κρίσιμη απόσταση είναι  $s \approx 4.5a_0$ , όπου  $a_0$  η ακτίνα του Bohr, ενώ στην εργασία των Zabet-Khossousi είναι αντιστρόφως ανάλογη της σταθεράς απόσβεσης της κυματοσυνάρτησης.

Η ανομοιομορφία στο μέγεθος, το σχήμα των νανοσωματιδίων και στην μεταξύ τους απόσταση, καθώς και στο πάχος του υμενίου δημιουργεί διακυμάνσεις της  $E_c$  και της σταθεράς  $\beta$ , γεγονός που επηρεάζει και το κατώφλι κλάσματος επιφάνειας για το οποίο δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι στο υμένιο. Η ομάδα των Muller et al., μέσα από μια σειρά δημοσιεύσεων, διατύπωσε ένα μοντέλο διαφυγής αγωγιμότητας για 3-διάστατο υμένιο σε συνάρτηση του μήκους των ligands, αλλά και του σχήματος και μεγέθους των νανοσωματιδίων, όπου μελετήθηκαν πειραματικά υμένια νανοσωματιδίων Au συνδεδεμένα με μόρια αλκενοθειόλης (alkenthliols) ή ημισυνεχή (semicontinuous) υμένια νανοησίδων Au με διακριτές αποστάσεις μεταξύ τους. Σύμφωνα με το βασικό μοντέλο που προτείνουν, τα ζεύγη νανοσωματιδίων που εμφανίζουν αγωγιμότητα λαμβάνονται υπόψη ως αντιστάσεις που οφείλονται σε θερμικά ενεργοποιούμενη διέλευση σήραγγας των ηλεκτρονίων μέσω των μοριακών αλυσίδων, ενώ το υμένιο προσεγγίζεται ως ένα  $3\Delta$  δίκτυο μεταβλητών αγωγιμοτήτων όπου η συνολική αγωγιμότητα του δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\xi} \quad (2.25)$$

Όπου  $\xi$  η παράμετρος που δίνεται από την σχέση:

$$\xi = \beta s - \ln \left[ \frac{E_{c1} + eV_b}{1 - e^{-\frac{E_{c1} + eV_b}{kT}}} - \frac{E_{c2} - eV_b}{1 - e^{-\frac{E_{c2} - eV_b}{kT}}} \right] \quad (2.26)$$

Όπου  $E_{c1}$ ,  $E_{c2}$  οι ενέργειες ενεργοποίησης των επιμέρους νανοσωματιδίων ενός ζεύγους με διαφορετικές διαστάσεις.

Η τιμή κατώφλιου του κλάσματος επιφανειακής κάλυψης αγωγιμότητας  $p(\xi)$  (ή αλλιώς το κρίσιμο επιφανειακό κλάσμα ώστε να υπάρξει αγωγίμο μονοπάτι με φαινόμενο σήραγγας) θα δίνεται από τη σχέση:

$$p_c(\xi) = \int_0^{\xi_c} h(\xi) d\xi \quad (2.27)$$

Όπου  $h(\xi)$  η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας να βρεθεί ένα ζεύγος νανοσωματιδίων με απόσταση  $s$  για την οποία λαμβάνει χώρα θερμικά ενεργοποιούμενη διέλευση σήραγγας. Η κατανομή αυτή είναι το γινόμενο της πιθανότητας για φαινόμενο tunneling σε απόσταση  $s$  (η για μήκος  $s$  του ligand) και της πιθανότητας υπερπήδησης του φραγμού Coulomb με ενέργεια φόρτισης  $E_c$ . Αυτές οι δύο πιθανότητες είναι μη συσχετισμένες. Ειδικότερα η σχέση που την περιγράφει είναι:

$$h(\xi) = \int_0^\infty P(s) ds \int_0^\infty P(E_c) \delta(\xi, s, T, E_c, V_b) dE_c \quad (2.28)$$

Η συνάρτηση  $\delta$  λαμβάνει τον περιορισμό της εξίσωσης (2.26). Με βάση τις σχέσεις (2.27) και (2.28) προσδιορίζεται η ποσότητα  $\xi_c$  για το κρίσιμο κατώφλι επιφανειακής κάλυψης  $p_c$ . Η κρίσιμη τιμή αγωγιμότητας θα είναι τότε:

$$\sigma_c \propto e^{-\xi_c} \quad (2.29)$$

Με βάση το μοντέλο οι πιθανότητες  $P(E_c)$  και  $P(s)$  ακολουθούν τετραγωνική κατανομή και θα δίνονται από της σχέσεις:

$$P(E_c) = \frac{1}{\Delta E_c} \text{ για } E_{co} - \frac{\Delta E_c}{2} < E_c < E_{co} + \frac{\Delta E_c}{2} \quad (2.30)$$

$$\text{και } P(s) = \frac{1}{\Delta s} \text{ για } s_o - \frac{\Delta s}{2} < s < s_o + \frac{\Delta s}{2}$$

Όπου  $\Delta E_c$ ,  $\Delta s$  οι διασπορές των τιμών της ενέργειας φόρτισης και της ενδοσωματιδιακής απόστασης με μέσες τιμές  $E_{c0}$  και  $s_0$  αντίστοιχα. Σε προηγούμενη εργασία των Mueller et al.<sup>37</sup> έδειξαν και πειραματικά ότι η αγωγιμότητα εξαρτάται από την διασπορά των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων και όσο εντονότερη γίνεται η τελευταία, τόσο η αγωγιμότητα είναι λιγότερο ευαίσθητη στην μεταβολή της μέσης τιμή  $s_0$ , καθώς είναι πιθανότερο να βρεθούν αγωγιμοί δρόμοι με αποστάσεις μεταξύ των ζευγών μικρότερες του  $s_0$ . Στην ιδανική περίπτωση όπου όλες οι αποστάσεις είναι ίδιες, με τον διπλασιασμό του  $s_0$  η αγωγιμότητα αλλάζει 6 τάξεις μεγέθους. Με βάση τις παραπάνω υποθέσεις των σχέσεων (2.26)-(2.30) προκύπτουν δύο θερμοκρασίες μετάβασης από την συμπεριφορά non-Arrhenius σε Arrhenius, σε αντίθεση με το μοντέλο cotunneling όπου προβλέπεται μια θερμοκρασία μετάβασης. Ειδικότερα, υπάρχουν μια κάτω και άνω κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας, όπου ανάμεσα σε αυτές η εξάρτηση είναι κυρίως non-Arrhenius και έξω από αυτές Arrhenius. Στην εργασία του Yajadda<sup>39</sup> υπήρξε πειραματική ένδειξη των δύο αυτών θερμοκρασιών σε δομές νανοσωματιδίων Au κατασκευασμένων με ιοντοβολή, οι οποίες βρέθηκαν στους 20 K και 200 K. Το μοντέλο αυτό επίσης έχει καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα τόσο στις χαμηλές όσο και τις υψηλές ( $\sim 50$  V) τιμές τάσης  $V_b$ .

Στην περιοχή των υψηλών τάσεων η αγωγιμότητα γίνεται σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια λόγω της υψηλής  $V_b$  να υπερπηδήσουν τον φραγμό Coulomb, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Σε μια προσπάθεια του να προσεγγίσει ρεαλιστικές γεωμετρίες υμενίων αποτελούμενες από ακανόνιστου σχήματος (irregular shapes) νανοσωματίδια με τυχαίες αποστάσεις μεταξύ τους, ο Yajadda<sup>39</sup> με βάση και τις προηγούμενες εργασίες των Mueller et al.<sup>37, 38</sup> πρότεινε ένα ισοδύναμο κύκλωμα παράλληλων μη γραμμικών αντιστάσεων, όπου κάθε αντιστάτης αποτελείται από ζεύγη σφαιρικών νανοσωματιδίων με το ίδιο μέγεθος και την ίδια ενδοσωματιδιακή απόσταση για διάφορα μεγέθη και αποστάσεις που παρατηρήθηκαν από εικόνες TEM. Με αυτό τον τρόπο η τιμή της ενέργειας φόρτισης συσχετίζεται με τον αριθμό των επαφών των νανοσωματιδίων για κάθε αντιστάτη, για γνωστή απόσταση ηλεκτροδίων μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται η  $V_b$ . Παρατηρήθηκε πειραματικά ένα συλλογικό φαινόμενο εξάρτησης της ενεργού τιμής (effective) της  $E_c$  του υμενίου από την θερμοκρασία, παρότι για ένα ζεύγος νανοσωματιδίων η  $E_c$  δεν εξαρτάται από αυτήν, γεγονός που υποδηλώνει την απόκλιση από την εξάρτηση Arrhenius σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Με βάση το μοντέλο του δικτύου παράλληλων αντιστάσεων η τιμή της  $E_c$  ενός μεμονωμένου νανοσωματιδίου τροποποιείται σε σχέση με την εξίσωση (2.17), ενώ η ενεργός τιμή της  $E_c$  θα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_c^{eff} = \frac{\sum_i N(E_c^i) E_c^i}{\sum_i N(E_c^i)} \quad (2.31)$$

Όπου  $N(E_c^i)$  ο αριθμός των ζευγών των νανοσωματιδίων του  $i$ -οστού αντιστάτη. Το μοντέλο αυτό έρχεται να υπερβεί τη δυσκολία του μοντέλου cotunneling να εξηγήσει την συμπεριφορά non-Arrhenius στο όριο των χαμηλών τιμών  $V_b$  για νανοσωματίδια

ακανόνιστου σχήματος, καθώς ο ακριβής υπολογισμός της θερμοκρασίας μετάβασης γίνεται δύσκολος, εξαιτίας της δυσκολίας προσδιορισμού της ενέργειας φόρτισης του υμενίου. Επίσης στην περίπτωση του τυχαίου σχήματος, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν μέσω φαινομένου σήραγγας προς όλες τις κατευθύνσεις, σε αντίθεση με το μοντέλο cotunneling που υπαγορεύει τα άλματα ηλεκτρονίων ανάμεσα σε ζεύγη στην ίδια ευθεία<sup>26</sup>.

Επιπρόσθετα, σε άλλη εργασία των Yajadda et al.<sup>40</sup> έχει παρατηρηθεί αλλαγή της αγωγιμ συμπεριφοράς πολύ λεπτών υμενίων Au, κατασκευασμένων μέσω ιοντοβολής, από τύπου Arrhenius σε μεταλλική σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Ειδικότερα η αντίσταση των υμενίων που βρίσκονταν κάτω από το κατώφλι διαφυγής για μεταλλική συμπεριφορά, βρέθηκε να μειώνεται με εξάρτηση  $T^{-1}$  έως την θερμοκρασία των 50 K. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία η αντίσταση παρουσίασε αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας με βάση τον κλασικό τύπο εξάρτησης της αντίστασης από την θερμοκρασία:

$$R(T) = R(300K)[(1 + \alpha(T - 300K))] \quad (2.32)$$

Όπου  $R(300K)$  η αντίσταση του bulk Au σε θερμοκρασία δωματίου και  $\alpha$  ο συντελεστής θερμικής διαστολής του υμενίου. Οι Yajadda et al. εξήγησαν αυτή την μετάβαση λαμβάνοντας υπόψη την θερμική διαστολή του υμενίου λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και την συνεπακόλουθη μεταβολή της ενδοσωματιδιακής απόστασης των νησίδων του υμενίου που εξαρτάται από τον συντελεστή  $\alpha$ . Θεωρώντας το υμένιο ως ένα πλέγμα καθορισμένου ίδιου σχήματος νησίδων που χωρίζονται μεταξύ τους από ενδοσωματιδιακή απόσταση  $s$ , τέτοια που να επιτρέπει την διέλευση σήραγγας, η αντίσταση της επαφής δύο νησίδων δίνεται από το άθροισμα σε σειρά της μεταλλικής αντίστασης των νησίδων και της αντίστασης λόγω φαινομένου σήραγγας  $R_t$ :

$$R_j = R(T) + R_t \quad (2.33)$$

Με την μείωση της ενδοσωματιδιακής απόστασης καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ένα ποσοστό των επαφών εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά καθώς οι νησίδες αρχίζουν να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και το φορτίο διαδίδεται μέσω πλεγματοικών σκεδάσεων, οπότε η αντίσταση των νησίδων  $R(T)$  υπερिशύει της αντίστασης σήραγγας, μέχρι όλες οι επαφές να γίνουν μεταλλικές και να μην ευνοείται το φαινόμενο σήραγγας, καθώς το φορτίο θα βρίσκει συντομότερους και ενεργειακά πιο πρόσφορους δρόμους μέσα από συνεχή αγωγή μονοπάτια.

### 2.2.2 Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας στους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων

Η ανάγκη για σμίκρυνση των διαστάσεων των ηλεκτρονικών συσκευών και διατάξεων με την ταυτόχρονη διατήρηση ή και βελτίωση της λειτουργίας τους οδήγησε και την έρευνα στον τομέα των αισθητήρων παραμόρφωσης στην υιοθέτηση των νανοϋλικών και της αρχιτεκτονικής στην μικρο/νανο-κλίμακα για την σχεδίαση καινούργιων αισθητήρων. Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, τα υμένια νανοσωματιδίων διαθέτουν συναρπαστικές ιδιότητες και η μορφολογία τους παίζει σημαντικό ρόλο στα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα, γεγονός που δίνει στους ερευνητές την δυνατότητα να ρυθμίζουν τις ηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες τους, αλλά ταυτόχρονα και να τις εκμεταλλεύονται. Η τάση στην τεχνολογία των αισθητήρων παραμόρφωσης/πίεσης/αφής για καλές μηχανικές ιδιότητες και λειτουργικότητα στην καθημερινότητα (εύκαμπτοι, ελαφριοί, εκτατοί αισθητήρες) σε συνδυασμό με τις παραδοσιακά επιθυμητές ιδιότητες (χαμηλό κόστος, μεγάλη ευαισθησία, χαμηλή κατανάλωση) έχει γεννήσει διάφορες προσεγγίσεις σε επίπεδο γεωμετρίας και ενεργών υλικών στην ανάπτυξη αισθητήρων παραμόρφωσης. Αρκετή έρευνα έχει γίνει τα τελευταία χρόνια σε αισθητήρες αντίστασης ή χωρητικότητας βασισμένους σε νανοσύνθετα αγώγιμα πολυμερή, λεπτά μεταλλικά υμένια ευαίσθητα σε παραμόρφωση μέσω πρόκλησης τεχνητών ρωγμών στην επιφάνεια τους,<sup>41, 42, 43, 44, 45</sup> αλλά και αισθητήρες βασισμένους σε μεταλλικά και ημιαγώγιμα νανοσωματίδια πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα,<sup>46, 47</sup> ή και ο συνδυασμός των παραπάνω.

Στην περίπτωση των αισθητήρων βασισμένων σε υμένια με τεχνητές ρωγμές έχουν αναφερθεί παράγοντες ευαισθησίας έως και  $10^5$  σε παραμόρφωση έως και 70% σε υποστρώματα γραμμών αργύρου πάνω σε ελαστομερές σιλικόνης και νάυλον<sup>44</sup>, της τάξης των  $10^6$  σε παραμορφώσεις έως και 10%,<sup>43</sup> ενώ πρόσφατα αναφέρθηκαν ευαισθησίες έως και  $10^8$  σε παραμόρφωση της τάξης του 0.01% από αισθητήρες χωρητικότητας σε υποστρώματα polydimethylsiloxane (PDMS) επιστρωμένα με λεπτά υμένια Au.<sup>45</sup> Στην περίπτωση των αισθητήρων νανοσωματιδίων έχουν αναφερθεί μέγιστοι παράγοντες ευαισθησίας στην παραμόρφωση έως και  $5 \cdot 10^3$  για παραμορφώσεις έως 1%.<sup>48</sup> ενώ οι περισσότεροι αισθητήρες που έχουν αναφερθεί εμφανίζουν ευαισθησία της τάξης του 100. Πολλοί από αυτούς τους αισθητήρες μελετώνται και ως αισθητήρες πίεσης ή και ροής.<sup>43, 48, 49, 50</sup>

Η ευαισθησία της μεταφοράς φορτίου σε διάφορα ερεθίσματα λόγω της δομικής μεταβολής του υμενίου νανοσωματιδίων ή της αλλαγής του διηλεκτρικού περιβάλλοντος τους έδωσε από πολύ νωρίς το έναυσμα στους ερευνητές να μελετήσουν τα μεταλλικά νανοσωματίδια ως αισθητήρια υλικά. Οι Herman et al.<sup>51</sup> πρώτοι μελέτησαν υμένια νανοσωματιδίων Au πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα ως αισθητήρες παραμόρφωσης. Θεωρώντας νανοσωματίδια ακτίνας  $r$ , διαχωρισμένα από απόσταση  $s$  πάνω σε ένα υπόστρωμα με μήκος υμενίου  $L$ , η μεταβολή του μήκους κατά  $\Delta L$  θα προκαλεί μια παραμόρφωση  $\varepsilon = \Delta L / L$ . Κάνοντας την παραδοχή ότι τα νανοσωματίδια βρίσκονται ακινητοποιημένα στο υπόστρωμα και ότι το μήκος δίνεται από τη σχέση  $L = N(d+s)$ , όπου  $N$  ο αριθμός των σωματιδίων κατά μήκος του υμενίου,  $d = 2r$  η διάμετρος των νανοσωματιδίων, η μεταβολή του συνολικού μήκους μοιράζεται στις μεταβολές μήκους  $\Delta s$  μεταξύ των ζευγών σωματιδίων. Κάνοντας χρήση της σχέσης για την παραμόρφωση προκύπτει ότι:

$$\Delta s = (d + s) \cdot \varepsilon \quad (2.34)$$

Με βάση τη σχέση (2.18) η αντίσταση μεταξύ δύο νανοσωματιδίων θα δίνεται από τη σχέση (2.35).

$$R = R_o e^{\beta s} e^{\frac{E_c}{kT}} \quad (2.35)$$

Η μεταβολή της αντίστασης ως προς την αρχική αντίσταση λόγω της μεταβολής  $\Delta s$  θα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\Delta R}{R} = \exp[(2r + s)\beta \varepsilon] \exp\left[\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o\varepsilon_r kT} \cdot \left(\frac{1}{r+s} - \frac{1}{r+s+(2r+s)\varepsilon}\right)\right] - 1 \quad (2.36)$$

Ο δεύτερος εκθετικός όρος περιλαμβάνει την μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης. Για πολύ μικρές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με την θερμική ενέργεια  $kT$  σε συνθήκες περιβάλλοντος, η σχέση (2.36) μετατρέπεται:

$$\frac{\Delta R}{R} = e^{g\varepsilon} - 1 \quad (2.37)$$

Όπου  $g=(2r+s)\beta$ , ο παράγοντας ευαισθησίας. Στην περιοχή των πολύ μικρών παραμορφώσεων η σχέση (2.37) θα τείνει να πάρει την μορφή  $\frac{\Delta R}{R} = g\varepsilon$ , όπου πλέον η μεταβολή της αντίστασης εξαρτάται γραμμικά από την παραμόρφωση. Η εκθετική εξάρτηση της μεταβολής της αντίστασης από την παραμόρφωση υποδηλώνει την αυξημένη ευαισθησία του υμενίου. Στην εργασία των Herman et al. το  $g$  έπαιρνε τιμές από 50 έως 200. Έχει αποδειχθεί ότι οι αισθητήρες νανοσωματιδίων εμφανίζουν τιμές  $g$  συγκρίσιμες ή και μεγαλύτερες των συμβατικών αισθητήρων ημιαγωγών. Η πειραματική ένδειξη για το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια απομακρύνονται το ένα από το άλλο χωρίς την μεταξύ τους σχετική κίνηση πάνω στο υπόστρωμα αναφέρθηκε στην εργασία των Sillafovic et al.<sup>52</sup>, οι οποίοι μέσω της τεχνικής σκέδασης ακτίνων-X μικρής γωνίας (small-angle X-ray scattering, SAXS) μέτρησαν τις ενδοσωματιδιακές αποστάσεις σε μονοστρωματικά υμένια νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ). Η ευαισθησία του αισθητήρα, όπως διαφαίνεται και από τη σχέση (2.36), εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας του υμενίου

νανοσωματιδίων, τα οποία καθορίζονται από την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων, το είδος των ligands και τον βαθμό αταξίας του υμενίου. Οι παράμετροι αυτές καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο κατασκευής και εναπόθεσης των νανοσωματιδίων.

Στην εργασία των Tanner et al.<sup>53</sup> παρουσιάζεται μια μελέτη του  $g$  συναρτήσει της επιφανειακής πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt που έχουν εναποτεθεί μέσω ιοντοβολής (magnetron sputtering) και αποδεικνύεται η ύπαρξη μιας κρίσιμης τιμής επιφανειακής πυκνότητας για την οποία η ευαισθησία μεγιστοποιείται. Διαφαίνεται έτσι η συσχέτιση μεταξύ των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υμενίου νανοσωματιδίων σε δεδομένη πυκνότητα και της ευαισθησίας στην μεταβολή της αντίστασης του κατά την μεταβολή των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων. Πράγματι για μικρές επιφανειακές πυκνότητες, το υμένιο εμφανίζει ημιμονωτική συμπεριφορά, καθώς υπάρχουν ελάχιστοι αγωγιμοί δρόμοι, όπου υπάρχουν λίγα ενδοσωματιδιακά κενά που επιτρέπουν την διέλευση φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Σε αυτή την περίπτωση η επιβολή παραμόρφωσης στο υπόστρωμα των νανοσωματιδίων και άρα η μεταβολή των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή στην διέλευση του φορτίου μέσω των ήδη λίγων αγωγιμων μονοπατιών. Για πολύ μεγάλες επιφανειακές πυκνότητες στο υμένιο υπάρχουν πολλά αγωγιμα μονοπάτια μέσα από τα οποία το φορτίο μπορεί να διέλθει, είτε λόγω επαφής των νανοσωματιδίων που σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, είτε λόγω ύπαρξης διάκενων που ευνοούν το φαινόμενο σήραγγας. Τότε η μεταβολή των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων δεν θα επιφέρει δραματική αλλαγή στην αντίσταση, καθώς ήδη υπάρχουν αρκετοί αγωγιμοί δρόμοι ώστε να διέλθει το φορτίο.

Επιπρόσθετα πάνω από το θεωρητικό κατώφλι επιφανειακής πυκνότητας 50% για δισδιάστατο υμένιο, αυτό παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά, όπου ο κλασικός μηχανισμός αγωγιμότητας υπερτερεί, καθώς τα ενδοσωματιδιακά κενά στα οποία γίνεται διέλευση σήραγγας, παύουν να υφίστανται. Παρόλα αυτά, για μια ενδιάμεση τιμή επιφανειακής πυκνότητας, όπου έχουν αρχίσει να δημιουργούνται αγωγιμα μονοπάτια και οι ενδοσωματιδιακές αποστάσεις είναι κρίσιμες στο να ευνοούν ή όχι το φαινόμενο σήραγγας, μια μικρή μεταβολή των αποστάσεων αυτών μπορεί να επιφέρει μεγάλη μεταβολή στην αντίσταση του υμενίου, καθώς κρίσιμου αριθμού μονοπάτια παύουν να είναι αγωγιμα. Πράγματι στην εργασία των Tanner et al. βρέθηκε ότι οι αισθητήρες με επιφανειακή πυκνότητα 42% παρουσίασαν παράγοντα ευαισθησίας  $g=75$ , ενώ κοντά στο κατώφλι του 50% παρουσίαζαν  $g\sim 20$ . Από τις εικόνες TEM στην εργασία τους, φαίνεται ότι η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων που επιφέρει αύξηση της μέσης διαμέτρου των νανοσωματιδίων και η αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευαισθησίας, κάτι που επιβεβαιώνεται και από την σχέση (2.36).

Στην εργασία των Farcau et al.<sup>54</sup> μέσω μιας ειδικής διαδικασίας μεταφοράς νανοσωματιδίων από κολλοειδές διάλυμα (horizontal convective self-assembly) στο εύκαμπτο υπόστρωμα, στην οποία είναι δυνατός ο έλεγχος της μορφολογίας του υμενίου μελετήθηκε η εξάρτηση της ευαισθησίας του αισθητήρα από το πάχος του υμενίου. Τα νανοσωματίδια είχαν μέση διάμετρο 18 nm και σχημάτιζαν σύρματα (wires) πλάτους λίγων nm, τα οποία γεφύρωναν ένα κενό απόστασης 150 nm μεταξύ δυο ηλεκτροδίων. Τα σύρματα

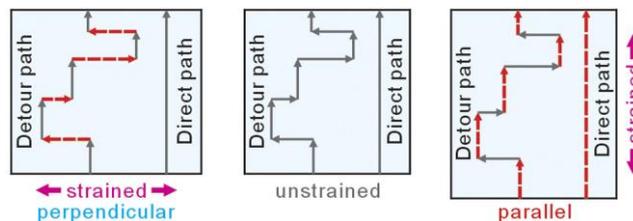
κατασκευάστηκαν ώστε να περιέχουν ένα, τρία και τέσσερα στρώματα νανοσωματιδίων αντίστοιχα, ώστε να μελετηθούν και τα 3Δ υμένια. Ο αισθητήρας με το μονοστρωματικό υμένιο εμφάνισε την μεγαλύτερη τιμή  $g$  της τάξης των 100, ενώ οι άλλοι δύο αισθητήρες εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές, με τον αισθητήρα των τεσσάρων στρωμάτων να είναι ο πιο “αναίσθητος”.

Ο τελευταίος είχε ευαισθησία όμως πάλι μεγαλύτερη ενός αισθητήρα μετάλλου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι κατά την παραμόρφωση, στο μονοστρωματικό υμένιο, η μεταβολή των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων προκαλεί μεγαλύτερη μεταβολή στη διέλευση του φορτίου, ενώ στα πολυστρωματικά υμένια, τα ανώτερα στρώματα δεν επηρεάζονται τόσο από την επιβαλλόμενη παραμόρφωση και το φορτίο βρίσκεται εναλλακτικούς δρόμους στον χώρο να μεταφερθεί. Στην ουσία προτείνεται ότι στα 2Δ υμένια οι αγωγιμοί δρόμοι περιορίζονται στο επίπεδο, ενώ όταν το υμένιο γίνεται 3Δ (πολυστρωματικό) οι διαθέσιμοι αγωγιμοί δρόμοι πολλαπλασιάζονται, οδηγώντας σε μικρότερη μεταβολή της αγωγιμότητας κατά τις μεταβολές αποστάσεων. Η εργασία των Mueller et al.<sup>37</sup> πάνω στο μοντέλο διαφυγής 3Δ υμενίων νανοσωματιδίων το εξηγεί θεωρητικά.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι άλλη μια παράμετρος που έχει μελετηθεί ως προς την επίδραση στην ευαισθησία των αισθητήρων αυτών. Στην εργασία των Sangeetha et al.<sup>55</sup> μελετήθηκε η ευαισθησία εύκαμπτων αισθητήρων σε υποστρώματα polyethylene terephthalate (PET) με πολυστρωματικά υμένια νανοσωματιδίων Au, με μέσες τιμές διαμέτρου από 5 έως 97 nm. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της μέσης διαμέτρου η τιμή  $g$  του αισθητήρα αυξάνεται παρουσιάζοντας μια μέγιστη τιμή περίπου 190 για νανοσωματίδια διαμέτρου 97 nm, ενώ αυτή η εξάρτηση είχε γραμμική συμπεριφορά. Ως πιθανή εξήγηση του φαινομένου, προτάθηκε το γεγονός ότι για μεγαλύτερα νανοσωματίδια μειώνεται ο αριθμός των ενδοσωματιδιακών κενών ανά μονάδα επιφάνειας. Επομένως η επιβολή ίδιας τιμής εφελκυστικής παραμόρφωσης, θεωρώντας ότι τα νανοσωματίδια απομακρύνονται το ένα από το άλλο λόγω παραμόρφωσης του υποστρώματος, θα επιφέρει μεγαλύτερη μεταβολή της αντίστασης καθώς η παραμόρφωση «διανέμεται» σε λιγότερα ενδοσωματιδιακά κενά.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την διάρκεια κατασκευής των νανοσωματιδίων με διάμετρο 44-97 nm, η ομοιόμορφη διάταξη των νανοσωματιδίων που παρατηρούνταν για υμένια μικρότερων νανοσωματιδίων, διαταράσσεται και στο υμένιο δημιουργούνται κενά και ρωγμές, που πιθανόν να συνεισφέρουν στην τροποποίηση της ευαισθησίας του αισθητήρα, καθώς ο σχηματισμός ρωγμών διακόπτει ποσοστό των αγωγιμων μονοπατιών. Όμως σύμφωνα με τους συγγραφείς αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε να συνεισφέρει αμελητέα σε τιμές παραμόρφωσης έως και 0.5 %. Η μορφολογία του υμενίου των νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει μόνο την ευαισθησία των αισθητήρων, αλλά και την επιλεκτικότητα της μέτρησης στην διεύθυνση παραμόρφωσης<sup>57, 58, 59</sup>. Στην εργασία των Jiang et al.<sup>57</sup> διαπιστώθηκε και εξηγήθηκε πειραματικά η ιστροπική απόκριση υμενίων νανοσωματιδίων χρυσού πάνω σε υποστρώματα πολυϊμιδίου στην εφαρμοζόμενη παραμόρφωση. Κατά την επιβολή παραμόρφωσης παράλληλης με την διεύθυνση που βρίσκονται τα δύο ηλεκτρόδια που γεφυρώνονται από τα νανοσωματίδια, η ευαισθησία βρέθηκε συγκρίσιμη αλλά ελαφρώς μεγαλύτερη από την ευαισθησία στην παραμόρφωση κάθετα στην ίδια διεύθυνση.

Το αποτέλεσμα αυτό ερχόταν σε αντίθεση με την υπόθεση ότι η ευαισθησία στην παράλληλη διεύθυνση  $g_{//}$  θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερη περίπου 10 φορές από την ευαισθησία στην κάθετη διεύθυνση  $g_{\perp}$  καθώς η μεταβολή του μήκους του υποστρώματος στην παράλληλη διεύθυνση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την μεταβολή στην κάθετη διεύθυνση. Αυτό υπαγορεύεται από το φαινόμενο Poisson όπου επιμήκυνση κατά ένα παράγοντα  $1+\nu$  σε μια διεύθυνση επιφέρει συστολή στην κάθετη διεύθυνση κατά ένα παράγοντα  $1-\nu$ , όπου  $\nu$  ο λόγος Poisson του υποστρώματος. Η ασυμφωνία αυτή μπορεί να αποδοθεί στην τυχαιότητα και ισοτροπικότητα του φαινομένου σήραγγας σε ένα δισδιάστατο πλέγμα νανοσωματιδίων με υψηλή αταξία. Η «γεωμετρία» διάδοσης του φορτίου μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα στην απλουστευμένη απεικόνιση του Σχήματος 2.7 όπως περιγράφεται στην εργασία των Jiang et al.



**Σχήμα 2.7:** Σχηματική αναπαράσταση των τροχιών κατά την μεταφορά φορτίου σε υμένιο νανοσωματιδίων στην παράλληλη και κάθετη παραμόρφωση.<sup>57</sup>

Το φορτίο φαίνεται να ακολουθεί μια τεθλασμένη πορεία (“detour” path) μέσα στο υμένιο, καθώς η αταξία δημιουργεί αγωγίμους δρόμους όχι μόνο παράλληλα στην ευθεία διαδρομή (ευθύ μονοπάτι, “direct path”) που ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια, αλλά και κάθετα σε αυτήν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά την παράλληλη, όσο και κατά την κάθετη παραμόρφωση, στο αγωγίμο μονοπάτι να μεταβάλλονται οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων, έτσι ώστε η μεταφορά φορτίου να διαταράσσεται με παρόμοιο τρόπο και στις δύο περιπτώσεις. Σε παρόμοια αποτελέσματα οδηγείται και η μελέτη των Wang et al.<sup>58</sup> για νανοσωματίδια που το σχήμα τους πλησιάζει αυτό του αστερία (nano-urchin). Το ακανόνιστο σχήμα των νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την πιθανή δημιουργία ή καταστροφή αγωγίμων δρόμων σε τυχαίες διευθύνσεις προς τα γειτονικά νανοσωματίδια και άρα την ισοτροπικότητα του αισθητήρα. Αντίθετα οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι για κατά προσέγγιση σφαιρικά νανοσωματίδια, η απόκριση του αισθητήρα εξαρτιόταν από την διεύθυνση παραμόρφωσης, όπου στην παράλληλη παραμόρφωση η ευαισθησία ήταν μεγαλύτερη. Αυτό εξηγείται από τον περιορισμό των αγωγίμων δρόμων προς συγκεκριμένη διεύθυνση. Επομένως η αταξία και το ακανόνιστο σχήμα των νανοσωματιδίων μπορούν να ρυθμίζουν τον βαθμό ισοτροπικότητας των αισθητήρων παραμόρφωσης αυτής της οικογένειας. Επιπρόσθετα οι Zhao et al.<sup>59</sup> διαπίστωσαν ανισοτροπικότητα σε υμένα νανοσωματιδίων Au τροποποιημένων με ορισμένα συνδεδετικά μόρια, συσχετίζοντας την επιφανειακή κάλυψη κοντά στο κατώφλι διαφυγής και τις ενδοσωματιδιακές αποστάσεις που

καθορίζονται από το μήκος των ligands με την συμπεριφορά αυτή. Παρόλα αυτά σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Wang et al., παρατήρησαν μεγαλύτερη απόκριση στη κάθετη διεύθυνση παραμόρφωσης σε σχέση με την παράλληλη διεύθυνση

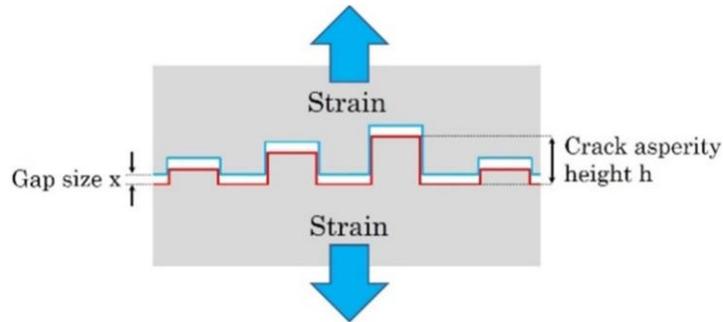
Μια εναλλακτική προσέγγιση στην κατασκευή αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε νανοσωματίδια για την δημιουργία νανοσωματιδίων με ελεγχόμενες ενδοαποστάσεις, είναι ο εγκλεισμός των νανοσωματιδίων σε μια μονωτική μήτρα κατά την διάρκεια της σύνθεσης τους. Στην εργασία τους οι Puyoo et al.<sup>60</sup> ανέπτυξαν αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένους σε διαδοχικά υμένα νανοσωματιδίων Pt και στρώματα  $Al_2O_3$ , μέσω εναπόθεσης τους με Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition) πάνω σε υπόστρωμα πολυϊμιδίου. Η ταυτόχρονη σύνθεση νανοσωματιδίων και στρώματος  $Al_2O_3$  που λειτουργεί ως διηλεκτρικό μέσο διαχωρισμού των νανοσωματιδίων, σκοπό είχε την αποφυγή συσσωματωμάτων και τον μεταξύ των νανοσωματιδίων σχηματισμό επαφών φαινομένου σήραγγας. Η μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα παρουσίαζε εκθετική εξάρτηση συμφωνώντας με το μοντέλο της σχέσης (2.36), έως ποσοστιαία παραμόρφωση 0.5%.

Θεωρώντας ένα μοντέλο της συνολικής αντίστασης στο επίπεδο (planar) της πολυστρωματικής δομής PtNPs/ $Al_2O_3$ , όπου αυτή ισούται με το άθροισμα της αντίστασης μεταλλικής διεπαφής μεταξύ νανοσωματιδίων και της αντίστασης φαινομένου tunneling, λαμβάνουν υπόψη και την μεταβολή αντίστασης μεταλλικών επαφών (short circuit junctions) λόγω παραμόρφωσης (βλ ενδιάμεσο τύπο της σχέσης (2.4). Με βάση το μοντέλο αυτό προσεγγίζουν και θεωρητικά την πειραματική συμπεριφορά του αισθητήρα, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα ποσοστό νανοσωματιδίων που έχουν μεταξύ τους ωμικές επαφές και συνεισφέρουν στην χαμηλή ευαισθησία στις μικρές παραμορφώσεις. Η ύπαρξη ωμικών επαφών αποδίδεται είτε στην ανεπαρκή κάλυψη των νανοσωματιδίων από τα διαδοχικά στρώματα  $Al_2O_3$  (επιτρέποντας έτσι την φυσική επαφή του υλικού μεταξύ των στρωμάτων των νανοσωματιδίων), είτε στην ύπαρξη ατελειών που λειτουργούν ως αγωγίμα μονοπάτια μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Σε μια μετέπειτα εργασία, η ίδια ομάδα<sup>61</sup> ανέπτυξε την ίδια γεωμετρία αισθητήρων με πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία μέσω πρόκλησης ρωγμών στην επιφάνεια του υμενίου Pt/ $Al_2O_3$ . Ειδικότερα, παραμορφώνοντας τον αισθητήρα για πρώτη φορά παρατήρησαν ότι σε τιμές παραμόρφωσης μεγαλύτερες του 0.6% και 0.95% η αντίσταση εμφάνιζε απότομες αλλαγές. Ειδικότερα παρατήρησαν μια ραγδαία αύξηση 2 τάξεων μεγέθους μετά την τιμή 0.95%. Κατά τις επόμενες παραμορφώσεις από 0 έως 0.6%, αυτή η ραγδαία μεταβολή εμφανίζονταν περίπου στο 0.3%, υποδηλώνοντας την δημιουργία ρωγμών που προκαλούσαν ασυνέχεια στην μεταφορά του φορτίου διαμέσου της πολυστρωματικής δομής Pt/ $Al_2O_3$ . Στο μοντέλο που προτείνουν και που βασίζεται στην εργασία των Choi et al.<sup>43</sup> η μεταβολή της αντίστασης ελέγχεται μέσω του ανοίγματος και του κλεισίματος των ρωγμών μετά από μια κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης. Η τραχύτητα των ρωγμών καθορίζει και την κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης για την οποία τα όρια της ρωγμής χάνουν επαφή, οδηγώντας σε αύξηση της αντίστασης. Θεωρώντας μια «τριωνώτη» δομή στο χείλος της ρωγμής (Σχήμα 2.8), όπου το ύψος της τραχείας επιφάνειας είναι  $h_0$  (asperity height) και το πλάτος της ρωγμής  $x$ , η αντίσταση της ρωγμής θα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_c = R_o \left(1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^B\right) \quad (2.38)$$

Όπου  $\varepsilon_0$  η κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης για την οποία το  $x=h_0$  και  $B$  μια γεωμετρική παράμετρος



**Σχήμα 2.8:** Σχηματική αναπαράσταση ρωγμής σε πολυκρυσματική δομή νανοσωματιδίων/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>61</sup>

Σύμφωνα με την εργασία των Puyoo et al.<sup>61</sup> οι αισθητήρες εμφάνιζαν παράγοντα ευαισθησίας  $2 \cdot 10^4$  σε παραμορφώσεις έως 1%.

Έξι λόγοι που καθιστούν τους αισθητήρες νανοσωματιδίων υποσχόμενους σε σχέση με τους συμβατικούς αισθητήρες είναι:

- 1) Ευκολία παρασκευής οποιουδήποτε υλικά νανοσωματιδίων (Au, Ag, Pt, Co) ή κράματα (Au/Ag, Au/Pt).
- 2) Δυνατότητα επιλογής μεγάλης ποικιλίας ligands που εμποδίζουν την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων (alkylthiols, alkanethiolates, dialkyl, disulfides) και κατ' επέκταση έλεγχος της δομής του υμενίου καθώς το μήκος των ligands καθορίζει τις ενδοσωματιδιακές αποστάσεις.
- 3) Δυνατότητα ρύθμισης του σχήματος και μεγέθους, όπου υπάρχει δυνατότητας ελέγχου λόγου επιφανείας προς όγκο και επομένως ρύθμιση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.
- 4) Σύνθεση νανοσωματιδίων με ελεγχόμενη επιφανειακή πυκνότητα, όπου καθορίζονται οι ενδοσωματιδιακές αποστάσεις. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να ελεγχθεί η ευαισθησία του υμενίου.
- 5) Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων επιτρέπει την απλούστευση της κατασκευής των αισθητήρων παραμόρφωσης σε σχέση με άλλες τεχνικές.
- 6) Επέκταση σε εφαρμογές που απαιτούν την μέτρηση μεγαλύτερων παραμορφώσεων σε σχέση με το όριο των συμβατικών εμπορικών αισθητήρων.

### 2.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων στους αισθητήρες νανοσωματιδίων

Κατά την διάρκεια της μελέτης των φυσικών φαινομένων που διέπουν την λειτουργία ενός αισθητήρα, αλλά και της διαδικασίας ανάπτυξης πάσης φύσεως αισθητήρων προκύπτει η ανάγκη της μελέτης της απόκρισης του αισθητήρα στο πραγματικό περιβάλλον, στο οποίο τελικά οι αισθητήρες θα λειτουργήσουν. Παράμετροι όπως θερμοκρασία, πίεση, σχετική υγρασία, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην επίδραση στη λειτουργία ενός αισθητήρα και στην ικανότητα του να αντιδρά μονάχα στο εξωτερικό ερέθισμα για το οποίο είναι προορισμένος και όχι σε άλλα ερεθίσματα λόγω μεταβολής των περιβαλλοντικών παραμέτρων. Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια είναι ευαίσθητοι σε μεταβολές της θερμοκρασίας και της υγρασίας, κάτι που οφείλεται στην μεγάλη ενεργό επιφάνεια τους και την φύση των μηχανισμών αγωγιμότητας του υμενίου νανοσωματιδίων.

Σύμφωνα με την σχέση (2.18) η αντίσταση εξαρτάται από την θερμοκρασία, λόγω του θερμικά ενεργοποιημένου μοντέλου διέλευσης σήραγγας που συζητήθηκε παραπάνω. Αυτό έχει αποτέλεσμα τα υμένα νανοσωματιδίων που έχουν επιφανειακές πυκνότητες στην περιοχή μετάβασης μονωτή-μετάλλου να εμφανίζουν αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή αντίστασης (temperature coefficient of resistivity, TCR). Στην εργασία των Yajadda et al.<sup>62</sup> μελετήθηκε η εξάρτηση της αντίστασης νησίδων χρυσού από την θερμοκρασία για διάφορες μορφολογίες. Ο έλεγχος της μορφολογίας και του πάχους των υμενίων επιτυγχάνονταν μέσω ιοντοβολής και ανόπτησης υπό κενό. Θεωρώντας το φαινόμενο της εξάρτησης της αντίστασης από την θερμοκρασία ως την συνεισφορά του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου διέλευσης σήραγγας στα διάκενα των νησίδων και της σκέδασης του φορτίου στο εσωτερικό των μεταλλικών νησίδων παρατηρούνται δύο αντικρουόμενα φαινόμενα. Στην περίπτωση του πλήρους μεταλλικού υμενίου η αντίσταση λόγω σκέδασης φορτίου στο πλέγμα των συνεχών νησίδων έχει εξάρτηση  $R \propto T$  και ο TCR είναι θετικός, ενώ στην περίπτωση του υμενίου κοντά στο κατώφλι διαφυγής η αντίσταση στο διάκενο μεταξύ των νησίδων εμφανίζει Arrhenius εξάρτηση  $R \propto e^{1/T}$  και ο TCR είναι αρνητικός καθώς υπερσχύει αυτός ο μηχανισμός.

Παρατηρήθηκε ότι με την μείωση της απόστασης των πλησιέστερων νησίδων και την αύξηση του μέσου μεγέθους τους (για πάχος υμενίου 21 nm), η ενέργεια φόρτισης ελαχιστοποιούνται και κατά συνέπεια η εξάρτηση Arrhenius γίνονται πολύ ασθενής. Με αυτό τον τρόπο οι δύο συνεισφορές στην συνολική αντίσταση εξισορροπούνταν και η διάταξη παρουσίαζε πολύ μικρό TCR σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από -263 έως 27 °C. Αργότερα οι Yi et al.<sup>63</sup> σε μια μελέτη τους κατασκεύασαν υμένα νησίδων χρυσού μέσω θερμικής εξάχνωσης πάνω σε υποστρώματα PET ως αισθητήρες παραμόρφωσης και δόνησης. Μέσω του ελέγχου του χρόνου της εναπόθεσης, υμένα με διαφορετικά πάχη και μορφολογίες νησίδων αναπτύχθηκαν και μελετήθηκε η συμπεριφορά της αντίστασης τους με την θερμοκρασία. Ελέγχοντας το πάχος του υμενίου μεταξύ του μονωτικού και μεταλλικού χαρακτήρα, οι Yi et al κατασκεύασαν για ένα κρίσιμο πάχος υμένιο στα 5.5 nm όπου οι δύο μηχανισμοί «ακυρώνονται» και ο TCR γίνεται απειροελάχιστος στο εύρος ~27-100 °C,

οδηγώντας έτσι σε έναν αισθητήρα παραμόρφωσης χωρίς ολίσθηση της αντίστασης λόγω μεταβολής θερμοκρασίας.

Μια άλλη περιβαλλοντική παράμετρος που έχει μελετηθεί εκτενώς στην λειτουργία της ευρύτερης οικογένειας των αισθητήρων νανοσωματιδίων είναι η υγρασία. Η απόκριση υμενίων νανοσωματιδίων παρουσία υδρατμών, αλλά και ατμών διαφόρων αναλυτών, είχε προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών από πολύ νωρίς στην διάρκεια μελέτης των αισθητήρων για την ανίχνευση χημικών ουσιών<sup>64</sup>. Η αλληλεπίδραση των μορίων από ατμούς διαφόρων αερίων με την ευαίσθητη επιφάνεια των νανοσωματιδίων, αποτέλεσε πεδίο μελέτης είτε για την ανάπτυξη αισθητήρων νανοσωματιδίων για την ανίχνευση ακριβώς αυτών των ουσιών, είτε για την διερεύνηση της επίδρασης τους στην λειτουργία αισθητήρων που έχουν σαν σκοπό μέτρηση άλλου εξωτερικού ερεθίσματος (παραμόρφωση, πίεση, δόνηση). Υπό αυτό το πρίσμα οι αισθητήρες νανοσωματιδίων αναδεικνύονται ως πολύ-λειτουργικές πλατφόρμες ανίχνευσης, εκμεταλλευόμενοι κάθε φορά τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης με διάφορα εξωτερικά ερεθίσματα.

Η μελέτη της επίδρασης της υγρασία σε υμένια νανοσωματιδίων συναντάται πρωτίστως σε μελέτες για την ανάπτυξη αισθητήρων χημειοαντίστασης (chemiresistive sensors)<sup>64-70</sup>. Σε αυτού του τύπου τους αισθητήρες τα μόρια ενός αναλύτη προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και των συνδετικών μορίων τους στα διάκενα των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων, προκαλώντας αλλαγές στην μεταφορά φορτίου και κατ' επέκταση στην αντίσταση του αισθητήρα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία απαντώνται δύο μηχανισμοί μεταβολής της αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων σε περιβάλλον υδρατμών υγρασίας ή άλλων αέριων ουσιών. Στην πρώτη περίπτωση η προσρόφηση μορίων υγρασίας έχει ως αποτέλεσμα την διόγκωση του υμενίου νανοσωματιδίων και την αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης. Στην δεύτερη περίπτωση, τα μόρια υγρασίας διαμορφώνουν ένα περιβάλλον γύρω από τα νανοσωματίδια με μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από ότι του αέρα ή των ligands τα οποία τα συγκρατούν.

Η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (σχέση (2.17)) και την μείωση του φράγματος δυναμικού στην επαφή μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων και κατά συνέπεια τη μείωση της αντίστασης. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, το είδος και το μήκος των συνδετικών μορίων, η πολικότητα και συγκέντρωση των μορίων υγρασίας καθορίζουν την εμφάνιση του ενός ή του άλλου μηχανισμού. Τα μόρια των υδρατμών προσροφούνται στην επιφάνεια των συνδετικών μορίων προκαλώντας διόγκωση και αύξηση του μήκους των ligands ή και τροποποίηση της διηλεκτρικής τους σταθεράς. Για παράδειγμα, στην εργασία των Foos et al.<sup>66</sup>, οι πολικοί υδρατμοί της υγρασίας σε συνδυασμό με τα περισσότερο υδρόφιλα μόρια του τετρα-εθυλένοξειδίου (tetra-ethylene oxide) με ομάδες θιόλης που γεφύρωναν νανοσωματίδια χρυσού, είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση της αντίστασης του υμενίου νανοσωματιδίων σε αντίθεση με τα μόρια δι- και τρι-εθυλένοξειδίου για τα οποία η αντίσταση αύξανε. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στην εργασία των Joseph et al.<sup>67</sup>, όπου νανοσωματίδια χρυσού ανάλογα με τον τύπο του ligand εμφανίζουν αρνητική μεταβολή ή απειροελάχιστη θετική

απόκριση σε συγκέντρωση υγρασίας, αλλά και μεγαλύτερες μεταβολές σε συγκεντρώσεις άλλων πτητικών οργανικών αναλυτών (προπανόλη, τολουένιο).

Εδώ οι μηχανικές ιδιότητες του ligand παίζουν ρόλο καθώς περισσότερο άκαμπτα μόρια δεν οδηγούν σε αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων και υπερισχύει το φαινόμενο της αύξησης της αγωγιμότητας λόγω της διαφορετικής διηλεκτρικής σταθεράς. Σε άλλες εργασίες, μετρήσεις σε περιβάλλον μεταβλητής υγρασίας διαπιστώνουν την αύξηση της αντίστασης σε υμένα νανοσωματιδίων χρυσού τροποποιημένα με κατάλληλα συνδεδετικά μόρια, όπως τα ελαστικά, υδρόφοβα μόρια δωδεκανοθιόλης (συναντώνται στην προαναφερθείσα εργασία των Joseph et al.) και την διακύμανση της ευαισθησίας στην υγρασία ανάλογα με τον τύπο του ligand και την μορφολογία των υμενίων.<sup>67-71</sup> Εκτός των άλλων όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η μορφολογία των νανοσωματιδίων επηρεάζει τους μηχανισμούς αγωγιμότητας οι οποίοι με τη σειρά τους είναι ευαίσθητοι σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως η παραμόρφωση. Συνεπώς η ευαισθησία στην υγρασία θα πρέπει επίσης να επηρεάζεται από την μορφολογία του υμενίου.

Για παράδειγμα στην εργασία των Zhao et al.<sup>71</sup> μελετήθηκε η απόκριση μονοστρωματικών και πολυστρωματικών υμενίων σε μορφή λωρίδων (stripes) με μέση διάμετρο νανοσωματιδίων χρυσού 15 nm, στην μεταβολή της υγρασίας. Στο μονοστρωματικό υμένιο η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας, ενώ στο πολυστρωματικό υμένιο η αντίσταση αυξάνεται. Στην πρώτη περίπτωση η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς και η μείωση της ενδοσωματιδιακής απόστασης των νανοσωματιδίων λόγω μείωσης του πλάτους της λωρίδας συνεισφέρουν στην αύξηση της διέλευσης φορτίου, καθώς ο μηχανισμός αγωγιμότητας κυριαρχείται από τα φαινόμενα φόρτισης ηλεκτρονίων. Αντίθετα στις πολυστρωματικές λωρίδες το υμένιο διογκώνεται και οι ενδοσωματιδιακές αποστάσεις αυξάνονται μειώνοντας την διέλευση φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Η διογκωση του υμενίου νανοσωματιδίων και η μεταβολή των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων κατά την προσρόφηση διαφόρων αναλυτών έχει διαπιστωθεί πειραματικά στις εργασίες των Wan et al.<sup>72</sup> και Olichwer et al.<sup>73</sup> μέσω περίθλασης ακτίνων-X (small-angle X-ray scattering) και Zhang et al.<sup>65</sup> μέσω ελλεισομετρίας. Στην εργασία των Olichwer et al., η ποσοστιαία αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων στην μέγιστη συγκέντρωση αναλύτη ήταν ~6% για νανοσωματίδια με μέση διάμετρο 3.7 nm και απόσταση 2 nm) Το ίδιο φαινόμενο επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση της υγρασίας στην εργασία των Digianantonio et al.<sup>74</sup>

Αύξηση της αντίστασης υπό την επίδραση της υγρασίας έχει παρατηρηθεί και σε υμένιο νανοησίδων κατασκευασμένων μέσω θερμικής εξάχνωσης<sup>63</sup> και όχι με χημικό τρόπο, δηλαδή χωρίς την παρουσία συνδεδετικών μορίων που προσροφούν τα μόρια υγρασίας. Στην περίπτωση αυτή το πάχος του υμενίου επιδρούσε στην απόκριση του στην υγρασία καθώς παχύτερα υμένα με μεταλλική συμπεριφορά παρουσίαζαν πολύ χαμηλή απόκριση στην υγρασία σε σχέση με τα λεπτότερα. Η επίδραση της υγρασίας στην ευαισθησία των αισθητήρων παραμόρφωσής βασισμένων σε νανοσωματίδια έχει μελετηθεί λίγο και σχετικά πρόσφατα με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Στην εργασία των Yin et al.<sup>70</sup> μελετήθηκε η απόκριση λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων Au υπό την εφαρμογή παραμόρφωσης σε περιβάλλον ατμών υγρασίας και άλλων αναλυτών. Στην περίπτωση της υγρασίας, η παραμόρφωση των νανοσωματιδίων επέτρεπε σε μεγαλύτερο αριθμό υδρατμών να

εισχωρήσουν στα διευρυμένα κενά μεταξύ των νανοσωματιδίων και λόγω υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς να διευκολύνουν την αγωγιμότητα.

Αντίθετα, παρουσία άλλων αναλυτών, η επιβολή ορισμένης τιμής εφελκυστικής παραμόρφωσης είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη αύξηση αντίστασης (μείωση αγωγιμότητας) σε σχέση με την παραμόρφωση σε ξηρό περιβάλλον αζώτου. Η αυξημένη απόκριση αυτή οφείλεται στην φύση των μηχανισμών αγωγιμότητας που εξετάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, όπου η μεταβολή της αντίστασης (σχέση (2.36)) εξαρτάται από την διηλεκτρική σταθερά του μέσου και τις ενδοσωματιδιακές αποστάσεις. Επιπρόσθετα, στην εργασία των Olichwer et al.<sup>69</sup>, παρατηρήθηκε ένα ισοδύναμο φαινόμενο, κατά το οποίο η απόκριση σε κάποιους αναλύτες (τολουένιο, προπανόλη) μεταβάλλονταν όταν τα νανοσωματίδια κάμπτονταν εφελκυστικά. Συγκεκριμένα με την αύξηση της συγκέντρωσης των ατμών, η μεταβολή της αντίστασης αυξάνονταν, όχι όμως και στην περίπτωση της υγρασίας όπου τα αποτελέσματα ήταν αμφιλεγόμενα. Σε αυτές τις δύο παραπάνω περιπτώσεις η αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων λόγω κάμψης, έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση περισσότερων μορίων αναλύτη στα κενά και την περαιτέρω διόγκωση του υμενίου με συνέπεια την αύξηση της συνολικής αντίστασης του. Σύμφωνα με την μελέτη τους, προτείνουν ότι η δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια των υμενίων κατά την παραμόρφωση, γεγονός που το επιβεβαίωσαν και από εικόνες SEM, διευκολύνει την διόγκωση τους στην κάθετη διεύθυνση.

Αργότερα οι Digianantonio et al.<sup>74</sup> μελέτησαν την επίδραση μόνο της υγρασίας στην απόκριση αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε τροποποιημένα νανοσωματίδια Au μέσης διαμέτρου ~15 nm πάνω σε υποστρώματα πολυϊμιδίου. Μεταβάλλοντας την σχετική υγρασία από 6 έως 60% παρατήρησαν αύξηση του παράγοντα ευαισθησίας στην παραμόρφωση κατά 50%. Αντίθετα με τα αποτελέσματα των Yin et al.<sup>70</sup>, η απόκριση της αντίστασης στην κάμψη κατά την αύξηση της υγρασίας ήταν θετική και μεγαλύτερη σε σχέση με ένα ξηρό περιβάλλον (σχετική υγρασία 6%). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωναν τις δύο προαναφερθείσες εργασίες για τον ρόλο της προσρόφησης των υδρατμών στα ενδοσωματιδιακά κενά και την διόγκωση του υμενίου υπό παραμόρφωση. Στην ίδια μελέτη οι συγγραφείς προτείνουν ένα τρόπο προστασίας των νανοσωματιδίων από την υγρασία, για τον οποίο θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε επόμενα κεφάλαια.

Από τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη για μείωση της επίδρασης των περιβαλλοντικών παραγόντων όπως είναι η υγρασία. Όπως φαίνεται η υγρασία ενδέχεται να μεταβάλλει τις ηλεκτρικές ιδιότητες σε βάθος χρόνου και την ευαισθησία των νανοσωματιδίων στην παραμόρφωση, καθιστώντας έτσι αναξιόπιστη μια μέτρηση σε μεταβαλλόμενο περιβάλλον υγρασίας. Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε μεταλλικά νανοσωματίδια, έχουν μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία, ως προς την βελτίωση της ευαισθησίας τους, την μηχανική τους σταθερότητα και την δυνατότητα λειτουργίας τους σε διάφορες εφαρμογές. Απαιτείται όμως η μελέτη της λειτουργίας τους σε περιβάλλον μεταβαλλόμενης υγρασίας. Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφεται η ανάπτυξη αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε μεταλλικά νανοσωματίδια, τα οποία κατασκευάζονται με ιοντοβολή και όχι με χημικές μεθόδους, όπως είναι συνηθέστερο σε παρόμοιες εργασίες. Επίσης θα συζητηθεί το

φαινόμενο επίδρασης της υγρασίας στους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων αλλά και ο τρόπος προστασίας τους.

## ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- i. J. Wilson, Sensor Technology Handbook, Elsevier, USA, 2005
- ii. J. W. Gardner, Microsensors: Principles and Applications, 2<sup>nd</sup> edition, Willey,
- iii. <http://www.icinsights.com/news/bulletins/Optoelectronics-SensorsActuators-Discretes-Climb-Again--/> (έκθεση της IC Insights, 2018 O-S-D Report—A Market Analysis and Forecast for Optoelectronics, Sensors/Actuators, and Discretes)

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) <https://www.alliedmarketresearch.com/sensor-market>
- 2) K. Petersen, Silicon as a mechanical material, Proc. IEEE, 70,1982
- 3) J. Brugger, R. A. Buser, N. F. Rooji, Silicon cantilevers and tips for scanning force microscopy, Sensors and Actuators A, 34, 193-200, 1992.
- 4) Y. C. Tai, R. S. Muller, Integrated stylus-force gauge, Sensors and Actuators A21-A23, 410-412, 1990.
- 5) J. M. Borky, K. D. Wise, Integrated signal conditioning for silicon pressure sensors, IEEE Transactions on Electron Devices, 26, 1906-1910, 1979
- 6) C. Durkan, M. E. Welland, Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires, Physical Review B, 61, 14215, 2000
- 7) Q. Huang, C. M. Lilley, M. Bode, R. Divan, Surface and size effects on the electrical properties of Cu nanowires, Journal of Applied Physics, 104, 023709, 2003
- 8) K. Fuchs, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 34, 100, 1938
- 9) E. H. Sondheimer, Mean free path of electrons in metals, Advances in Physics, 1, 1, 1952
- 10) A. F. Mayadas, M. Shatzkes, M. Janak, Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces, Applied Physics Letters, 14, 345, 1969
- 11) A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces, Physical Review B, 1, 1382, 1970
- 12) Y. Liu, Y. Wang, R. O. Claus, Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity, Chemical Physics Letters, 298, 315, 1998
- 13) M. D. Musick, C. D. Keating, L. A. Lyon, S. L. Botsko, D. J. Peña, W. D. Holliway, T. M. McEvoy, J. N. Richardson, M. J. Natan, Metal Films Prepared by

- Stepwise Assembly. 2. Construction and Characterization of Colloidal Au and Ag Multilayers, *Chemistry of Materials*, 12, 2869, 2000
- 14) J. M. Wessels, H.-G. Nothofer, W. E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vosmeyer, A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, Optical and Electrical Properties of Three-Dimensional Interlinked Gold Nanoparticle Assemblies, *Journal of American Chemical Society*, 126, 3349, 2004
  - 15) A. Zabet-Khosousi, A. Dhirani, Charge transport in nanoparticle assemblies, *Chemical Reviews*, 108, 4072-4124, 2008
  - 16) J. G. Simmons, Potential Barriers and Emission-Limited Current Flow Between Closely Spaced Parallel Metal Electrodes, *Journal of Applied Physics*, 35, 2472, 1964
  - 17) W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, A1133–A1138, 1965
  - 18) P. Zhang, Scaling for quantum tunneling current in nano- and subnano-scale plasmonic junctions, *Scientific Reports*, 5, 9826, 2015
  - 19) B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, Structural and electrical properties of granular metal films, *Advances in Physics*, 24, 407-461, 1975
  - 20) C. A. Neugebauer, M. B. Webb, Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films, *Journal of Applied Physics*, 33, 74, 1962
  - 21) M. M. Yajadda, Calculating electronic tunnel currents in networks of disordered irregularly shaped nanoparticles by mapping networks to arrays of parallel nonlinear resistors, *Journal of Applied Physics*, 116, 153707, 2014
  - 22) A. A. Middleton, N. S. Wingreen, Collective transport in arrays of small metallic dots, *Physical Review Letters*, 71, 3198, 1993
  - 23) R. Parthasarathy, X. M. Lin, H. M. Jaeger, Electronic Transport in Metal Nanocrystal Arrays: The Effect of Structural Disorder on Scaling Behavior, *Physical Review Letters*, 87, 186807, 2001
  - 24) L. Clarke, M. N. Wybourne, L. O. Brown, J. E. Hutchison, M. Yan, S. X. Cai, J. F. W. Keana, Room-temperature Coulomb-blockade-dominated transport in gold nanocluster structures, *Semiconductor Science and Technology*, 13, A111, 1998
  - 25) H. E. Romero and M. Drndic, Coulomb blockade and hopping conduction in PbSe quantum dots, *Physical Review Letters*, 95, 156801
  - 26) T. B. Tran, I. S. Beloborodov, J. Hu, X. M. Lin, T. F. Rosenbaum, H. M. Jaeger, Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays, *Physical Review B*, 78, 075437, 2008
  - 27) P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Hopping conductivity in granular metals, *Physical Review Letters*, 31, 44-47, 1973
  - 28) R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. Chen, C. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, Monolayers in three dimensions: NMR, SAXS, thermal, and electron hopping Studies of alkanethiol stabilized gold clusters, *Journal of American Chemical Society*, 117, 12537-12548, 1995

- 29) A. Zabet-Khosousi, P. E. Trudeau, Y. Suganuma, Al-A. Dhirani, Metal to insulator transition in films of molecularly linked gold nanoparticles, *Physical Review Letters*, 96, 156403, 2006
- 30) N. F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1, 1, 1968
- 31) A. L. Efros, B. I. Shklovskii, Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems, *Journal of Physics C*, 8, L49, 1975
- 32) D. V. Averin Y. V. Nazarov, Virtual electron diffusion during quantum tunneling of the electric charge, *Physical Review Letters*, 65, 2446, 1990
- 33) I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, Coulomb effects and hopping transport in granular metals, *Physical Review B*, 72, 125121, 2005
- 34) T. B. Tran, I. Beloborodov, X. M. Lin, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, H. M. Jaeger, Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays, *Physical Review Letters*, 95, 076806, 2005
- 35) S. R. Broadbent, J. M., Hammersley, Percolation processes, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53, 629—641, 1957
- 36) N. F. Mott, Review lecture: Metal–insulator transitions, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 382, 1, 1982
- 37) K. H. Müller, G. Wei, B. Raguse, J. Myers, Three-dimensional percolation effect on electrical conductivity in films of metal nanoparticles linked by organic molecules, *Physical Review B*, 68, 155407, 2003
- 38) K.-H. Müller, M. M. A. Yajadda, Electron transport in discontinuous gold films and the effect of Coulomb blockade and percolation, *Journal of Applied Physics*, 111, 123705, 2012
- 39) M. M. A. Yajadda, Calculating electronic tunnel currents in networks of disordered irregularly shaped nanoparticles by mapping networks to arrays of parallel nonlinear resistors, *Journal of Applied Physics*, 116, 153707, 2014
- 40) M. M. A. Yajadda, K.-H. Müller, K. Ostrikov, Effect of Coulomb blockade, gold resistance, and thermal expansion on the electrical resistance of ultrathin gold films, *Physical Review B*, 84, 235431, 2011
- 41) T. Q. Trung, N-E. Eung, Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare, *Advanced Materials*, 28, 4338-4372, 2016
- 42) R. S. Karmakar, Yu-J. Lu, Yi Fu, K-C Wei, S.-H. Chan, M.-C. Wu, J.-W. Lee, Tzu-K. Lin & J.-C. Wang, Cross-talk immunity of PEDOT:PSS pressure sensing arrays with gold nanoparticle incorporation, *Scientific Reports*, 7, 12252, 2017
- 43) Y. W. Choi, D. Kang, P. V. Pikhitsa, T. Lee, S. M. Kim, G. Lee, D. Tahk & M. Choi, Ultra-sensitive pressure sensor based on guided straight mechanical cracks, *Scientific Reports*, 7, 40116, 2017
- 44) J. Tolvanen, J. Hannu, H. Jantunen, Stretchable and washable strain sensor based on cracking structure for human motion monitoring, *scientific reports*, 8, 13241, 2018

- 45) J. Ye, T. Yang, Y. Zhang, Li Lin, Single-crack-activated ultrasensitive impedance strain sensor, *Advanced Materials Interfaces*, 19, 1800616, 2018
- 46) M. Segev-Bar, H. Haick, Flexible sensors based on nanoparticles, *ASC Nano*, 7, 8366-8378, 2013
- 47) W. Zhao, J. Luo, S. Shan, J. P. Lombardi, Y. Xu, K. Cartwright, S. Lu, M. Poliks, C-J Zhong, Nanoparticle-structured highly sensitive and anisotropic gauge sensors, *Small*, 11, 4509-4516, 2015
- 48) W. S. Lee, S.-W. Lee, H. Joh, M. Seong, H. Kim, M. Su Kang, Ki-H. Cho, Y.-Mo Sung, S. Ju Oh, Designing metallic and insulating nanocrystal heterostructures to fabricate highly sensitive and solution processed strain gauges for wearable sensors, *Small*, 13, 1702534, 2017
- 49) D. Kang, P. V. Pikhitsa, Y. W. Choi, C. Lee, S. S. Shin, L. Piao, B. Park, K.-Y. Suh, T. Kim, M. Choi, Ultrasensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system, *Nature*, 516, 222-226, 2014
- 50) C. Dhong, S. J. Edmunds, J. Ramírez, L. V. Kayser, F. Chen, J. V. Jokerst, D. J. Lipomi, Optics-Free, Non-contact measurements of fluids, bubbles and particles in microchannels using metallic nano-islands on grapheme, 18, 5306-5311, 2018
- 51) J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G. R. Baxter, B. Raguse, G. J. J. B. de Groot, R. Chai, M. Roberts, L. Wiczorek, Nanoparticle films as sensitive strain gauges, *Applied Physics Letters*, 18, 183105, 2007
- 52) P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G. A. Maier, A. Satka, J. Perlich, S. V. Roth, Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer—SAXS study, *Nanotechnology*, 21, 385702, 2010
- 53) J. L. Tanner, D. Mousadakos, K. Giannakopoulos, E. Skotadis, D. Tsoukalas, High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles, *Nanotechnology*, 23, 285501, 2012
- 54) C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens, L. Ressier, Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 14494-14499, 2011
- 55) N. M. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, G. Viau, L. Ressier, Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective self assembly: strain sensitivity and hysteresis with respect to nanoparticle sizes, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 1935-1940, 2013
- 56) C.-W. Jiang, I.-C. Ni, S.-D. Tzeng, W. Kuo, Nearly isotropic piezoresistive response due to charge detour conduction in nanoparticle thin films, 5, 11939, 2015
- 57) G. Wang, W. Jiao, L. Yi, Y. Zhang, Ke Wu, C. Zhang, X. Lv, L. Qian, J. Li, S. Yuan, L. Chen, Topography-specific isotropic tunneling in nanoparticle monolayer with sub-nm scale crevices, *Nanotechnology*, 27, 405701, 2016
- 58) W. Zhao, J. Luo, S. Shan, J. P. Lombardi, Yvonne Xu, K. Cartwright, S. Lu, M. Poliks, C.-J. Zhong, Nanoparticle-structured highly sensitive and anisotropic gauge sensors, *Small*, 11, 4509-4516, 2015
- 59) E. Puyoo, C. Malhaire, D. Thomas, R. Rafaël, M. R' Mili, A. Malchère, L. Roiban, S. Koneti, M. Bugnet, A. Sabac, M. Le Berre, Metallic nanoparticle-based strain

- sensors elaborated by atomic layer deposition, *Applied Physics Letters*, 110, 123103, 2017
- 60) E. Puyoo, S. Brottet, R. Rafaël, C. Malhaire, Ultrahigh sensitivity to strain of cracked thin films based on metallic nanoparticles in a dielectric matrix, *IEEE Sensors Letters*, 2, 2501104, 2018
  - 61) M. M. A. Yajadda, I. Levchenko, K. Ostrikov, Gold nanoresistors with near-constant resistivity in the cryogenic-to-room temperature range, *Journal of Applied Physics*, 110, 023303, 2011
  - 62) L. Yi, W. Jiao, C. Zhu, K. Wu, C. Zhang, L. Qian, S. Wang, Y. Jiang, S. Yuan, Ultrasensitive strain gauge with tunable temperature coefficient of resistivity, *Nano Research*, 9, 1346-1357, 2016
  - 63) H. Woltjen, A. W. Snow, Colloidal metal–insulator–metal ensemble chemiresistor sensor, *Analytical Chemistry*, 70, 2856, 1998
  - 64) H. L. Zhang, S. D. Evans, J. R. Henderson, R. E. Miles, T. H. Shen, Vapour sensing using surface functionalized gold nanoparticles, *Nanotechnology*, 13, 439–444, 2002
  - 65) E. E. Foos, A. W. Snow, M. E. Twigg, M. G. Ancona, Thiol-terminated di-, tri-, and tetraethylene oxide functionalized gold nanoparticles: a water-soluble, charge-neutral cluster, *Chemistry Materials*, 14, 2401-2408, 2002
  - 66) Y. Joseph, A. Peic, X. Chen, J. Michl, T. Vossmeier, A. Yasud, Vapor sensitivity of networked gold nanoparticle chemiresistors: importance of flexibility and resistivity of the interlinkage *J. Phys. Chem. C*, 111, 12855-12859, 2007
  - 67) G. Konvalina, H. Haick, Effect of humidity on nanoparticle-based chemiresistors: a comparison between synthetic and real-world samples, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 317-325, 2011
  - 68) N. Olichwer, E. W. Leib, A. H. Halfar, A. Petrov, T. Vossmeier, Cross-linked gold nanoparticles on polyethylene: resistive responses to tensile strain and vapors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 6151–6161, 2012
  - 69) J. Yin, P. Hu, J. Luo, L. Wang, M. F. Cohen, C. J. Zhong, Molecularly mediated thin film assembly of nanoparticles on flexible devices: electrical conductivity versus device strains in different gas/vapor environment, *ACS Nano*, 5, 6516–6526, 2011
  - 70) P. Zhang, Y. Dai, J. Viktorova, A. Offenhäusser, D. Mayer, Electronic responses to humidity in monolayer and multilayer AuNP stripes fabricated by convective self-assembly, *Physics Status Solidi A*, 215, 1700950, 2018
  - 71) Y. Wan, N. Goubet, P.-A. Albouy, N. Schaeffer, M.-P. Pileni, Hierarchy in Au nanocrystal ordering in a supracrystal: ii. Control of interparticle distances, *Langmuir*, 29, 13576–13581, 2013
  - 72) N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, T. Vossmeier, Gold nanoparticle superlattices: correlating chemiresistive responses with analyte sorption and swelling, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 8214, 2016
  - 73) L. Digianantonio, M. Gauvin, T. Alnasser, D. Babonneau, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau, A. Coati, Y. Garreau, L. Ressler, *Journal of Physical Chemistry C*, Influence

of the humidity on nanoparticle-based resistive strain gauges, 120, 5848-5854, 2016

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ALD ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΓΡΑΣΙΑ

#### 3.1 Μέθοδος κατασκευής αισθητήρων παραμόρφωσης μεταλλικών νανοσωματιδίων

##### 3.1.1 Κατασκευή αισθητήρων βασισμένων σε υμένα νανοσωματιδίων Pt

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μικρο-αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε μεταλλικά νανοσωματίδια πλατίνας (Pt). Η μελέτη αυτή βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας πάνω στον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση της ευαισθησίας αυτών των αισθητήρων, η αρχή λειτουργίας των οποίων περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο αισθητήρας αποτελεί ένα πλέγμα ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (interdigitated electrodes, IDEs) κατασκευασμένο πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου ή εύκαμπτου πολυϊμιδίου τύπου Kapton. Πάνω από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων εναποτίθενται νανοσωματίδια Pt, ελεγχόμενης επιφανειακής κάλυψης, των οποίων η αντίσταση είναι ευαίσθητη στην παραμόρφωση. Παρακάτω περιγράφονται τα στάδια κατασκευής του αισθητήρα.

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αποτύπωση της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων μέσω αρνητικής οπτικής λιθογραφίας πάνω στο υπόστρωμα με την χρήση μάσκας από χαλαζία. Η λιθογραφία έγινε σε δισκίδια (wafer) πυριτίου n-type, διαμέτρου 3 ιντσών και πάχους 375  $\mu\text{m}$ , πάνω στα οποία είχε αναπτυχθεί θερμικά  $\text{SiO}_2$  πάχους 500 nm, είτε σε τετράγωνα κομμάτια πολυϊμιδίου πάχους 125  $\mu\text{m}$ . Είναι κρίσιμο το υπόστρωμα να είναι μονωτικό, ώστε να μην επιτρέπει την διαρροή ρεύματος όταν στα ηλεκτρόδια εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού. Το δισκίδιο πυριτίου και το πολυϊμίδιο καθαρίζονται σε λουτρό υπερήχων για 4 λεπτά μέσα σε ακετόνη, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί ξέπλυμα με ισοπροπανόλη (2-propanol), απιονισμένο νερό (D.I.) αγωγιμότητας 18  $\mu\text{S}/\text{cm}$  και στέγνωμα με αέριο άζωτο καθαρότητας 99.999%. Η επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται με στρώμα φωτοευαίσθητης ρητίνης AZ5241E μέσω επίστρωσης δια περιστροφής (spin coating), όπου το πάχος προκύπτει περίπου 1-1.5  $\mu\text{m}$  για συνθήκες περιστροφής 5000 στροφές ανά λεπτό (rpm) για 1 λεπτό. Στη συνέχεια ακολουθούν διαδοχικά στάδια θέρμανσης της ρητίνης και έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία για την αποτύπωση των σχημάτων της μάσκας στο υπόστρωμα. Η εμφάνιση γίνεται εμβαπτίζοντας το δισκίδιο σε υδροξείδιο της τρι-μεθυλαμμωνίας (tri-methyl-ammonium hydroxide) για περίπου 40-45 sec.

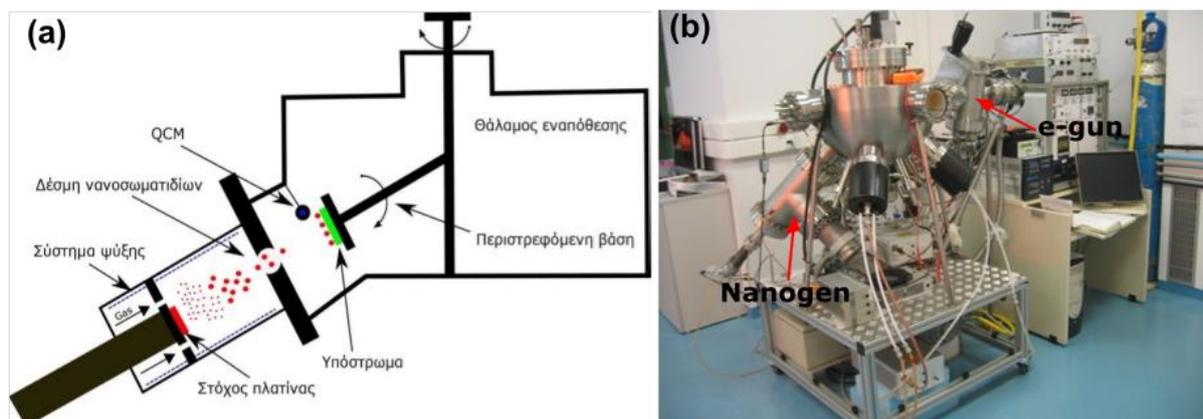
Μετά την εμφάνιση ακολουθεί η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun) ενός υμενίου χρυσού πάχους 30 nm με ένα ενδιάμεσο στρώμα τιτανίου πάχους 4-5 nm για την

αποτελεσματική πρόσφυση του χρυσού πάνω στο  $\text{SiO}_2$ . Η εναπόθεση του τιτανίου γίνεται στα 95 W, με ρεύμα  $I=0.8$  A, ενώ του χρυσού στα 40 W με ρεύμα  $I=0.7$  A. Μετά την εναπόθεση τα δύο μέταλλα έχουν καλύψει τις περιοχές όπου έχει μείνει η ρητίνη και αυτές από τις οποίες η ρητίνη έχει φύγει μέσω της εμφάνισης. Για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος μετάλλου στις περιοχές που έχει μείνει η ρητίνη, το δισκίδιο εμβαπτίζεται σε ακετόνη για τουλάχιστον 12 ώρες. Ύστερα με την χρήση πιπέτας, ρίχνοντας ακετόνη πάνω από το δισκίδιο η εναπομείνουσα ρητίνη απομακρύνεται συμπαρασύροντας τα μέταλλα και αφήνοντας μόνο το μέταλλο στις περιοχές των ηλεκτροδίων και των επαφών. Το δισκίδιο ύστερα μπαίνει σε λουτρό υπερήχων για λίγα δευτερόλεπτα, ώστε να αποκολληθούν τα εναπομείναντα κομμάτια μετάλλου. Τέλος ξεπλένεται με ισοπροπανόλη, νερό D.I. και στεγνώνεται με αέριο άζωτο.

Το επόμενο στάδιο της κατασκευής είναι η εναπόθεση των νανοσωματιδίων πλατίνας. Το δισκίδιο κόβεται με την τεχνική *dicing saw* σε δείγματα διατάσεων 1.2 cm x 0.6 cm, ώστε αυτά να ταιριάζουν με την διάταξη εφαρμογής παραμόρφωσης που θα περιγραφεί παρακάτω. Η κοπή του δισκιδίου σε μικρότερα δείγματα πριν την εναπόθεση των νανοσωματιδίων εξυπηρετεί την τοποθέτηση ορισμένου αριθμού των δειγμάτων σε συγκεκριμένη γεωμετρία στον θάλαμο της εναπόθεσης ώστε να έχουν την ίδια επιφανειακή κάλυψη. Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων γίνεται μέσω μιας τροποποιημένης τεχνικής DC μαγνητικής ιοντοβολής (*gas aggregation synthesis*) σε κενό (Σχήμα 3.1). Ο στόχος του μετάλλου τοποθετείται πάνω από έναν μαγνήτη μέσα σε ένα θάλαμο υψηλού κενού. Μέσα στον θάλαμο υπάρχει ροή αργού και με την εφαρμογή τάσης στον μαγνήτη, το αέριο ιονίζεται δημιουργώντας θετικά φορτισμένα ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα τοιχώματα του θαλάμου είναι γειωμένα. Λόγω πρόσκρουσης των ιόντων στον στόχο, άτομα μετάλλου αποκολλούνται και απομακρύνονται από τον στόχο. Λόγω της ροής του αερίου στην κατεύθυνση εξόδου των ατόμων του στόχου με υψηλή κινητική ενέργεια, αυτά υποχρεώνονται να ταξιδέψουν σε μια ζώνη συσσωμάτωσης (*aggregation zone*) όπου σταδιακά ψύχονται, δημιουργούν υπέρκορους ατμούς και στη συνέχεια συσσωματώματα που διαρκώς το μέγεθος τους αυξάνεται. Η παρουσία αδρανούς αερίου εμποδίζει την έντονη διάχυση των νανοσωματιδίων από την πηγή λόγω των συγκρούσεων των ατόμων με τα ιόντα του αερίου.

Η πορεία τους διακόπτεται από μια μικρή οπή, από την οποία τα νανοσωματίδια διέρχονται στον διπλανό χώρο του θαλάμου στον οποίο βρίσκεται το υπόστρωμα. Λόγω διαφοράς πίεσης δύο τάξεων μεγέθους περίπου μεταξύ των δύο θαλάμων (η πίεση στον θάλαμο που δημιουργούνται τα νανοσωματίδια είναι μεγαλύτερη), τα νανοσωματίδια διαχέονται στον διπλανό χώρο όπου εναποτίθενται πάνω στο υπόστρωμα. Τα δείγματα είναι περιμετρικά τοποθετημένα σε μια κυκλική βάση, σε ορισμένη ακτίνα για την οποία η πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι γνωστή για ορισμένες συνθήκες εναπόθεσης. Η βάση βρίσκεται μπροστά από την οπή εξόδου των νανοσωματιδίων και περιστρέφεται μέσω ενός μοτέρ για την εξασφάλιση καλύτερης ομοιομορφίας του υμενίου νανοσωματιδίων. Η διάταξη παραγωγής νανοσωματιδίων είναι η Nanogen 50 της Mantis Ltd (Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ). Ο ρυθμός εναπόθεσης και το ισοδύναμο πάχους του υμενίου που κατασκευάζεται μετράται μέσω ενός ταλαντευόμενου πιεζοκρυστάλλου ανιχνευτή μάζας (*Quartz Crystal Microbalance, QCM*), ο οποίος τοποθετημένος πάνω σε ένα κινητό στέλεχος, και ο οποίος παρεμβάλλεται μπροστά από την οπή όπου εξέρχονται τα νανοσωματίδια. Με αυτό τον

τρόπο γίνεται ανάγνωση του ρυθμού εναπόθεσης σε Å/s πριν και μετά την εναπόθεση των σωματιδίων μετακινώντας το στέλεχος.



**Σχήμα 3.1:** (a) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παραγωγής νανοσωματιδίων<sup>1</sup>. (b) Άποψη του θαλάμου υψηλού κενού.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων και η επιφανειακή τους πυκνότητα πάνω στο υπόστρωμα ελέγχονται κυρίως από τον χρόνο παραμονής των συσσωματωμάτων μετάλλου στον πρώτο θάλαμο και τον συνολικό χρόνο εναπόθεσης. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής, τα συσσωματώματα αυξάνουν το μέγεθος τους. Ο έλεγχος του χρόνου παραμονής γίνεται μετακινώντας το στέλεχος πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένος ο στόχος μέσα στον χώρο του θαλάμου, αυξομειώνοντας έτσι την απόσταση από την οπή. Ένας άλλος παράγοντας καθορισμού του μεγέθους είναι η τιμή της ροής του αργού, καθώς για μεγαλύτερες τιμές ροής τα συσσωματώματα παραμένουν μικρότερο χρόνο. Παράγοντες όπως η ισχύς της ιοντοβολής και η θερμοκρασία του υποστρώματος καθορίζουν επίσης την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων. Ο έλεγχος της ισχύος γίνεται μέσω ενός τροφοδοτικού ρεύματος-τάσης, όπου ρυθμίζεται η τιμή του ρεύματος και η τιμή της τάσης προσαρμόζεται αυτόματα. Μέσω ενός βερνιέρου με προσαρμοσμένη κλίμακα ο στόχος μπορεί να μετακινείται απόσταση  $D$  από 0 mm έως και 100 mm από την οπή. Οι συνθήκες εναπόθεσης ήταν οι εξής:

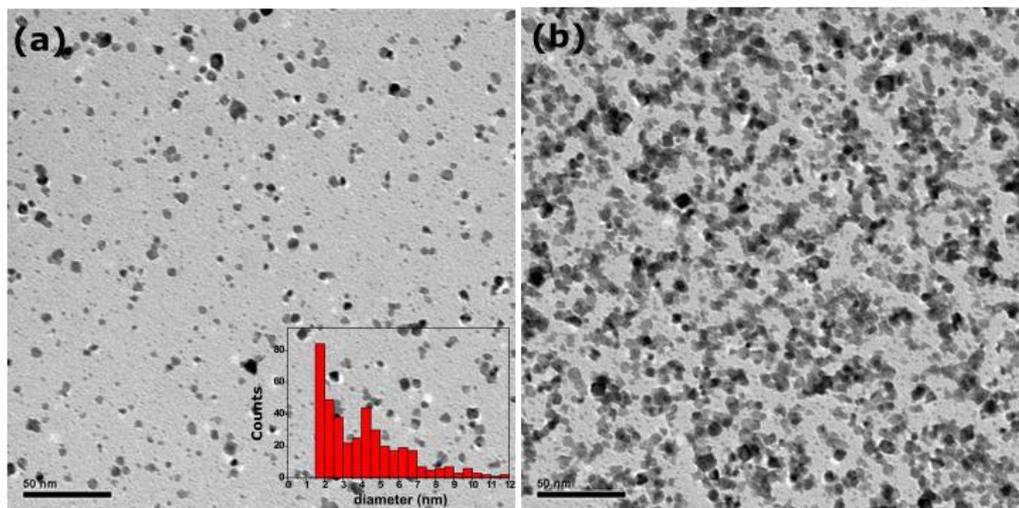
- Τάση 290-350 V, ρεύμα  $I=0.08-0.1$  A.
- Ροή αργού: 60 sccm για  $D=20$ mm, 80 sccm για  $D=100$ . Στην περίπτωση της απόστασης 20 mm τα νανοσωματίδια προέκυπταν με μέση διάμετρο 2 nm, ενώ για  $D=100$ mm η μέση διάμετρος προέκυπτε 4 nm.
- Χρόνος εναπόθεσης 2.5 min και 15 min για  $D=20$  mm και  $D=100$  mm αντίστοιχα.
- Πίεση θαλάμου  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Πριν την εναπόθεση ακολουθούνταν μια διαδικασία «καθαρισμού» του στόχου, δηλαδή απομάκρυνσης ανεπιθύμητων προσμίξεων στην επιφάνεια του στόχου. Σε αυτή την περίπτωση η ροή του αργού ήταν 25 sccm και η τιμή του ρεύματος περίπου 0.12 A για χρονικό διάστημα ~5-10 min.

Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων Pt, για το οποίο μελετήθηκαν οι περισσότεροι αισθητήρες, ήταν  $4.0 \pm 1.5$  nm, όπως προκύπτει από εικόνες TEM (Σχήμα 3.2). Η επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων ήταν ~48-50%. Σύμφωνα με την εργασία των Tanner et al.<sup>1</sup>

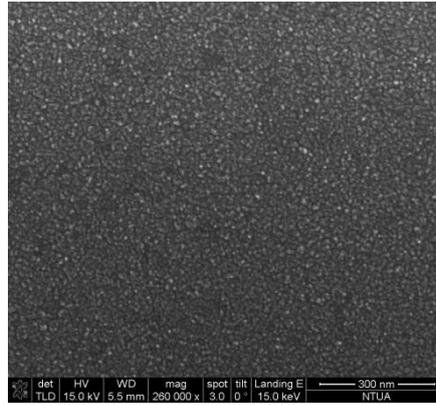
υπάρχει μια κρίσιμη τιμή επιφανειακής κάλυψης κάτω από το κατώφλι διαφυγής (~50% για 2Δ υμένιο νανοσωματιδίων) για την οποία η ευαισθησία του αισθητήρα γίνεται μέγιστη. Δοκιμάστηκαν πρακτικά δύο μεγέθη νανοσωματιδίων όσο αφορά στην επίδραση στην ευαισθησία των αισθητήρων. Για την εκτίμηση της διαμέτρου και της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε μικροσκοπία TEM (FEI CM 20 analytical High Resolution Transmission Electron Microscope, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»). Τα υποστρώματα για την παρατήρηση των νανοσωματιδίων ήταν δοκίμια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (carbon support grids) από στρώμα άνθρακα πάνω σε ένα πλέγμα χαλκού. Τα νανοσωματίδια κατά την εναπόθεση σχηματίζουν συσσωματώματα και ακτινωτές αγωγίμες αλυσίδες στην επιφάνεια των δειγμάτων (Σχήμα 3.2(b)) και ως εκ τούτου σε υψηλή πυκνότητα δεν είναι ασφαλής η εξαγωγή της διαμέτρου τους, καθώς δεν διακρίνονται τα όρια των γειτονικών σωματιδίων. Επομένως μια σειρά υποστρωμάτων τοποθετήθηκε για χρόνο εναπόθεσης ~1 min, όπου η επιφανειακή κάλυψη ήταν 8.9 % και τα νανοσωματίδια ήταν διακριτά το ένα από το άλλο. Στην άλλη σειρά υποστρωμάτων εναποτέθηκαν νανοσωματίδια σε τέτοιο χρόνο ώστε οι αισθητήρες να έχουν αντιστάσεις της τάξης των λίγων ΜΩ, εύρος για το οποίο παρουσιάζουν ικανοποιητική ευαισθησία.

Για την εκτίμηση του χρόνου τερματισμού της εναπόθεσης, ώστε οι διατάξεις να έχουν τις επιθυμητές αντιστάσεις έγινε καταγραφή της αντίστασης κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, μέσω του καταγραφικού οργάνου Keithley 2400. Σε αυτό το εύρος χρονικών διαστημάτων τοποθετήθηκαν και τα TEM grids, ώστε να μετρηθεί η επιφανειακή πυκνότητα, η οποία προέκυψε ~50%. Για τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου και της μέσης επιφανειακής κάλυψης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα επεξεργασίας και ανάλυσης εικόνας ImageJ.



**Σχήμα 3.2:** Εικόνες TEM από νανοσωματίδια πλατίνας πάνω σε carbon grids με επιφανειακή κάλυψη (a) 9% και (b) 50%. Στο ένθετο της εικόνας (a) φαίνεται το ιστόγραμμα των τιμών της διαμέτρου των νανοσωματιδίων σε αυτή την πυκνότητα.

Μικροσκοπία SEM (FEI Nova NanoSEM 230, Τομέας Φυσικής ΕΜΠ) χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση του υμενίου νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα του αισθητήρα (Σχήμα 3.3) και του προφίλ των ηλεκτροδίων, ώστε να παρατηρηθεί οπτικά η επαφή μεταξύ των μεταλλικών δακτύλων και των νανοσωματιδίων.

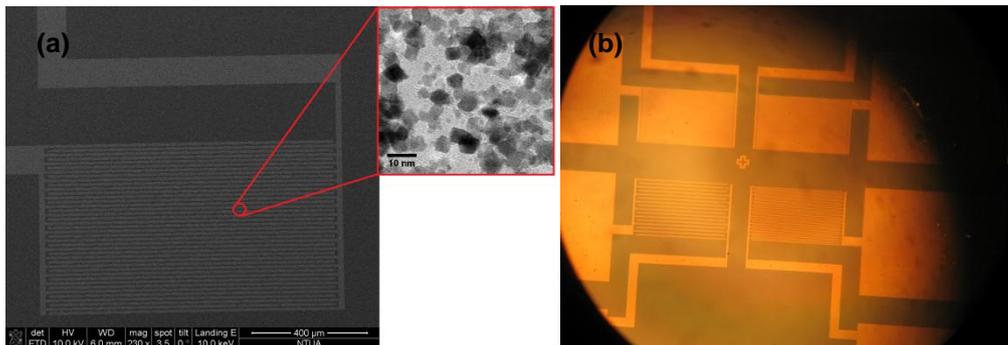


**Σχήμα 3.3:** Εικόνα SEM νανοσωματιδίων Pt πάνω σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>.

Σύμφωνα με την γεωμετρία των ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, όπου  $l$  το μήκος,  $w$  το πλάτος και  $d$  η απόσταση δύο διαδοχικών δακτύλων, εάν υποθέσουμε ότι ο χώρος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια είναι γεμάτος από νανοσωματίδια, τότε μπορεί να αποδειχθεί ότι η αντίσταση του αισθητήρα δίνεται από τη σχέση:

$$R_{IDE} = \frac{1}{\sigma} \frac{w}{dl} \left( \frac{1}{n-1} \right) \quad (3.1)$$

Όπου  $n$  ο αριθμός των δακτύλων και  $\sigma$  η έκφραση της ειδικής αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων που δίνεται από τη σχέση (2.18). Η διάταξη αυτή εκμεταλλεύεται την παράλληλη σύνδεση των ζευγών ηλεκτροδίων, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως παράλληλες αντιστάσεις, όπου το συνολικό ρεύμα είναι το άθροισμα των ρευμάτων των επιμέρους ζευγών δακτύλων.



**Σχήμα 3.4:** (α) Εικόνα SEM των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων με απόσταση 5  $\mu\text{m}$  (στην ένθετη εικόνα, νανοσωματίδια πλατίνας από TEM). (β) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου της συστοιχίας τεσσάρων αισθητήρων.

Τελικά κάθε διάταξη αισθητήρων περιέχει στο κέντρο μια συστοιχία τεσσάρων αισθητήρων με κενά μεταξύ των ηλεκτροδίων 30, 10, 5 και 2  $\mu\text{m}$  (Σχήμα 3.4). Κάθε αισθητήρας έχει εμβαδό περίπου 0.5  $\text{mm}^2$ , ενώ τα ηλεκτρόδια συνδέονται με μεταλλικές επαφές επίσης από Au, εμβαδού 1  $\text{mm}^2$  για την διενέργεια της μέτρησης της αντίστασης. Για την καταγραφή της αντίστασης, χρησιμοποιούνται ακίδες από βολφράμιο προσαρμοσμένες σε μικρομηχανικούς βραχίονες (probers) για τον έλεγχο της κίνησης τους, οι οποίοι

συνδέονται με καλώδια BNC με το καταγραφικό Keithley 2400. Η τάση λειτουργίας της μέτρησης είναι 1 V.

### 3.1.2 Κατασκευή μικρο-συρμάτων νανοσωματιδίων Pt μέσω λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης

Η διαστατικότητα του υμενίου των νανοσωματιδίων, όπως συζητήθηκε και στο κεφάλαιο 2 επηρεάζει την ευαισθησία στην παραμόρφωση. Σε αυτήν την εργασία δοκιμάστηκε η μετάβαση από ένα υμένιο νανοσωματιδίων σε λεπτές γραμμές πλάτους της τάξης των 100 nm που θα γεφύρωναν τα δακτυλωτά ηλεκτρόδια. Καθώς η θεωρία διαφυγής προβλέπει μεταβολή του κρίσιμου κατωφλίου πυκνότητας για τον σχηματισμό αγώγιμων δρόμων και την μείωση των διαθέσιμων μονοπατιών με την μείωση των διαστάσεων, ιδανικά μια μονοδιάστατη λωρίδα από νανοσωματίδια με διάκενο αρκετό ώστε επιτρέπεται η διέλευση φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας, θα είχε πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία, καθώς η κίνηση του φορτίου θα περιοριζόταν στην ευθεία των νανοσωματιδίων. Καθώς η κατασκευή μιας τέτοιας δομής είναι εξαιρετικά δύσκολη, επιλέχθηκε ο σχεδιασμός όσο το δυνατόν πιο λεπτών «συρμάτων» από νανοσωματίδια. Η ιδέα είναι ότι μειώνοντας τον αριθμό των αγώγιμων μονοπατιών μέσω λεπτών γραμμών από νανοσωματίδια αναμένεται η ευαισθησία στην παραμόρφωση να αυξάνεται.

Μέσω της λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης (electron beam lithography, EBL) κατασκευάστηκαν σύρματα (wires) από νανοσωματίδια Pt πλάτους από περίπου 100 nm έως 500 nm, τα οποία γεφύρωναν τα διάκενα των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων για χρήση τους ως αισθητήρες παραμόρφωσης. Επιχειρήθηκαν να κατασκευαστούν σύρματα με διαστάσεις κάτω των 100 nm, κάτι που κατέστη αδύνατο, επομένως οι δομές που κατασκευάστηκαν θα μπορούσαν να αποκαλεστούν σωστότερα μικρο-σύρματα (micro-wires). Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κατασκευάστηκαν τα σύρματα ήταν το SiO<sub>2</sub>. Η τεχνική της EBL περιλαμβάνει την επίστρωση μιας επιφάνειας με την ευαίσθητη ρητίνη, την επιλεκτική έκθεση της ρητίνης σε μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (keV) σε κάποια σημεία, ώστε να σχηματιστεί το επιθυμητό μοτίβο στην επιφάνεια, την επακόλουθη εναπόθεση υλικού και την απομάκρυνση του περιττού υλικού μαζί με την ρητίνη μέσω lift-off. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε θετικού τόνου ρητίνη από PMMA (poly(methyl methacrylate)), ευαίσθητη στην δέσμη των ηλεκτρονίων. Το σύστημα λιθογραφίας ήταν το ELPHY Quantum της Raith, ενσωματωμένο στο NanoNova SEM 230 του Τομέα Φυσικής. Η ενέργεια της ηλεκτρονικής δέσμης ήταν 25 keV. Οι μάσκες των μοτίβων των ηλεκτροδίων και των μικρο-συρμάτων σχεδιάστηκαν με το πρόγραμμα L-Edit της Tanner EDA.

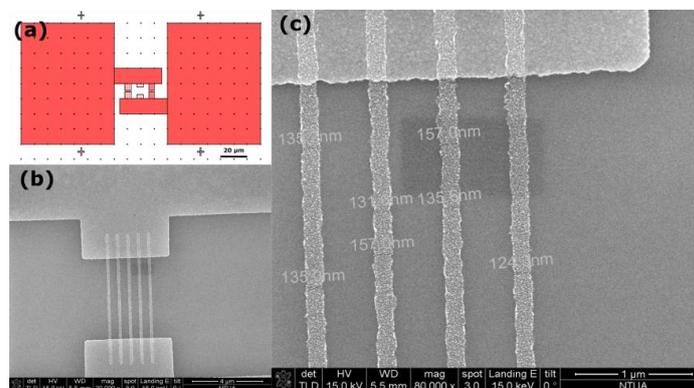
Αρχικά σχεδιάστηκε ένα μοτίβο τετράγωνων pads που κατέληγαν σε δύο ηλεκτρόδια με μεταξύ τους διάκενο που γεφυρώνονταν από τα σύρματα. Αυτό το μοτίβο ήταν μια δοκιμαστική διάταξη για την μέτρηση της αντίστασης των συρμάτων διαφόρων πλατών και πυκνοτήτων νανοσωματιδίων. Εκτελέστηκαν δύο στάδια λιθογραφίας. Ένα για το σχηματισμό των ηλεκτροδίων και των τετράγωνων pads και ένα δεύτερο για το σχηματισμό των μικρο-συρμάτων. Αναλυτικότερα ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- 1) Έγινε επίστρωση ρητίνης PMMA διαλυμένης σε PGMEA σε ποσοστό 5% (w/w) μέσω spin coating πάνω σε υπόστρωμα Si με 500 nm SiO<sub>2</sub>. Η ρητίνη θερμάνθηκε στους 165 °C για 1.5-2 h. Οι συνθήκες του spin coating ήταν 4000 rpm για 30 sec, όπου το πάχος

της προέκυπτε 185 nm. Στη συνέχεια χαράχτηκαν τα μοτίβα των τετράγωνων pads με τα διάκενα. Τα pads είχαν διαστάσεις 80 μm x 70 μm, ώστε να μπορεί να γίνει ηλεκτρική επαφή με ακίδες βολφραμίου και τα διάκενα των ηλεκτροδίων είχαν πλάτος 0.5, 1 και 5 μm. Η εμφάνιση της ρητίνης έγινε εμβαπτίζοντας το δείγμα σε διάλυμα ισοπροπανόλης/νερού σε αναλογία 7:3 για 40 sec. Στην συνέχεια έγινε επιμετάλλωση μέσω εξάχνωσης (e-gun) 5 nm Ti και 30 nm Au.

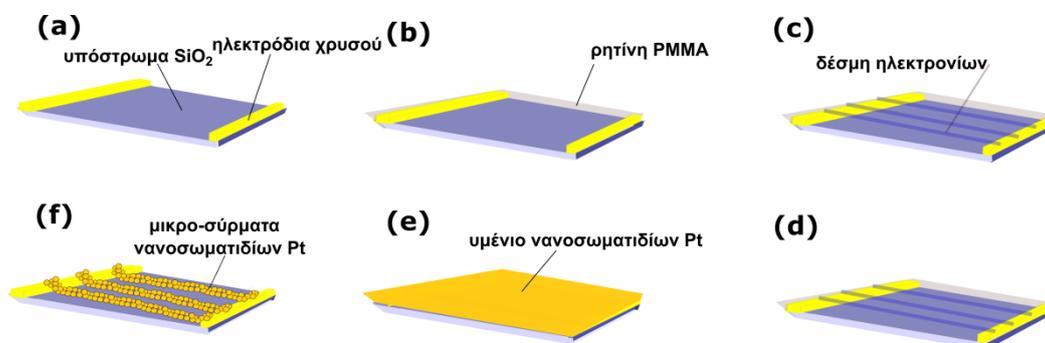
- 2) Ακολούθησε lift-off του μετάλλου και του PMMA. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα εμβαπτίζεται σε θερμή ακετόνη για 1-1.5 h, αφού αυτή έχει θερμανθεί για 30 min στους 45 °C. Στη συνέχεια το δείγμα μεταφέρεται σε μικρότερο δοχείο όπου καλύπτεται με ακετόνη. Με την βοήθεια του υδροβολέα, επιπλέον ακετόνη ρίπτεται στο δείγμα ώστε να δημιουργηθούν φυσαλίδες στην επιφάνεια της ακετόνης και το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου να αποκολληθεί. Στη συνέχεια το δοχείο τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για ελάχιστα δευτερόλεπτα (~4 sec) ώστε να απομακρυνθεί και το υπόλοιπο μέταλλο.
- 3) Στη συνέχεια γίνεται η δεύτερη λιθογραφία για τον σχηματισμό των μικρο-συρμάτων επιστρώνοντας PMMA διαλυμένο σε PGMEA σε ποσοστό 2% (w/w). Οι συνθήκες spin coating αυτή τη φορά ήταν 3000 rpm για 30 sec, όπου το πάχος της ρητίνης προκύπτει 57 nm. Σχεδιάστηκαν τα μοτίβα 5 μικρο-συρμάτων που γεφύρωναν τα διάκενα, χρησιμοποιώντας κύρια δόση έκθεσης 100 μC/cm<sup>2</sup>, ενώ τα ποσοστά της δόσης κυμαίνονταν ανάλογα με το επιθυμητό πλάτος του μικρο-σύρματος. Στη συνέχεια έγινε η εμφάνιση της ρητίνης στο διάλυμα ισοπροπανόλης/νερού, όπου η ρητίνη απομακρύνεται από τα κανάλια τα οποία έχει δημιουργήσει η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ακολούθησε η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Pt μέσω ιοντοβολής (βλ. ενότητα 3.1).
- 4) Τέλος έγινε lift-off των νανοσωματιδίων με την ακόλουθη διαδικασία. Το δείγμα εμβαπτίζεται σε ακετόνη που θερμαίνεται στους 45 °C για 40 min. Ύστερα το δείγμα μεταφέρεται σε ένα μικρότερο δοχείο και καλύπτεται με ακετόνη. Ρίπτοντας ακετόνη με τον υδροβολέα το πλεονάζον μέταλλο μαζί με την ρητίνη απομακρύνεται. Επομένως στο υπόστρωμα παραμένουν τα νανοσωματίδια στις περιοχές όπου δεν υπήρχε ρητίνη μετά την εμφάνιση, σχηματίζοντας έτσι τα μικρο-σύρματα. Για τον τελικό σχηματισμό των μικρο-συρμάτων χρησιμοποιείται λουτρό υπερήχων για περίπου 35 sec.

Η τελική δομή φαίνεται στο Σχήμα 3.5.



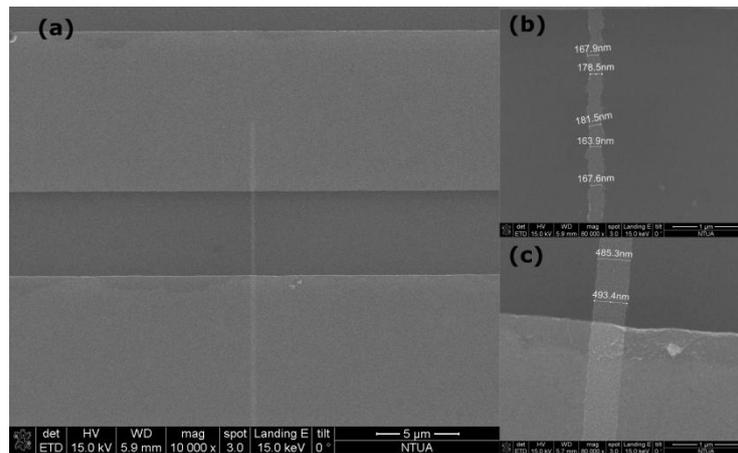
**Σχήμα 3.5:** (a) Σχέδιο της διάταξης των ηλεκτροδίων με διάκενα 0.5, 1 και 5 μm. Οι σταυροί που διακρίνονται είναι για την ευθυγράμμιση της λιθογραφίας των συρμάτων στα διάκενα (b) Εικόνα SEM των μικρο-συρμάτων Pt σε διάκενο πλάτους 5 μm. (c) Κοντινότερη άποψη των μικρο-συρμάτων από εικόνα SEM όπου διακρίνεται το πλάτος τους, περίπου 130 nm.

Για την κατασκευή αισθητήρων παραμόρφωσης με ενσωματωμένα τα μικρο-σύρματα έγινε μόνο ένα στάδιο λιθογραφίας (δηλαδή τα βήματα 3 και 4 από την παραπάνω διαδικασία κατασκευής) των συρμάτων πάνω στα υποστρώματα με τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια στα οποία αναφερθήκαμε παραπάνω, ώστε να γεφυρωθεί ένα ζεύγος των δακτύλων. Τα βήματα κατασκευής των μικρο-συρμάτων πάνω στα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια σε υποστρώματα πυριτίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.

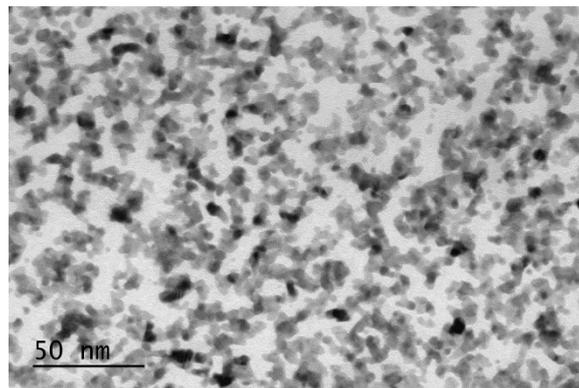


**Σχήμα 3.6:** Σχηματικό διάγραμμα ροής κατασκευής μικρο-συρμάτων νανοσωματιδίων πάνω σε ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια: (a) Απεικόνιση ενός ζεύγους ηλεκτροδίων πριν τον σχηματισμό των συρμάτων (b) επίστρωση ρητίνης PMMA μέσω spin-coating πάνω στο υπόστρωμα και θέρμανση στους 165 °C για 2 h (c) έκθεση της ρητίνης στη δέσμη ηλεκτρονίων και σάρωση για το σχηματισμό καναλιών (d) Εμφάνιση (development) της ρητίνης σε διάλυμα ισοπροπανόλης/νερού. Ύστερα από την εμφάνιση η ρητίνη απομακρύνεται από τα σημεία όπου έχει σαρώσει η δέσμη των ηλεκτρονίων (e) εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt μέσω ιοντοβολής πάνω στον αισθητήρα (f) απομάκρυνση της ρητίνης και των νανοσωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια της μέσω lift-off και σχηματισμός των μικρο-συρμάτων στις περιοχές που είχαν αρχικά εκτεθεί στην δέσμη ηλεκτρονίων.

Σε κάποιους αισθητήρες τα μικρο-σύρματα γεφύρωναν όλα τα ζεύγη ηλεκτροδίων έχοντας μήκος 600 μm. Σχεδιάστηκαν 5 ή 10 μικρο-σύρματα (ακολουθήθηκαν μόνο τα στάδια 3 και 4) και δοκιμάστηκαν διάφοροι χρόνοι εναπόθεσης νανοσωματιδίων ώστε να επιτευχθούν μετρήσιμες αντιστάσεις στο εύρος kΩ –ΜΩ. Για την αντιστοίχιση τιμής αντίστασης με επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων σε κάποιες εναποθέσεις τοποθετήθηκαν μαζί με τα δείγματα και TEM grids. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται εικόνες SEM όπου δείχνουν ένα από τα πέντε μικρο-σύρματα με πλάτη της τάξης περίπου των 170 και 500 nm σε διάκενο 5 μm. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται εικόνα TEM των νανοσωματιδίων Pt ύστερα από εναπόθεση για την δημιουργία των συρμάτων. Για το εύρος αντιστάσεων στην περιοχή των μερικών ΜΩ, η επιφανειακή κάλυψη προέκυψε 67%.



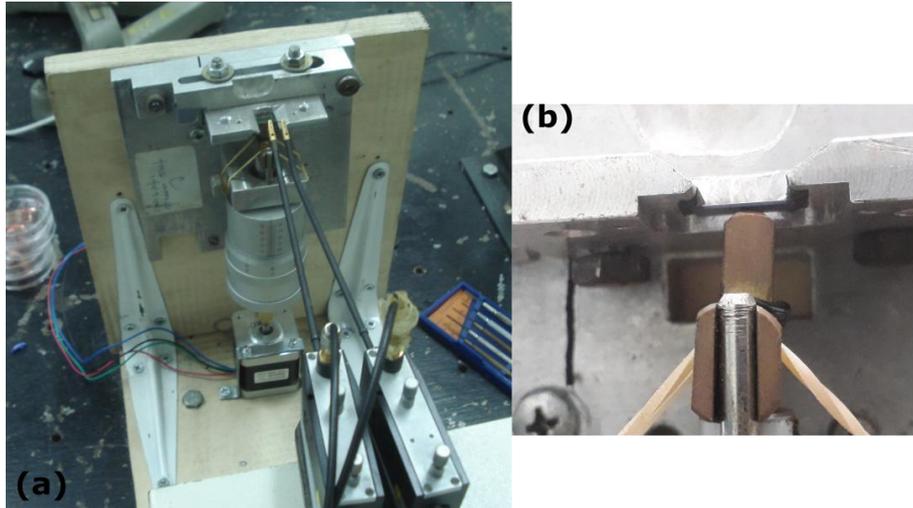
**Σχήμα 3.7:** Εικόνες SEM από: (a) μικρο-σύρμα το οποίο συνδέει διάκενο των 5 μm (b) μικρο-σύρμα σε διάκενο των 5 μm με πλάτος ~170 nm (c) μικρο-σύρμα σε διάκενο 5 μm με πλάτος ~500 nm. Όλα τα διάκενα είναι μεταξυ ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.



**Σχήμα 3.8:** Εικόνα TEM νανοσωματιδίων Pt πάνω σε carbon grid από εναπόθεση μικρο-συρμάτων σε δείγματα IDEs. Η επιφανειακή κάλυψη υπολογίστηκε 67%.

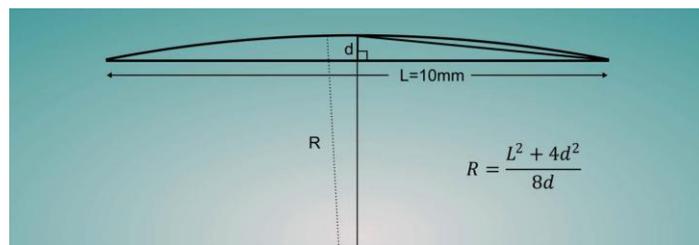
### 3.1.3 Διάταξη εφαρμογής παραμόρφωσης-μέτρηση παραμόρφωσης

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων παραμόρφωσης γίνεται σε μια αυτοσχέδια βάση εφαρμογής εφελκυστικής παραμόρφωσης<sup>2,3</sup>. Το τσιπ πυριτίου προσαρμόζεται σε έναν μεταλλικό δειγματοφορέα από αλουμίνιο, ώστε να στηρίζεται από την κάτω πλευρά του δειγματοφορέα στα δύο του άκρα με διπλοκολλητική ταινία άνθρακα (carbon tape). Ο δειγματοφορέας είναι βιδωμένος πάνω σε μια ξύλινη βάση, στο πάτο της οποίας είναι τοποθετημένος ένας μικρομετρικός βερνιέρος. Ο βερνιέρος στο άκρο του έχει προσαρμοσμένο έναν μεταλλικό πρόβολο (από μπρούτζο), ο οποίος κινείται κάθετα στην διεύθυνση του δείγματος (Σχήμα 3.9). Το δείγμα υπόκειται σε κάμψη τριών σημείων, όταν ο πρόβολος σπρώχνει την πίσω πλευρά του δείγματος προς τα πάνω. Η κίνηση του βερνιέρου μπορεί να ελέγχεται από ένα μοτέρ (stepper motor) για την διενέργεια αυτοματοποιημένων μετρήσεων. Η όλη διάταξη βρίσκεται πακτωμένη πάνω σε μια σιδερένια οπτική τράπεζα για την αποφυγή κραδασμών. Η περιστροφή του βερνιέρου κατά 1 mm αντιστοιχεί σε οριζόντια μετατόπιση 10 μm του προβόλου. Στην περίπτωση του υποστρώματος πολυϊμιδίου, το δείγμα κολλήθηκε πάνω σε υλικό PCB (Printed Circuit Board) πάχους 450 μm, το οποίο τοποθετούνταν στον δειγματοφορέα και κάμπτονταν όπως περιγράφηκε παραπάνω.



**Σχήμα 3.9:** Σύστημα εφαρμογής παραμόρφωσης (a) γενική άποψη μαζί με τις ακίδες μέτρησης (b) ο πρόβολος που κάμπτεται το δείγμα.

Για τον θεωρητικό υπολογισμό της εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της ακτίνας καμπυλότητας του υποστρώματος για μια συγκεκριμένη τιμή μετατόπισης του προβόλου. Εάν θεωρήσουμε ομοιόμορφη παραμόρφωση του υποστρώματος, τότε το υπόστρωμα θα ακολουθεί ένα τόξο, τμήμα του οποίου μπορεί να προσεγγιστεί από το ευθύγραμμο τμήμα της υποτείνουσας του τριγώνου που σχηματίζεται μεταξύ του κατακόρυφης μετατόπισης του προβόλου και του ήμισυ του μήκους του υποστρώματος (Σχήμα 3.10).



**Σχήμα 3.10:** Γεωμετρία υπολογισμού της ακτίνας καμπυλότητας.<sup>4</sup>

Τότε, η ακτίνα καμπυλότητας  $R_b$  που είναι κάθετη στο ευθύγραμμο τμήμα του τόξου, σχηματίζοντας ορθογώνιο τρίγωνο, θα δίνεται από το πυθαγόρειο θεώρημα:

$$\begin{aligned}
 R_b^2 &= (R_b - d)^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \Rightarrow -2R_b d + d^2 + \frac{l^2}{4} = 0 \Rightarrow \\
 &\Rightarrow R_b = \frac{4d^2 + l^2}{8d}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Κατά την κάμψη του υποστρώματος, η μπροστινή πλευρά του επιμηκύνεται, ενώ η οπίσθια πλευρά του συμπιέζεται. Στο ενδιάμεσο της διατομής του υποστρώματος υπάρχει μια νοητή γραμμή, ο ουδέτερος άξονας, που εκεί το μήκος  $l$  μένει αμετάβλητο (Σχήμα 3.11). Για να υπολογίσουμε την μεταβολή μήκους σε  $l'$  στην επιφάνεια του υποστρώματος πάχους  $d$ , θεωρούμε ότι αντιστοιχεί σε τμήμα τόξου με μια γωνία  $\theta$  και σε μια ακτίνα καμπυλότητα  $R_{b2}$ .

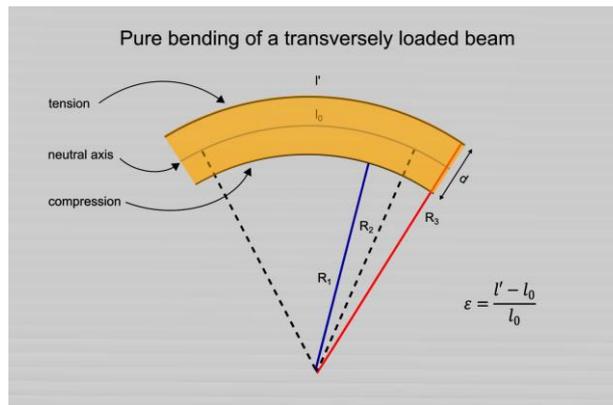
$$l' = (R_{b2} + \frac{d}{2})d\theta$$

$$\text{Για } l = R_{b2}d\theta$$

$$\varepsilon = \frac{l' - l}{l} = \frac{(R_{b2} + \frac{d}{2})d\theta - R_{b2}d\theta}{R_{b2}d\theta} \Rightarrow \varepsilon = \frac{d}{2R_{b2}} \quad (3.3)$$

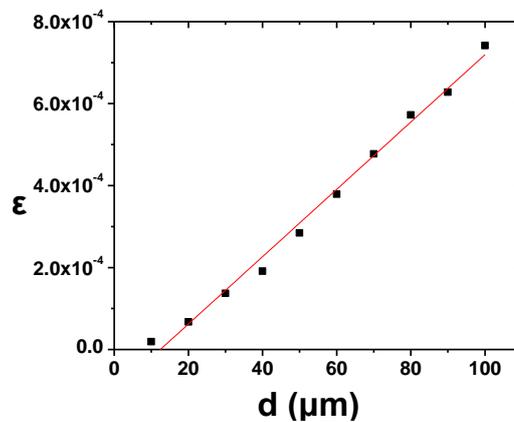
Θεωρώντας το  $d$  αμελητέο σε σχέση με την ακτίνας καμπυλότητας, η  $R_{2b}$  μπορεί να θεωρηθεί ίση με την εσωτερική ακτίνα  $R_{1b}$ , άρα:

$$\varepsilon = \frac{d}{2R_b} \quad (3.4)$$



Σχήμα 3.11: Γεωμετρία υπολογισμού της παραμόρφωσης  $\varepsilon$ .<sup>4</sup>

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της παραμόρφωσης, στην επιφάνεια των αισθητήρων πυριτίου κολλήθηκαν εμπορικοί αισθητήρες μεταλλικού φύλλου με  $g=2.13$ . Υπολογίζοντας την μεταβολή της αντίστασης για δεδομένη κίνηση του προβόλου, προσδιορίστηκε η παραμόρφωση  $\varepsilon$ . Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η τιμή παραμόρφωσης  $\varepsilon$  συναρτήσει της κατακόρυφης απόστασης  $d$  του προβόλου.



Σχήμα 3.12: Συσχέτιση του  $\varepsilon$  συναρτήσει της κατακόρυφης κίνησης του βερνιέρου από τη βαθμονόμηση του αισθητήρα πυριτίου.

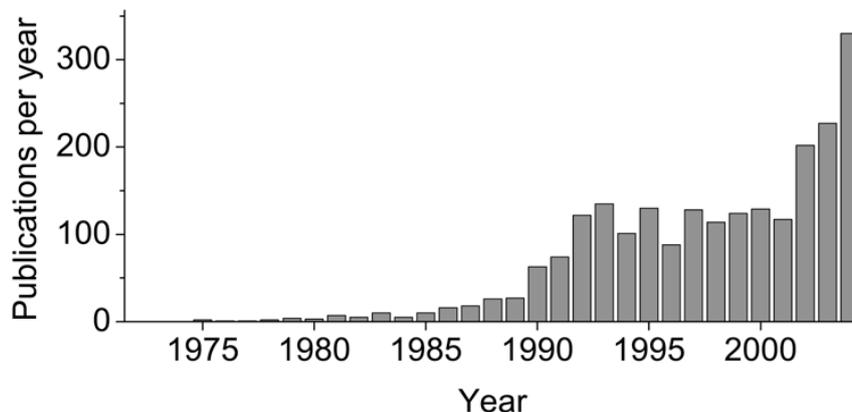
Για 10 βήματα μετατόπισης, δηλαδή  $d=100$   $\mu\text{m}$  τα υποστρώματα πυριτίου σπάνε, επομένως για να μην ξεπεραστεί αυτό το όριο θραύσης οι αισθητήρες πυριτίου κάμπτονταν έως  $d=80$   $\mu\text{m}$ , δηλαδή σε μέγιστη παραμόρφωση  $\varepsilon=0.057\%$ .

Στην περίπτωση του εύκαμπτου υποστρώματος, χρησιμοποιήθηκε επίσης εμπορικός αισθητήρας με  $g=2.15$  για την βαθμονόμηση της παραμόρφωσης, ο οποίος κολλήθηκε πάνω στο υπόστρωμα PCB με εποξική κόλλα. Καθώς τώρα το υπόστρωμα είναι εύκαμπτο, μεγαλύτερες τιμές παραμόρφωσης μπορούν να εφαρμοστούν. Η μέγιστη παραμόρφωση για το πολυϊμίδιο περιορίζεται από το υλικό του PCB, το οποίο παραμορφώνεται πλαστικά σε μέγιστη παραμόρφωση  $\varepsilon\sim 0.5\%$ .

## 3.2 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition)

### 3.2.1 Ιστορική αναδρομή

Η Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (Atomic Layer Deposition, ALD) είναι μια χημική μέθοδος, παρεμφερής με την CVD, εναπόθεσης λεπτών υμενίων ανόργανων και στοιχειακών υλικών, αλλά και οργανικών ή υβριδικών υλικών, υψηλής ομοιομορφίας και ομοιογένειας και χαμηλής συγκέντρωσης ατελειών. Οι ρίζες της μεθόδου φαίνεται να ξεκινούν σχεδόν ταυτόχρονα, από πειράματα Ρώσων επιστημόνων στην πρώην ΕΣΣΔ τις δεκαετίες 60' και 70' και Φιλανδών επιστημόνων τη δεκαετία του 70'. Οι ομάδες των Aleksovskii και Koltsov<sup>5,6</sup> δημοσίευσαν μια σειρά μελετών στην κατασκευή διηλεκτρικών υμενίων, με πρώτα τα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{GeO}_2$ . Την ίδια περίπου περίοδο μια ομάδα Φιλανδών επιστημόνων με επικεφαλής τον Tuomo Suntola το 1974 διενήργησε τα πρώτα πειράματα ALD πάνω στην σύνθεση υμενίων σουλφιδίου του ψευδαργύρου  $\text{ZnS}$  καθιερώνοντας την πρώτη πατέντα της μεθόδου και του πρώτου αντιδραστήρα<sup>7</sup>, ενώ ακολούθησαν στη συνέχεια από την ίδια ομάδα και άλλες δημοσιεύσεις πάνω στην σύνθεση άλλων υλικών, μεταξύ των οποίων και το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Μια από τις πρώτες εφαρμογές της τεχνικής ALD ήταν στην κατασκευή των οθονών ηλεκτροφωταύγειας τη δεκαετία του 80', ενώ ο πρώτος εμπορικά διαθέσιμος αντιδραστήρας ALD κατασκευάστηκε από την Microchemistry Ltd το 1988<sup>8</sup>. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας πάνω στην μέθοδο ΕΑΣ και των εφαρμογών της αποτυπώνεται και στην συνεχή αύξηση των δημοσιευμένων μελετών πάνω στην ALD κάθε χρόνο μετά το 1990<sup>9</sup>, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 3.13: Αριθμός δημοσιεύσεων πάνω στην τεχνική ALD στην πορεία του χρόνου.<sup>9</sup>

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αναφερόταν αρχικά συνηθέστερα ως επιταξία ατομικού στρώματος (Atomic Layer Epitaxy, ALE) ή μοριακού στρώματος (Molecular Layer Epitaxy, MLE), ενώ ο όρος “ALD” καθιερώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90'. Αργότερα αναπτύχθηκε η υποβοηθούμενη με πλάσμα εναπόθεση ατομικού στρώματος (Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD), στην οποία η δημιουργία αερίου πλάσματος βοηθούσε στην εναπόθεση στοιχειακών υλικών (single-element) μετάλλων και ημιαγωγών, αλλά και αργότερα διηλεκτρικών υλικών, που ήταν δύσκολο να αναπτυχθούν με την συμβατική τεχνική ALD.<sup>10, 11</sup>

### 3.2.2 Αρχές και εφαρμογές της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος

Η τεχνική ALD είναι μια χημική μέθοδος σύνθεσης λεπτών υμενίων στην επιφάνεια υποστρωμάτων με πολύ καλό έλεγχο του πάχους και δυνατότητα κατασκευής μονοατομικού στρώματος ή στρώματος λίγων nm ακόμα και σε επιφάνειες με υψηλό γεωμετρικό λόγο διαστάσεων σε διαφορετικές διευθύνσεις (high aspect ratio). Τα υμένια που συνθέτονται με αυτήν την τεχνική έχουν υψηλό βαθμό ομοιογένειας και ομοιομορφίας πάχους, χαμηλή συγκέντρωση προσμίξεων και συνήθως είναι άμορφα. Με την τεχνική αυτή μπορούν να κατασκευαστούν ανόργανα και οργανικά υλικά και στοιχειακά υλικά (π.χ. καθαρά μέταλλα ή ημιαγωγοί). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα οξείδια μετάλλων, νιτρίδια, χαλκογενίδια, (π.χ. σουλφίδια, σεληνίδια, κ.τ.λ.), μέταλλα, ενώσεις ημιαγωγών,<sup>9</sup> αλλά και πολυμερή όπως το πολυαμιδίο και το πολυϊμιδίο<sup>12</sup>. Η μέθοδος συνίσταται στην μεμονωμένη αντίδραση πρόδρομων ουσιών (precursors) ή αλλιώς αντιδρώντων, οι οποίες βρίσκονται απομονωμένες η μια από την άλλη και οδηγούνται στον θάλαμο στον οποίο βρίσκεται το υπόστρωμα εναλλάξ, αντιδρώντας με αυτό. Δηλαδή, τα αντιδρώντα (έστω δύο, A και B) αντιδρούν μεμονωμένα με το υπόστρωμα, χωρίς να βρίσκονται ταυτόχρονα στον θάλαμο της αντίδρασης και διαδοχικός αριθμός κύκλων εναλλαγής των A και B έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του υμενίου με ένα σχεδόν μονοατομικό στρώμα κάθε φορά. Αντίθετα στην τεχνική CVD, τα αντιδρώντα είναι παρόντα την ίδια στιγμή και αντιδρούν μεταξύ τους στην επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργώντας έτσι συνεχόμενα στρώματα υλικού. Πιο συγκεκριμένα, στην ΕΑΣ τα στάδια σχηματισμού ενός υμενίου στην πιο απλή περίπτωση δύο πρόδρομων ουσιών είναι τα εξής<sup>9</sup>:

- 1) Η πρώτη πρόδρομη ουσία Α εισέρχεται στον θάλαμο και αντιδρά με κάποιες επιφανειακές χημικές ομάδες του υποστρώματος μέσω μια αυτό-τερματιζόμενης αντίδρασης.
- 2) Αδρανές αέριο εισάγεται για την απομάκρυνση των μη αντιδρώντων μορίων της ουσίας Α και των υποπροϊόντων της πρώτης αυτό-τερματιζόμενης αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως καθαρισμός (purge).
- 3) Η δεύτερη πρόδρομη ουσία Β εισέρχεται στον θάλαμο και αντιδρά με την τροποποιημένη επιφάνεια λόγω της πρώτης αντίδρασης, ενώ προετοιμάζει το υπόστρωμα για την επανάληψη της αντίδρασης με την ουσία Α.
- 4) Επαναλαμβάνεται ο καθαρισμός με το αδρανές αέριο.

Αυτή η ρουτίνα των τεσσάρων σταδίων αποκαλείται κύκλος εναπόθεσης και στο τέλος του έχει σχηματιστεί ένα ατομικό στρώμα από το υλικό. Ένας κύκλος χωρίζεται σε δύο μισούς κύκλους (half cycle) που περιλαμβάνουν τις αντίστοιχες αντιδράσεις της ουσίας Α και Β με το υπόστρωμα. Συνήθως οι πρόδρομες ουσίες μεταφέρονται στον θάλαμο μέσω ενός φέροντος, αδρανούς αερίου (carrier gas), το οποίο χρησιμοποιείται και στους ενδιάμεσους καθαρισμούς μεταξύ των πρόδρομων ουσιών. Λόγω της ύπαρξης αυτό-τερματιζόμενων αντιδράσεων το πάχος του υμενίου ελέγχεται από τον αριθμό των κύκλων, οδηγώντας έτσι στον ακριβή έλεγχο του πάχους. Η πίεση που πρέπει να επικρατεί στον θάλαμο της εναπόθεσης πρέπει να είναι στα επίπεδα του 1 Torr, ώστε η ροή του αδρανούς αερίου να είναι στρωτή να γίνεται αποτελεσματική μεταφορά των πρόδρομων ουσιών από αυτό<sup>13</sup>. Στις χαμηλότερες τιμές πίεσης το αέριο έχει μεγαλύτερο μέσο ελεύθερο μονοπάτι λ και η μεταφορά των μορίων της πρόδρομης ουσίας είναι δυσκολότερη, ενώ στις υψηλότερες τιμές πίεσης, το μικρότερο λ έχει ως αποτέλεσμα την λιγότερο αποτελεσματική διαδικασία του purge. Η συμβατική τεχνική ALD (δίχως την μεσολάβηση πλάσματος) καλείται αλλιώς και θερμική (thermal ALD).

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι αέριες, υγρές, ή στερεές. Πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως το να είναι πτητικές σε θερμοκρασίες ίσες ή υψηλότερες του δωματίου, να μην διασπώνται στις θερμοκρασίες λειτουργίας της εναπόθεσης και οι αντιδράσεις αέριας-στερεάς φάσης να πληρούν το κριτήριο του αυτό-τερματισμού. Σε μια αυτό-τερματιζόμενη αντίδραση όλες επιφανειακές ομάδες του υποστρώματος αντιδρούν με τα μόρια του αντιδρώντος (κορεσμός) και τα επιπλέον μόρια που περισσεύουν δεν συνεισφέρουν στις αντιδράσεις.

Οι επιφανειακές αντιδράσεις στην ALD συνίστανται στην προσρόφηση (adsorption) μορίων των πρόδρομων ουσιών σε αέρια φάση πάνω στο υπόστρωμα και την αντίδραση (ή διάσπαση πάνω στην επιφάνεια) με επιφανειακές ομάδες. Η προσρόφηση χωρίζεται στην φυσική προσρόφηση (physisorption) και χημική προσρόφηση (chemisorption). Κατά την φυσική προσρόφηση, το μόριο αλληλεπιδρά με την επιφανειακή ομάδα ασθενώς και μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί, ενώ η δομή του μορίου ελάχιστα μπορεί να μεταβληθεί. Κατά την χημική προσρόφηση, μεταξύ του μορίου και της επιφανειακής ομάδας δημιουργούνται ή διαλύονται χημικοί δεσμοί. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μονοστρώματος (monolayer). Αντίθετα στην φυσική προσρόφηση, στην επιφάνεια μπορούν να αναπτυχθούν πολλαπλά στρώματα λόγω της αδιάκριτης πρόσδεσης των μορίων με τα επιφανειακά άτομα ή ομάδες.

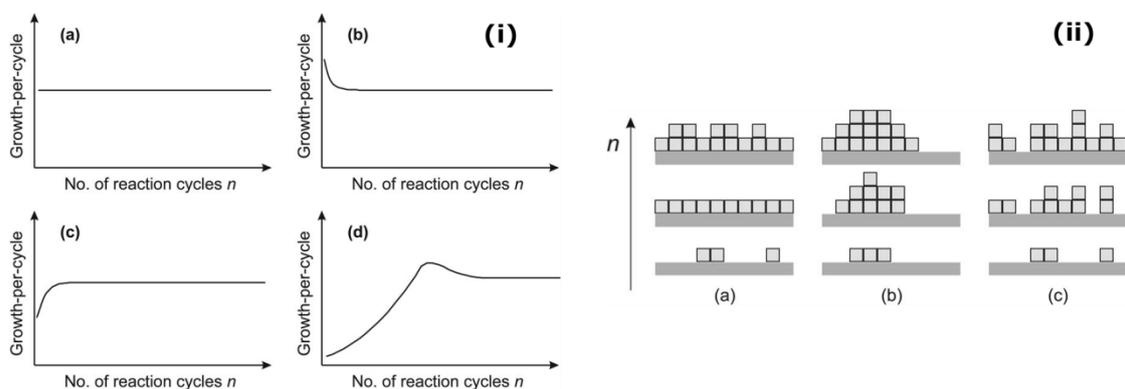
Επιπρόσθετα η χημική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα σημεία πάνω στην επιφάνεια (adsorbent sites) και η κάλυψη αυτών των «θέσεων υποδοχής» εμποδίζει στα πλεονάζοντα μόρια να αντιδράσουν με την επιφάνεια. Στην φυσική προσρόφηση η επιφάνεια μπορεί να καλυφθεί από ορισμένο αριθμό μορίων τέτοιο ώστε να σχηματίζουν μια πυκνή διάταξη. Και στις δύο περιπτώσεις η κάλυψη της επιφάνειας, είτε υπάρχει χημική αντίδραση μαζί της είτε όχι, έρχεται σε κορεσμό και τα περιττά μόρια απομακρύνονται μέσω του φέροντος αερίου. Το κριτήριο όμως της αυτό-τερματιζόμενης αντίδρασης υπαγορεύει τα προσροφημένα μόρια να μην απομακρύνονται με το purge, άρα η πρόσδεση τους να είναι μη αντιστρεπτή. Επομένως η σύνθεση των διαδοχικών μονοατομικών στρωμάτων στη ALD επιτυγχάνεται μέσω της χημικής προσρόφησης, η οποία μπορεί να είναι και αντιστρεπτή κάποιες φορές. Αντιστρεπτή φυσική ή χημική προσρόφηση μπορεί να λαμβάνει χώρα παράλληλα κατά την εναπόθεση, όμως δεν συνεισφέρει στην σύνθεση του ατομικού στρώματος.

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί χημικής προσρόφησης κατά τις αντιδράσεις της ALD<sup>9</sup>. Ο μηχανισμός της «ανταλλαγής συνδέσμου» (ligand exchange), όπου το αντιδρών μόριο  $ML_n$  διασπάται, ένα μέρος του L αντιδρά με μια επιφανειακή ομάδα και απελευθερώνει μια αέρια ένωση (υποπροϊόν), ενώ το υπόλοιπο μόριο  $ML_{n-1}$  σχηματίζει δεσμό με την επιφάνεια. Στη διάρκεια του ligand exchange μπορεί παραπάνω από ένας ligand να απελευθερωθεί. Μια άλλη πιθανή αλληλεπίδραση περιλαμβάνει την διάσπαση του μορίου και τη χημειορόφηση του ligand και του υπόλοιπου μορίου πάνω στην επιφάνεια σε διαφορετικά σημεία (dissociation). Παρόλα αυτά το αντιδρών μόριο επίσης ενδέχεται να δημιουργήσει χημικό δεσμό με μια επιφανειακή ομάδα χωρίς να απελευθερώσει κάποιον ligand (association). Δύο παράγοντες μπορούν προκαλέσουν κορεσμό των αντιδράσεων πάνω σε μια επιφάνεια. Η παρεμπόδιση των μορίων  $ML_{n-1}$  να προσδεθούν λόγω της κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένους ligands και ο περιορισμένος αριθμός ενεργών σημείων προσρόφησης (active sites). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πρακτικά να μην δημιουργείται ένα μονοατομικό στρώμα σε κάθε κύκλο, καθώς η επιφάνεια δεν καλύπτεται από την μέγιστη συγκέντρωση ligands στην οποία αντιστοιχούν σημεία επιφανειακών ομάδων.

Παρακάτω εξετάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου (growth per cycle, GPC), δηλαδή το πάχος ανά κύκλο εναπόθεσης. Ένας παράγοντας είναι ο αριθμός των κύκλων. Στον πρώτο κύκλο τα αντιδρώντα μόρια «βλέπουν» μια ελεύθερη επιφάνεια, όπου όλα τα ενεργά σημεία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση. Καθώς το στρώμα αναπτύσσεται, όλο και περισσότερα σημεία καλύπτονται και μικρότερο ποσοστό της αρχικής επιφάνειας είναι εκτεθειμένο στα πρόδρομα μόρια, ενώ στο υπόλοιπο ποσοστό της επιφάνειας τα αντιδρώντα αλληλεπιδρούν με το εναποτιθέμενο υλικό που έχει δημιουργηθεί. Τελικά όταν σχηματίζεται ένα συνεχές στρώμα του υλικού, τα αντιδρώντα μόρια αλληλεπιδρούν πλέον μόνο με την επιφάνεια του επιθυμητού υλικού. Σε όλα αυτά τα στάδια σύνθεσης του ALD υλικού το GPC μπορεί να μεταβάλλεται. Έχουν προταθεί τέσσερις κατηγορίες εξάρτησης του GPC από τον αριθμό των κύκλων εναπόθεσης<sup>9, 14</sup>. Πρώτον, η περίπτωση που το GPC είναι καθ' όλη την διάρκεια της εναπόθεσης σταθερό (linear growth). Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω του ότι ο λόγος ligands προς M των προσροφημένων μορίων είναι σταθερός και η επιφάνεια είναι συνεχώς κορεσμένη. Δεύτερη περίπτωση είναι η περίπτωση όπου τα ενεργά σημεία πρόσδεσης της αρχικής επιφάνειας είναι περισσότερα από

την επιφάνεια του ενεργού υλικού και το GPC εμφανίζει μια αύξουσα τάση μέχρι να σταθεροποιηθεί.

Στους πρώτους κύκλους, καθώς μεγαλύτερο μέρος της αρχικής επιφάνειας είναι εκτεθειμένο στα μόρια των πρόδρομων ουσιών, το GPC ξεκινά από μια υψηλότερη τιμή και με την πάροδο των κύκλων μειώνεται. Όταν η επιφάνεια καλυφθεί πλήρως από το υλικό, καθώς τα ενεργά σημεία είναι λιγότερα, το GPC σταθεροποιείται. Αυτή η κατηγορία αναφέρεται και ως «ενισχυμένη από το υπόστρωμα» (substrate-enhanced growth). Αντίθετα στην τρίτη περίπτωση, το GPC αυξάνει με την πάροδο των κύκλων και τελικά σταθεροποιείται. Αυτό μπορεί να συμβαίνει όταν η αρχική επιφάνεια έχει λιγότερα ενεργά σημεία πρόσδεσης από την επιφάνεια του ALD υλικού. Η τέταρτη κατηγορία είναι υποκατηγορία της τρίτης, και είναι ελάχιστα διαφορετική, στο γεγονός ότι το GPC παρουσιάζει μια τοπική μείωση προτού σταθεροποιηθεί σε μια μικρότερη τιμή. Οι δύο τελευταίες κατηγορίες αναφέρονται ως «παρεμποδιζόμενες από το υπόστρωμα» (substrate-inhibited growth) τύπου 1 και τύπου 2. Στο Σχήμα 3.14(i) φαίνονται τα διαγράμματα GPC συναρτήσει του αριθμού κύκλων εναπόθεσης για τις τέσσερις κατηγορίες.

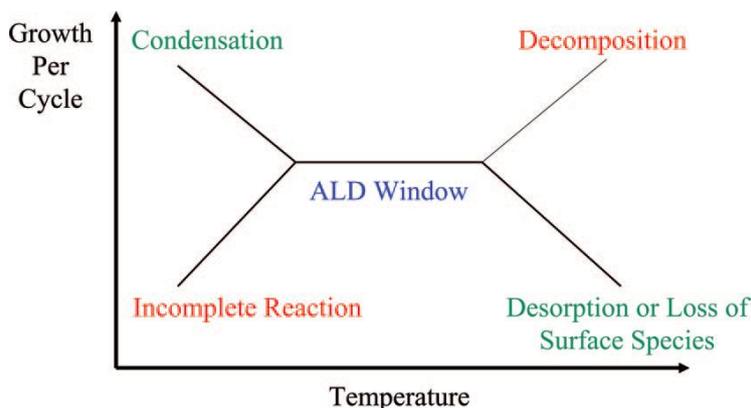


**Σχήμα 3.14:** (i) Κατηγορίες εξάρτησης του GPC από τον αριθμό των κύκλων (ii) Κατηγορίες μηχανισμών ανάπτυξης του υμενίου ALD.<sup>9</sup>

Επιπρόσθετα έχουν προταθεί κάποια μοντέλα για την ανάπτυξη του ALD υλικού, ενώ ο ακριβής μηχανισμός σύνθεσης διαφόρων υλικών για διάφορες πρόδρομες ενώσεις και τύπους υποστρωμάτων είναι ακόμη υπό διερεύνηση. Ένα τύπος ανάπτυξης που προτείνεται είναι μέσω του μοντέλο της δισδιάστατης ανάπτυξης (two-dimensional growth) ή αλλιώς μοντέλο Frank-van der Merwe<sup>15, 16</sup>, όπου ένα 2Δ υμένιο σχηματίζεται ταυτόχρονα καλύπτοντας την επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτός ο μηχανισμός έχει παρατηρηθεί σπάνια<sup>16</sup> και είναι ο λιγότερο πιθανός. Ένα άλλο μοντέλο που έχει διατυπωθεί είναι ο μηχανισμός ανάπτυξης από νησίδες (island-like growth) ή αλλιώς μοντέλο Volmer-Weber. Εδώ το υμένιο ξεκινάει να αναπτύσσεται από συγκεκριμένα σημεία στην επιφάνεια, όπου το υλικό δημιουργεί πυρήνες, οι οποίοι με την αύξηση των κύκλων δημιουργούν νησίδες, οι οποίες επεκτείνονται στην αρχική επιφάνεια<sup>14, 17</sup>. Ο μηχανισμός αυτός έχει παρατηρηθεί σε πληθώρα εναποθέσεων ALD. Ο τρίτος μηχανισμός αναφέρεται στην τυχαία ανάπτυξη υλικού πάνω στην επιφάνεια, όπου κάθε σημείο της έχει την ίδια πιθανότητα να υποδεχθεί μόρια της πρόδρομης ουσίας (random growth)<sup>18</sup>. Μια σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών ανάπτυξης του ALD υμενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14(ii).

Η θερμοκρασία κατά την διάρκεια της εναπόθεσης είναι μια δεύτερη σημαντική παράμετρος που επιδρά στο GPC. Τα φαινόμενα που οφείλονται στην διακύμανση της θερμοκρασίας σχετίζονται με την επίδραση στον αριθμό και τον τύπο των επιφανειακών ενεργών σημείων (reactive sites) και στις ενεργειακά πρόσφορες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.<sup>14</sup> Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών που αποκαλείται και «παράθυρο ALD» (“ALD window”)<sup>19</sup> για το οποίο είναι δυνατή η εναπόθεση ατομικού στρώματος. Στις χαμηλές θερμοκρασίες είτε οι πρόδρομες ενώσεις θα συμπυκνώνονται στην επιφάνεια (αύξηση GPC), είτε οι επιθυμητές αντιδράσεις λόγω χαμηλής θερμικής ενέργειας δεν θα ολοκληρώνονται (μείωση GPC). Στις υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να συμβαίνει είτε αποσύνθεση (decomposition) των επιφανειακών ομάδων (surface species), που να συνεπάγεται προσρόφηση περισσότερων μορίων στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα το GPC να αυξάνεται, είτε αντίθετα οι επιφανειακές ομάδες ενδέχεται να εκροφούνται από την επιφάνεια (desorption), οδηγώντας σε λιγότερες αντιδράσεις και άρα μείωση του GPC<sup>22</sup>.

Στις ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασίας το GPC είναι σταθερό και αυτό μπορεί να συμβαίνει ύστερα από τον κορεσμό της επιφάνειας, όπου ο αριθμός των ενεργών για προσρόφηση σημείων δεν επηρεάζει πλέον την ποσότητα των προσροφημένων ουσιών<sup>21</sup>. Επιπρόσθετα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί κάποιες επιπλέον αντιδράσεις να λάβουν χώρα λόγω της υπέρβασης του ενεργειακού τους φράγματος<sup>22</sup> και έτσι το GPC να αυξάνει. Έχει παρατηρηθεί τέλος και η τάση το GPC πρώτα να αυξάνεται και ύστερα να μειώνεται<sup>20</sup>. Σε αυτή την περίπτωση, στην αρχή ενεργοποιούνται κάποιες αντιδράσεις και στη συνέχεια η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει απώλεια των ενεργών σημείων στην επιφάνεια, μείωση των αντιδράσεων και μείωση του GPC. Επιπρόσθετα η ποσότητα των ατόμων που θα αντιδράσουν σε μια επιφάνεια εξαρτάται από άλλους παράγοντες και όχι από τον ρυθμό της εναπόθεσης ή την θερμοκρασία.



**Σχήμα 3.15:** Το “παράθυρο ALD” στο διάγραμμα GPC συναρτήσει της θερμοκρασίας εναπόθεσης.<sup>17</sup>

Το πεδίο εφαρμογών της τεχνικής ALD συνεχώς διευρύνεται, με την χρήση του στην ανάπτυξη νανοϋλικών να προσελκύει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Κάποιες ενδεικτικές εφαρμογές της τεχνικής συναντώνται στην μικροηλεκτρονική, για την εναπόθεση οξειδίων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k) ως μονωτικών πύλης και υμενίων περιορισμού της διάχυσης του χαλκού σε διεπαφές ηλεκτρονικών κυκλωμάτων<sup>23</sup>, στην επιστήμη υλικών ως προστατευτικές επιστρώσεις επιφανειών με χαμηλή διαπερατότητα σε υγρασία και αέρια όπως σε υλικά συσκευασίας ή σε οθόνες OLED (Organic Light-Emitting

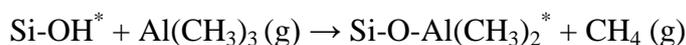
Devices)<sup>24, 25</sup>, στην κατάλυση και σε νανοδομημένα στρώματα αισθητήρων ανίχνευσης αερίων<sup>26</sup>.

### 3.2.3 Η περίπτωση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD

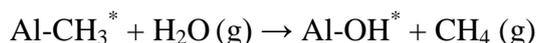
Η εναπόθεση ατομικού στρώματος υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει μελετηθεί διεξοδικά από πολύ νωρίς (τέλη 1980). Το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτελεί ένα επιθυμητό μονωτικό υλικό για την μικροηλεκτρονική καθώς ανήκει στα λεγόμενα high-k υλικά και επίσης έχει πολύ καλές ιδιότητες φραγμού (barrier properties) απέναντι σε αέρια και παθητικοποίησης (passivation), γεγονός που αξιοποιείται στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών. Οι πρόδρομες ενώσεις που λειτουργούν ως πηγή του αλουμινίου Al μπορεί να είναι χαλίδια (halides, π.χ. AlCl<sub>3</sub>), αλκύλια (alkyls, π.χ. Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) κ.τ.λ., ενώ το μέσο οξειδωσης (η δεύτερη πρόδρομη ένωση) μπορεί να είναι το νερό, οξυγόνο, όζον ή πλάσμα οξυγόνου στην περίπτωση της PEALD. Ο συνηθέστερος συνδυασμός πρόδρομων ενώσεων και καλύτερα μελετημένος είναι το σύστημα τρι-μεθυλ-αλουμινίου/νερού Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Αυτός ο συνδυασμός, στον οποίο θα επικεντρωθούμε από εδώ και εμπρός, παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα έναντι των άλλων ουσιών. Το νερό είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο και το Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ή αλλιώς TMA, είναι μια πολύ κοινή πρόδρομη ένωση για την επιτυχή σύνθεση πολλών υλικών (οξειδίων, νιτριδίων, στοιχειακού Al). Η χρήση του Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> εξασφαλίζει ότι οι αντιδράσεις είναι αυτοτερματιζόμενες και τα υποπροϊόντα τους είναι σχετικά αδρανή. Επιπρόσθετα οι αντιδράσεις των αλκυλίων εμφανίζουν λιγότερο έντονο το φαινόμενο της παρεμπόδισης των αντιδρώντων και το GPC είναι σχετικά υψηλό. Στα μειονεκτήματα του συνδυασμού αυτού συγκαταλέγονται η αποδόμηση του Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (>300 °C) και η πιθανότητα παραμονής υπολειμμάτων άνθρακα και υδρογόνου στο υμένιο.

Στην διάρκεια ενός πλήρους κύκλου εναπόθεσης Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

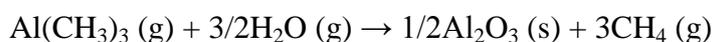
Στο πρώτο μισό:



Στο δεύτερο μισό:



Όπου το σύμβολο \* υποδηλώνει επιφανειακή ομάδα. Η συνολική αντίδραση ανάπτυξης του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορεί να συνοψιστεί στην παρακάτω:



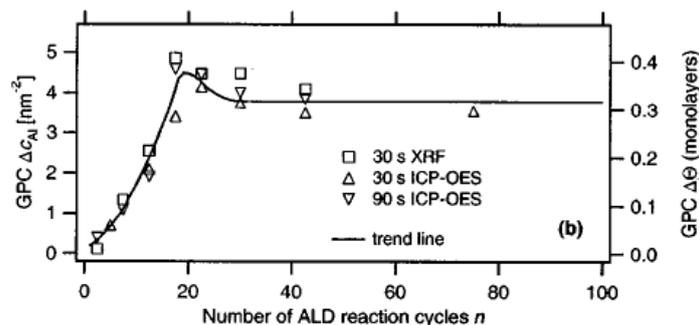
Το μεθάνιο CH<sub>4</sub> και τα μη αντιδρώντα μόρια απομακρύνονται κατά την διάρκεια του καθαρισμού με το αδρανές αέριο. Γενικά το Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> αντιδρά με τα επιφανειακά υδροξύλια OH που μπορεί να υπάρχουν στο υπόστρωμα πυριτίου, μέσω ανταλλαγής ligand με τα άτομα

H, σχηματίζοντας επιφανειακούς δεσμούς O-Al και απελευθερώνοντας μεθάνιο. Η ανταλλαγή αυτή μπορεί να γίνει με μια ή δύο ομάδες OH ταυτόχρονα. Ειδικότερα τρία υδροξύλια χρειάζονται για να δεσμευτεί ένα άτομο αλουμινίου στην επιφάνεια και να ελευθερωθούν τρία μεθύλια. Επιπρόσθετα όταν τα μόρια μεθυλίου συναντήσουν «γέφυρες οξυγόνου» (oxygen bridges) στην επιφάνεια του πυριτίου διασπώνται και τα δύο μέρη του μορίου (ο ligand και το υπόλοιπο μεθύλιο) προσροφούνται στην επιφάνεια του πυριτίου, μετατρέποντας την επιφάνεια να τερματίζει σε μεθύλια (methyl-terminated). Αντίστοιχα το μόριο του νερού προσροφάται σε επιφανειακές ομάδες μεθυλίων που έχουν σχηματιστεί στο πρώτο μισό του κύκλου απελευθερώνοντας ένα H μέσω ligand exchange και αφήνει τελικά την επιφάνεια με ομάδες OH.

Εναλλακτικά μπορεί και να αντιδράσει με δεσμούς O μέσω dissociation και να δημιουργήσει επιφανειακά OH. Στους επόμενους κύκλους, όταν έχει σχηματιστεί ένα στρώμα  $Al_2O_3$ , τα επόμενα μόρια μεθυλίου συναντούν επιφανειακές ομάδες που τερματίζουν σε OH είτε σε O, λόγω κάποιων μη κορεσμένων δεσμών Al-O και οι ίδιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, όπως και για το νερό. Μπορεί επίσης να συμβεί και η αντίστροφη διαδικασία της δημιουργίας των OH, δηλαδή δύο επιφανειακά υδροξύλια να δημιουργήσουν ένα μόριο νερού (αέριο) και έναν επιφανειακό δεσμό οξυγόνου. Μέσω αυτού το μηχανισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η συγκέντρωση των υδροξυλίων.

Σε πολλές μελέτες έχει παρατηρηθεί μείωση του GPC με την θερμοκρασία<sup>9</sup> σε υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών (>200 °C) και αύξηση σε χαμηλότερο εύρος<sup>20</sup>. Ως πιθανός μηχανισμός ανάπτυξης του  $Al_2O_3$  σε επιφάνεια πυριτίου έχει προταθεί η ανάπτυξη μέσω νησίδων. Αντίθετα υπάρχει περιορισμένος αριθμός μελετών στις οποίες αναφέρεται αύξηση του GPC με την θερμοκρασία<sup>27, 28</sup>. Στην περίπτωση της εργασίας των Juppó et al.<sup>27</sup>, η αύξηση αυτή σύμφωνα με την εργασία των Puurunen et al.<sup>9</sup> ενδέχεται να οφείλεται στον μη κορεσμό των αντιδράσεων που έχει σαν αποτέλεσμα το αυξημένο ποσοστό προσρόφησης των μεθυλίων και την ταχύτερη εξέλιξη των αντιδράσεων σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Μια πιθανή εξήγηση για την μείωση του GPC με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι η μείωση των επιφανειακών υδροξυλίων και άρα η μείωση των ενεργών σημείων για την προσρόφηση των πρόδρομων ενώσεων και την δέσμευση ατόμων Al. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις εργασίες των Puurunen et al.<sup>29, 30</sup> μετρήθηκαν πειραματικά η συγκέντρωση προσροφημένων ατόμων Al κατά την αντίδραση των μεθυλίων με επιφάνεια  $SiO_2$  και  $Al_2O_3$  αντίστοιχα καθώς και η συγκέντρωση των υδροξυλίων και βρέθηκαν να μειώνονται με τη θερμοκρασία. Ο παράγοντας που προκαλεί την στερεοχημική παρεμπόδιση και στη συνέχεια κορεσμό της επιφάνειας από προσροφημένα μόρια φαίνεται να είναι τα μόρια μεθυλίου, των οποίων η συγκέντρωση σταθεροποιείται σε κάποια φάση της εναπόθεσης<sup>9</sup>. Ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου συναρτίζεται του αριθμού κύκλων εναπόθεσης έχει παρατηρηθεί ότι ακολουθεί τον μηχανισμό της τέταρτης κατηγορίας (substrate-inhibited growth τύπου 2). Στο Σχήμα 3.16 αναπαρίσταται η καμπύλη του GPC συναρτίζεται του αριθμού κύκλων σε σταθερή θερμοκρασία εναπόθεσης 300 °C<sup>17</sup>. Αρχικά το GPC αυξάνεται μέχρι περίπου λίγο πριν τους 20 κύκλους, καθώς αρχικά μεγαλύτερη ποσότητα μορίων προσροφάται πάνω στην επιφάνεια. Το GPC εμφανίζει ένα μέγιστο και στη συνέχεια σταθεροποιείται μετά τους 40 κύκλους, καθώς η επιφάνεια φτάνει σε κορεσμό και η συγκέντρωση των προσροφημένων ουσιών σταθεροποιείται.



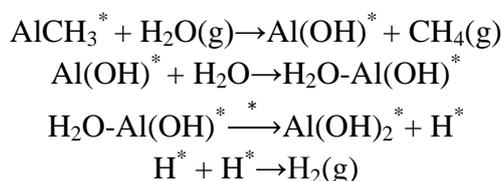
**Σχήμα 3.16:** Διάγραμμα GPC συναρτήσεως του αριθμού των κύκλων ALD πάνω σε πυρίτιο για θερμοκρασία εναπόθεσης 300 °C.<sup>17</sup>

Στην εργασία τους, οι Puurunen et al.<sup>17</sup>, μέσω μέτρησης σκέδασης χαμηλής ενέργειας ιόντων (low-energy ion scattering, LEIS) υπολόγισαν τα επιφανειακά κλάσματα του εναποτιθέμενου υλικού και του υποστρώματος, ενώ μέσω οπτικής φασματοσκοπίας εκπομπής υπολόγισαν την συγκέντρωση εναποτιθέμενου υλικού. Από εικόνες TEM παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νησίδων υλικού πάνω στην επιφάνεια από δείγματα με 15 κύκλους εναπόθεσης. Από αυτό συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός ανάπτυξης του υμενίου είναι island-like. Αντίθετα στην εργασία των Gusev et al.<sup>31</sup> δεν παρατηρείται σχηματισμός νησίδων, αλλά ίσως στο πάχος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που αναφέρουν, οι νησίδες να μην είναι διακριτές μεταξύ τους. Από τις μετρήσεις του επιφανειακού κλάσματος του εναποτιθέμενου υλικού οι Puurunen et al. διαπίστωσαν ότι η επιφάνεια του πυριτίου καλύπτεται πλήρως από το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 40 κύκλους.

Επίσης συνοψίζοντας τα αποτελέσματα τους αναφέρουν ότι τα επιφανειακά άτομα H στο πυρίτιο (S-H<sup>\*</sup>) είναι λιγότερο πιθανό να αποτελούν σημεία πρόσδεσης και πυρηνοποίησης των νησίδων, καθώς είναι λιγότερο αντιδραστικά με τις συγκεκριμένες πρόδρομες ενώσεις, ενώ αντίθετως τα υδροξύλια και οι γέφυρες οξυγόνου παίζουν πιο ενεργό ρόλο στην σύνθεση του υμενίου. Κατά την ανάπτυξη του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάνω σε πυρίτιο σε θερμοκρασία 300 °C έχει παρατηρηθεί η οξείδωση του αρχικού υποστρώματος, η οποία προκαλείται κυρίως από την αντίδραση του H<sub>2</sub>O με τα επιφανειακά μεθύλια πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου ύστερα από την αντίδραση του Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, όπως παρατηρήθηκε μέσω μετρήσεων φασματοσκοπίας υπερύθρου<sup>32, 33</sup>. Η αύξηση του χρόνου δόσης του νερού<sup>32</sup> φαίνεται πως αυξάνει το πάχος του SiO<sub>x</sub> έως ότου το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καλύψει πλήρως την επιφάνεια του αρχικού υποστρώματος. Δημιουργία διεπιφανειακού οξειδίου μεταξύ πυριτίου-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει παρατηρηθεί και μετά την εναπόθεση, ενδεχομένως λόγω διάχυσης μορίων οξυγόνου στο υπόστρωμα<sup>33</sup>.

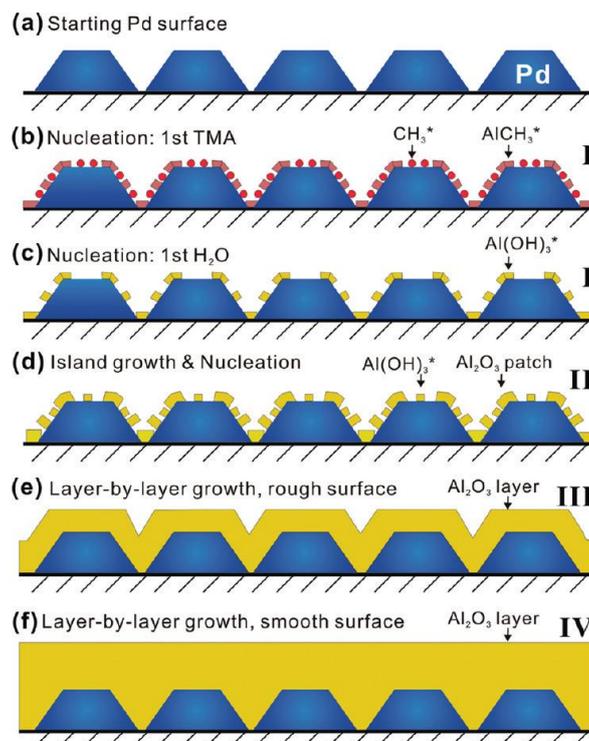
Το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχει μελετηθεί ως προστατευτικό στρώμα σε νανοδομημένες επιφάνειες καταλυτών, ενώ υπάρχουν κάποιες μελέτες στην βιβλιογραφία που μελετούν τον μηχανισμό ανάπτυξης του πάνω σε νανοσωματίδια ή επιφάνειες ευγενών μετάλλων. Στην εργασία τους οι Lu et al.<sup>40</sup> μελέτησαν τον μηχανισμό ανάπτυξης του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάνω σε κρυσταλλικά νανοσωματίδια Pd, μέσω μικροσκοπίας TEM, ανιχνευτή μάζας QCM και της τεχνικής φασματομετρίας μάζας (quadropole mass spectroscopy, QMS). Πρότειναν ότι το «σπάσιμο» του TMA με την απελευθέρωση ligand γίνεται απευθείας πάνω σε ορισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις των νανοσωματιδίων, δίχως την μεσολάβηση ομάδων OH και τελικά δημιουργούν επιφανειακές ομάδες μεθυλίων AlCH<sub>3</sub><sup>\*</sup> και CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> πάνω στο Pd. Εναλλακτικά στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα 211, οι επιφανειακές ομάδες AlCH<sub>3</sub><sup>\*</sup> μπορούν

να διασπαστούν περαιτέρω σε  $\text{Al}^*$  και  $\text{CH}_3^*$ . Στη συνέχεια τα μόρια του νερού, είτε αντιδρούν με τις επιφανειακές ομάδες αυτές, δημιουργώντας επιφανειακές ομάδες που τερματίζουν σε δεσμό  $\text{OH}$ , είτε σπανιότερα διασπώνται, δημιουργώντας επιφανειακά  $\text{OH}^*$  και άτομα  $\text{H}^*$ . Οι συγγραφείς παράλληλα, μέσω υπολογισμών θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας-DFT (Density Functional Theory), εκτίμησαν τις ενεργειακά πιο πρόσφορες πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω στο  $\text{Pd}^{40}$  και την  $\text{Pt}^{41}$ . Μερικές από αυτές δίνονται παρακάτω:



Υπάρχουν περισσότερα παραπροϊόντα εκτός από το μεθάνιο, όπως το αέριο  $\text{H}_2$  και το αιθάνιο  $\text{C}_2\text{H}_6$  αλλά δεν θα επεκταθούμε περαιτέρω στο σύνολο των αντιδράσεων από τις οποίες προκύπτουν. Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις, η αντίδραση του  $\text{H}_2\text{O}$  με τα επιφανειακά μεθύλια δημιουργεί ομάδες  $\text{OH}$  με τις οποίες θα αντιδράσουν τα μόρια TMA στον επόμενο κύκλο και έτσι ξεκινάει η ανάπτυξη των μονατομικών στρωμάτων  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στην εργασία τους για την εναπόθεση ALD πάνω στα νανοσωματίδια Pd, οι Lu et al.<sup>40</sup> παρατήρησαν διακυμάνσεις του GPC στους πρώτους κύκλους μέχρι την σταθεροποίηση του μετά τους πρώτους 13 κύκλους. Αυτό το γεγονός το απέδωσαν στην ανάπτυξη του υλικού από νησίδες (island-like growth) που ξεκινάει από συγκεκριμένα σημεία (low-coordination sites). Τον μηχανισμό αυτό τον επιβεβαίωσαν από εικόνες TEM, όπου δείχνουν ότι η κάλυψη των νανοσωματιδίων από το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζει ασυνέχειες μέχρι και τους 10 κύκλους.

Πιο συγκεκριμένα, στον αισθητήρα QCM εναπόθεσαν νανοσωματίδια Pd και 50 κύκλους  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μέσω ALD και διαπίστωσαν ότι η πυκνότητα της εναποτιθέμενης μάζας στον πρώτο κύκλο είναι μέγιστη, καθώς όλη η επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι εκτεθειμένη στις πρόδρομες ενώσεις (φάση I). Στον δεύτερο κύκλο μειώνεται (φάση II) και στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά, καθώς σχηματίζονται οι νησίδες (φάση II) μέχρι τους 13 κύκλους (~2 nm). Όταν αρχίζει να σχηματίζεται συνεχές υμένιο, η πυκνότητα μάζας ανά κύκλο αρχίζει να μειώνεται και τελικά σταθεροποιείται (φάση III), καθώς ο αριθμός των σημείων πρόσδεσης είναι περίπου σταθερός πάνω στο υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αυτή η συμπεριφορά της ανάπτυξης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  θυμίζει τον μηχανισμό ανάπτυξης «εμποδιζόμενο από το υπόστρωμα» τύπου 2. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης παρατίθεται στο Σχήμα 3.17. Στην εργασία τους καταλήγουν ότι το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σχηματίζει πορώδες υμένιο πάνω από τα νανοσωματίδια Pd, καθώς στις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις 211 παρεμποδίζεται η ανάπτυξη του, αφήνοντας έτσι κενά σημεία. Παρόμοιος μηχανισμός προτείνεται και για την εναπόθεση σε νανοσωματίδια  $\text{Pt}^{41}$ .



**Σχήμα 3.17:** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD στην επιφάνεια κρυσταλλικών νανοσωματιδίων Pd<sup>40</sup>.

### 3.3 Εναπόθεση λεπτών υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με την τεχνική ALD και δομικός χαρακτηρισμός τους

Τα υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δοκιμάστηκαν ως προστατευτικά στρώματα στους αισθητήρες παραμόρφωσης και ως εκ τούτου η ανάπτυξη των υμενίων έγινε πάνω σε επιφάνειες νανοσωματιδίων Pt και ηλεκτροδίων Au. Η σύνθεση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μελετήθηκε τόσο σε επιφάνειες πυριτίου (με φυσικό οξείδιο ή θερμικό SiO<sub>2</sub>), όσο και στις επιφάνειες των αισθητήρων ώστε να υπάρχει μια επιφάνεια αναφοράς όσον αφορά τον GPC και την χημική σύσταση του υμενίου. Εναποθέσεις έγιναν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 80, 150 και 220 °C με διάφορους κύκλους εναπόθεσης που καθόριζαν το πάχος του υμενίου. Καθώς αντικείμενο της μελέτης ήταν η διερεύνηση του ρόλου του πάχους στην απομόνωση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, κατασκευάστηκαν διάφορα πάχη σε κάθε τιμή θερμοκρασίας. Σε κάθε θερμοκρασία έγινε εύρεση του GPC, ώστε οι κύκλοι να αντιστοιχηθούν σε ορισμένη τιμή πάχους.

Για να επιβεβαιωθεί η χημική σύσταση του κατασκευασμένου υμενίου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Μέσω της ίδιας τεχνικής προσδιορίστηκε και το πάχος του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υπόστρωμα θερμικού SiO<sub>2</sub> και υπόστρωμα νανοσωματιδίων Pt πάνω σε SiO<sub>2</sub>. Για να διαπιστώσουμε κατά πόσο το υμένιο καλύπτει τα νανοσωματίδια χρησιμοποιήσαμε μικροσκοπία TEM. Για το υπολογισμό του GPC πάνω σε «γυμνά» υποστρώματα Si χρησιμοποιήσαμε ελλειψομετρία. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο M200F της Woolam Co με εύρος μήκους κύματος από 250 έως 900 nm (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»).

Οι εναποθέσεις έγιναν στον θάλαμο εναπόθεσης ALD R-200 της Picosun (Σχήμα 3.18) που υπάρχει στον Τομέα Φυσικής. Η θερμοκρασία εναπόθεσης στον θάλαμο μπορεί να φτάσει έως 500 °C και μπορούν να λειτουργήσουν τέσσερις ξεχωριστές πηγές πρόδρομων ενώσεων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται άζωτο καθαρότητας 99.9999%, το οποίο διαρρέει τον θάλαμο των αντιδράσεων (reaction chamber) και το δίκτυο διανομής των αερίων. Οι πνευματικές βαλβίδες που παρεμβάλλονται μεταξύ του δικτύου διανομής και των φιαλών (πηγές) στις οποίες είναι αποθηκευμένες υπό πίεση οι πρόδρομες ουσίες, ελέγχουν την μεταφορά των ατμών των πρόδρομων ουσιών μέσα στον θάλαμο της εναπόθεσης. Ο χρόνος που παραμένει ανοιχτή η κάθε πνευματική βαλβίδα καθορίζει και τη δόση της πρόδρομης ουσίας που παρασύρεται από το φέρον αέριο στον θάλαμο της αντίδρασης, όπου είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα. Ο θάλαμος αντλείται συνεχώς κατά την διάρκεια της εναπόθεσης σε πίεση 10-12 hPa (1 hPa $\approx$ 1 mbar). Μεταξύ της αντλίας και του θαλάμου παρεμβάλλεται μια συσκευή φιλτραρίσματος σωματιδίων (powder trap) των ανεπιθύμητων υποπροϊόντων των αντιδράσεων που απομακρύνονται κατά την διάρκεια του καθαρισμού (purge), ώστε να μην περάσουν είτε στην αντλία, είτε στο περιβάλλον.



**Σχήμα 3.18:** (a) Εξωτερική άποψη του συστήματος ALD: δεξιά η καμπίνα του θαλάμου εναπόθεσης, αριστερά η πλατφόρμα της τροφοδοσίας και των ηλεκτρονικών ελέγχου μαζί με την κονσόλα ελέγχου, (b) Εσωτερική άποψη της καμπίνας του θαλάμου εναπόθεσης όπου φαίνονται οι πηγές των πρόδρομων ενώσεων και το δίκτυο διανομής του αδρανούς αερίου.

Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν το TMA και απιονισμένο νερό D.I. αγωγιμότητας 18  $\mu$ S/cm. Η ροή αζώτου στον θάλαμο ήταν μόνιμα 300 sccm, ενώ οι τιμές της ροής στις γραμμές των πηγών TMA και νερού ήταν 150 sccm και 200 sccm αντίστοιχα. Σε κάθε κύκλο ο χρόνος που παρέμεναν οι βαλβίδες του TMA και του νερού ανοιχτές (pulse time) ήταν 0.1 s. Ο χρόνος που το αέριο καθάριζε τον θάλαμο (purge time) μετά από κάθε παλμό TMA και νερό αντίστοιχα, ήταν 20 και 30 s στους 80 °C και 10 και 15 s στους 150 °C και 220 °C αντίστοιχα. Η μείωση του χρόνου purge με την αύξηση της θερμοκρασίας δικαιολογείται από την μεγαλύτερη ευκολία απομάκρυνσης των μη αντιδρώντων και των μορίων υγρασίας, καθώς αυτά έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα. Η πίεση που επικρατεί στις γραμμές όπου είναι συνδεδεμένες οι πηγές των δύο πρόδρομων ενώσεων πρέπει να είναι πάντα μικρότερη από την πίεση στον θάλαμο ώστε να είναι αποτελεσματική η μεταφορά των αντιδρώντων ουσιών. Οι πηγές βρίσκονταν πάντα σε θερμοκρασία δωματίου. Ο χρόνος

εναπόθεσης ποίκιλε από 40 min ώρες έως 2 h, ανάλογα με την θερμοκρασία και τον αριθμό των κύκλων.

Δείγματα πυριτίου n-type με επιφανειακή αντίσταση 1-10 Ω·cm και 0.005-0.001 Ω·cm αντίστοιχα και πυριτίου με θερμικό οξειδίο 500 nm στην επιφάνεια τους εμβαπτίστηκαν σε ακετόνη σε λουτρό υπερήχων για 4 min, ξεπλύθηκαν με ισοπροπανόλη και απιονισμένο νερό και στεγνώθηκαν με άζωτο. Επίσης κάποια δείγματα πυριτίου καθαρίστηκαν με διάλυμα piranha (3:1 HSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και στη συνέχεια ακετόνη-ισοπροπανόλη-νερό και στεγνώθηκαν με άζωτο για την απομάκρυνση του φυσικού οξειδίου από την επιφάνεια του πυριτίου. Τα δείγματα αυτά, όπως και τα δείγματα με το εύρος αντιστάσεων 0.005-0.001 Ω·cm (highly doped πυρίτιο) χρησιμοποιήθηκαν σε ηλεκτρικές μετρήσεις του υμενίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για τις οποίες θα γίνει λόγος σε επόμενο κεφάλαιο. Στα υποστρώματα πυριτίου εναποτέθηκαν 30, 60, 100 και 150 κύκλοι σε κάθε θερμοκρασία από τις παραπάνω. Τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του GPC πάνω στο πυρίτιο σε κάθε θερμοκρασία, ενώ σε κάθε σειρά δειγμάτων υπήρχε και ένα κομμάτι πυριτίου από το ίδιο δισκίδιο χωρίς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως δείγμα αναφοράς για τον προσδιορισμό του πάχους του φυσικού οξειδίου. Στην περίπτωση των 80 °C το πάχος του φυσικού οξειδίου SiO<sub>x</sub> ήταν 1.5 nm, των 150 °C ήταν 2 nm και των 220 °C ήταν 1.8 nm. Από την κλίση των καμπυλών πάχους-κύκλων εναπόθεσης υπολογίστηκε το GPC μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Σε αυτό το εύρος του αριθμού των κύκλων το GPC πρέπει να είναι σχεδόν ίδιο για κάθε κύκλο.

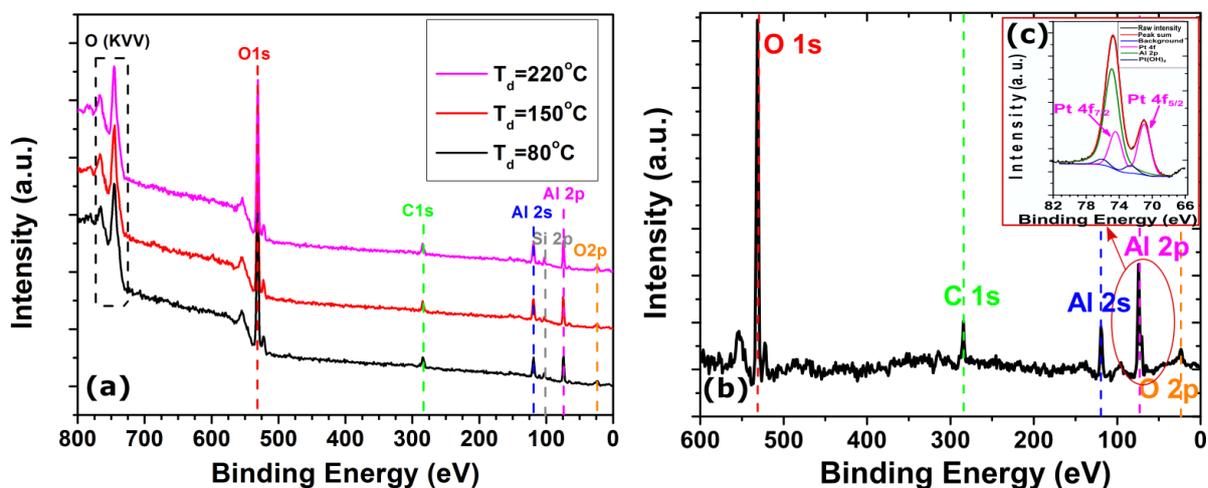
Δείγμα	Θερμοκρασία εναπόθεσης T <sub>d</sub> (°C)	GPC (κλίση καμπύλης πάχους-κύκλων) (nm/cycle)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-type Si	80	0.086±0.007
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-type Si	150	0.074±0.009
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-type Si	220	0.096±0.009

**Πίνακας 3.1:** Το GPC για εναπόθεση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD σε υποστρώματα πυριτίου n-type στις θερμοκρασίες 80, 150 και 220 °C. Το GPC έχει προκύψει ως κλίση της καμπύλης πάχους συναρτήσει αριθμού κύκλων εναπόθεσης: 60, 100 και 150.

Έγινε χρήση της τεχνικής XPS για την διαπίστωση της στοιχειομετρίας του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, την εύρεση του ποσοστού των δεσμών O-Al-O στις διάφορες θερμοκρασίες εναπόθεσης και τον υπολογισμό του πάχους και άρα του GPC σε υποστρώματα με SiO<sub>2</sub> και υμένιο νανοσωματιδίων Pt πάνω στο SiO<sub>2</sub>. Η λήψη των φασμάτων XPS έγινε σε θάλαμο υψηλού κενού από μια πηγή ακτίνων-X στη μη-μονοχρωματική γραμμή Mg Kα (1253.6 eV) από έναν ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας Leybold EA-11 που λειτουργεί σε pass energy 100 eV (Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Παν. Πατρών). Το ρεύμα της ανόδου ήταν 20 mA σε τιμή τάσης 12 kV. Η διακριτική ικανότητα του αναλυτή μετρήθηκε σε ένα φύλλο χρυσού από το πλήρες πλάτος του προφίλ της κορυφής στο μισό του μέγιστου (full width at half maximum) της κορυφής των φωτοηλεκτρονίων Au4f7/2 και βρέθηκε 1.3 eV σε pass energy 100 eV. Στα δείγματα χωρίς νανοσωματίδια, ως αναφορά στις τιμές της ενέργειας δεσμού (binding energy, BE) των κορυφών επιλέχθηκε η κορυφή C1s με ενέργεια 284.8 eV. Στα υπόλοιπα δείγματα ως αναφορά επιλέχθηκε η κορυφή των φωτοηλεκτρονίων Al2p. Η ανάλυση XPS

έγινε κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος και η περιοχή ανάλυσης ήταν περίπου  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  τοποθετημένη κοντά στο γεωμετρικό κέντρο του κάθε δείγματος.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.19) παρουσιάζεται των φάσμα ενεργειών BE των φωτοηλεκτρονίων από υμένιο σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  στους 80, 150 και 220 °C και σε υπόστρωμα νανοσωματιδίων Pt στους 80 °C. Διακρίνονται οι κορυφές του οξυγόνου και του αλουμινίου, ενώ οι κορυφές C1s και Si2p αποδίδονται στις προσμίξεις άνθρακα λόγω μόλυνσης του υμενίου από την ατμόσφαιρα και του πυριτίου του υποστρώματος αντίστοιχα. Η κορυφή Al2p στα  $74.6 \pm 0.1 \text{ eV}$  ταυτοποιεί την ύπαρξη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>34, 35, 36</sup>. Μελέτες στη βιβλιογραφία<sup>37, 38, 39</sup> για  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD σε παρόμοιες θερμοκρασίες αναφέρουν συγκρίσιμες τιμές BE. Στο Σχήμα 3.19(c) κάτω από την κορυφή Al2p διακρίνονται οι δύο συνιστώσες της κορυφής Pt4f λόγω της παρουσία του υμενίου νανοσωματιδίων Pt, Pt4f<sub>7/2</sub> και Pt4f<sub>5/2</sub> που οφείλονται στον διαχωρισμό spin-τροχιάς με διαφορά ενέργειας 3.5 eV. Η τιμή της Pt4f στους 80 °C, 150 °C και 220 °C υπολογίστηκε  $70.8 \pm 0.1 \text{ eV}$  και  $70.4 \pm 0.1 \text{ eV}$  αντίστοιχα, μια διαφορά που ίσως οφείλεται στο differential charging.



**Σχήμα 3.19:** (a) Φάσματα XPS του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 κύκλοι) πάνω σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  πάχους 500 nm σε τρεις θερμοκρασίες εναπόθεσης (b) Φάσμα XPS του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 κύκλοι) σε θερμοκρασία 80 °C πάνω σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  με υμένιο νανοσωματιδίων Pt με επιφανειακή κάλυψη 50%. Στο ένθετο (c) ανάλυση της κορυφής Al2p στην οποία περιλαμβάνεται η κορυφή Pt4f των νανοσωματιδίων με τις συνιστώσες της 4f<sub>7/2</sub> και 4f<sub>5/2</sub>.

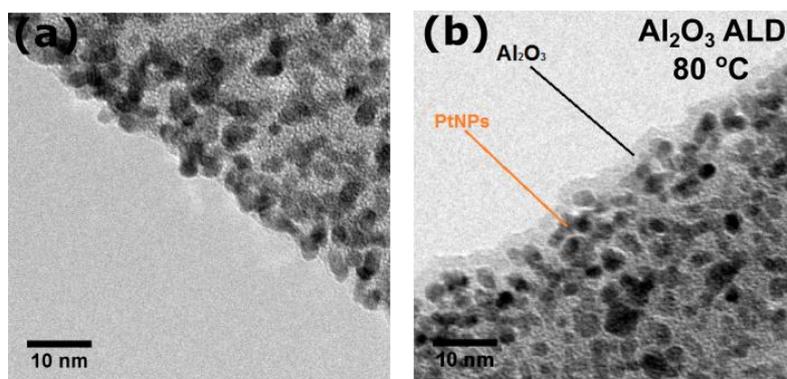
Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι ρυθμοί ανάπτυξης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω σε δείγματα με  $\text{SiO}_2$  και νανοσωματίδια για τις 3 θερμοκρασίες εναπόθεσης. Το GPC υπολογίστηκε από το πάχος του υμενίου στους 60 κύκλους από τα φάσματα XPS, θεωρώντας ότι η τιμή αυτή είναι σταθερή με τον αριθμό των κύκλων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Δείγμα	Θερμοκρασία εναπόθεσης $T_d$ (°C)	Κύκλοι εναπόθεσης	Πάχος (nm)	GPC (nm/cycle)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> / n-type Si	80	60	4.7 ± 0.5	0.08
	150	60	5.8 ± 0.5	0.10
	220	60	7.3 ± 0.5	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt NPs/SiO <sub>2</sub> / n-type Si	80	60	5.4 ± 1.0	0.09
	150	60	6.6 ± 1.0	0.11
	220	60	7.3 ± 1.0	0.12

**Πίνακας 3.2:** Τιμές του GPC σε θερμοκρασίες 80 °C, 150 °C και 220 °C για τα δύο διαφορετικά υποστρώματα, όπως υπολογίστηκαν μέσω των φασμάτων XPS για πάχος 60 κύκλων εναπόθεσης.

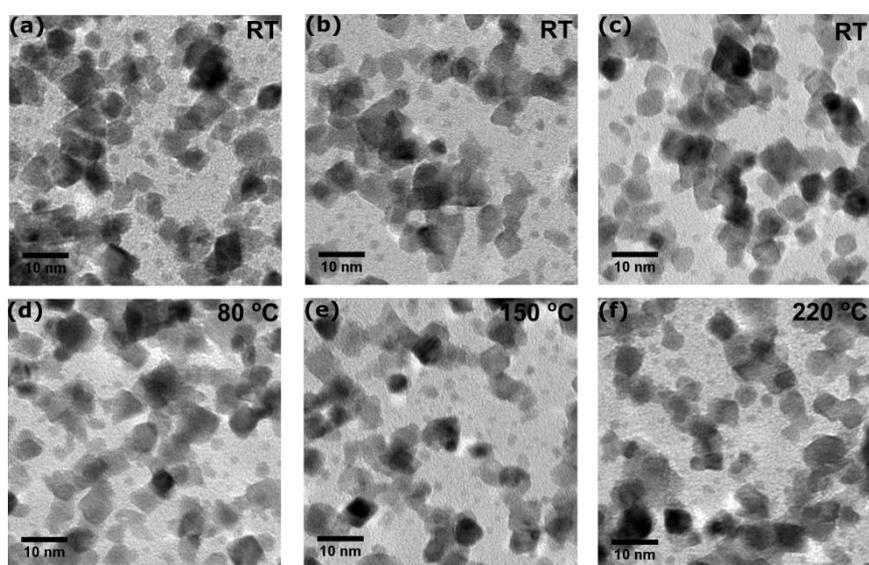
Ο υπολογισμός του GPC μέσω XPS για τα υποστρώματα με νανοσωματίδια έγινε επειδή η ελλειψομετρία δεν θα μπορούσε με ασφάλεια να εκτιμήσει το πάχος του οξειδίου, καθώς το υμένιο νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> δεν είναι συνεχές και είναι δύσκολη η εκτίμηση της διηλεκτρικής του σταθεράς, η οποία χρειάζεται στον τελικό υπολογισμό του πάχους. Καθώς χρειαζόταν και η εκτίμηση του πάχους πάνω σε ένα υπόστρωμα αναφοράς SiO<sub>2</sub> με την ίδια μέθοδο, επιλέχθηκε η τεχνική XPS για την εκτίμηση του πάχους του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε αυτά τα δύο υποστρώματα. Για να συγκρίνουμε τις δύο τεχνικές XPS και ελλειψομετρίας, υποστρώματα SiO<sub>2</sub> πάχους 500 nm στα οποία είχαν εναποτεθεί 60 κύκλοι Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 80 °C και 150 °C μετρήθηκαν και με τις δύο τεχνικές και η ποσοστιαία διαφορά τους ήταν 6 και 13.8% αντίστοιχα, μέσα στα όρια του σφάλματος των δύο τεχνικών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του GPC, γεγονός που συμφωνεί με την βιβλιογραφία για αυτό το εύρος θερμοκρασιών<sup>20</sup>. Αντιθέτως για τα υποστρώματα πυριτίου με φυσικό οξείδιο στους, στους 150 °C εμφανίζεται μικρότερο GPC από ότι στους 80 °C.

Υποστρώματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης holey carbon καλύφθηκαν με νανοσωματίδια Pt και στη συνέχεια με 30 κύκλους Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 80 °C για να διαπιστωθεί κατά πόσο το μικρό πάχος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καλύπτει τα νανοσωματίδια. Το υμένιο των νανοσωματιδίων είχε αραιότερη κάλυψη από την συνήθη τιμή που χρησιμοποιήθηκε στους αισθητήρες, κάτι που απαιτούνταν για την ευκρινέστερη απεικόνιση των νανοσωματιδίων και του οξειδίου. Από τις παρακάτω εικόνες TEM προκύπτει η ομοιόμορφη κάλυψη των νανοσωματιδίων.

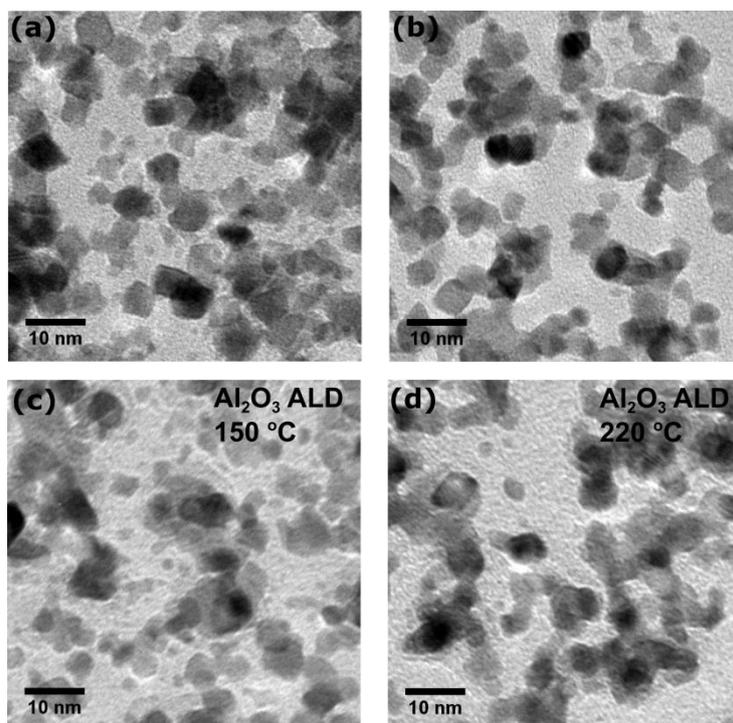


**Σχήμα 3.20:** Εικόνες TEM νανοσωματιδίων Pt πάνω σε holey carbon grids (a) πριν και (b) μετά την εναπόθεση 30 κύκλων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Το γεγονός αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της εργασίας των Lu et al.<sup>40</sup> που μελέτησαν την εναπόθεση ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω σε ναοκρυσταλλικά σωματίδια Pd με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού. Στην εργασία τους προτείνουν ότι η ανάπτυξη του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  γύρω από τα νανοσωματίδια Pd ξεκινά μέσα από νησίδες υλικού στους πρώτους κύκλους μέχρι το οξείδιο να γίνει συνεχές μετά από περίπου 13 κύκλους. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στην μορφολογία του υμενίου νανοσωματιδίων Pt. Αναλυτικότερα σε carbon support grids εναποτέθηκαν νανοσωματίδια Pt. Μια σειρά δειγμάτων θερμάνθηκαν στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $220\text{ }^\circ\text{C}$  υπό κενό σε πίεση 10 hPa παρουσία αερίου  $\text{N}_2$  στον θάλαμο ALD, ενώ μια άλλη σειρά δειγμάτων εναποτέθηκαν με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο η θερμοκρασία και η παρουσία του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  επηρεάζει την μορφολογία των νανοσωματιδίων. Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζονται εικόνες TEM από τα γυμνά νανοσωματίδια πριν και μετά την θέρμανση τις τρεις θερμοκρασίες. Στο Σχήμα 3.22 παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των νανοσωματιδίων πριν και μετά την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στις θερμοκρασίες  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 3.21:** Εικόνες TEM από νανοσωματίδια Pt πάνω σε carbon support grids (a), (b), (c) πριν (θερμοκρασία δωματίου, RT) και μετά την θέρμανση στους (d)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , (e)  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και (f)  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 3.22:** Εικόνες TEM νανοσωματιδίων Pt πάνω σε carbon support grids (a), (b) πριν και μετά την εναπόθεση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους (c)  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και (d)  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .

Από τις προηγούμενες εικόνες TEM δεν προκύπτει κάποια μορφολογική μεταβολή των νανοσωματιδίων, όπως π.χ. συσσωμάτωση. Όμως το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκονται τα νανοσωματίδια ενδέχεται να παίζει ρόλο στην κινητικότητα των σωματιδίων με τη θερμοκρασία, οπότε η μορφολογία τους πάνω στο  $\text{SiO}_2$  δεν μπορούμε να γνωρίζουμε πως επηρεάζεται.

### 3.4 Παρατηρήσεις

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε νανοσωματίδια κατασκευάζονται με τεχνικές PVD και ειδικότερα τα νανοσωματίδια Pt κατασκευάζονται με μια τροποποιημένη τεχνική μαγνητικής ιοντοβολής ώστε να είναι ελεγχόμενο το μέγεθος που προκύπτει. Χρησιμοποιήθηκε η λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων ώστε να δημιουργηθούν από το 2Δ υμένιο νανοσωματιδίων, λεπτές γραμμές πλάτους 100-500 nm και να χαρακτηριστεί στη συνέχεια μια τέτοια διάταξη ως αισθητήρας παραμόρφωσης. Η κάλυψη της επιφάνειας των νανοσωματιδίων από τα υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα οποία κατασκευάστηκαν μέσω της τεχνικής ALD σε διάφορες συνθήκες, μελετήθηκε μέσω XPS για την ανάλυση του υμενίου αλλά και την μέτρηση του πάχους του, καθώς επίσης και με TEM. Με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης παρατηρήθηκε αύξηση του GPC, γεγονός που έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία. Επιπρόσθετα, το GPC βρέθηκε μεγαλύτερο στην περίπτωση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων πάνω στο  $\text{SiO}_2$ , σε σχέση με την επιφάνεια του  $\text{SiO}_2$ , γεγονός που αναφέρεται και στην βιβλιογραφία<sup>40</sup>. Από τις εικόνες TEM δεν προκύπτει κάποια

μορφολογική μεταβολή των νανοσωματιδίων μετά την εναπόθεση ALD, ενώ διαπιστώθηκε η κάλυψη των νανοσωματιδίων από το υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Όμως, απαιτείται περαιτέρω χαρακτηρισμός του υμενίου για την εκτίμηση της ομοιόμορφης κάλυψης του, που θα συζητηθεί σε παρακάτω κεφάλαιο. Στο επόμενο κεφάλαιο μελετάται η λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε υμένια μεγάλων διαστάσεων και μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων πάνω σε πυρίτιο, καθώς και η επίδραση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε αυτούς.

### ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) Λ. Μαδιανός, Ανάπτυξη χημικών και βιολογικών αισθητήρων με εφαρμογή στην αντίχνευση φυτοφαρμάκων, διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2018
- 2) J. L. Tanner, D. Mousadakos, K. Giannakopoulos, E. Skotadis, D. Tsoukalas, High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles, *Nanotechnology*, 23, 285501, 2012
- 3) Ε. Σκοτάδης, Αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες, διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013
- 4) Δ. Μουσαδάκος, Αισθητήρες παραμόρφωσης αποτελούμενοι από σύνολα νανοσωματιδίων, μεταπτυχιακή εργασία ειδικεύσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011
- 5) G. V. Sveshnikov, S. I. Koltsov, V. B. Aleksovskii, *Journal of Applied Chemistry of USSR*, 43, 1155, 1970
- 6) S. I. Koltsov, *Journal of Applied Chemistry of USSR*, 42, 975, 1969
- 7) T. Suntola, J. Anston, U. S. Patent No. 4058430, 15 November 1977
- 8) T. Suntola, Atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, 216, 84, 1992
- 9) R. L. Puurunen, Surface Chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics*, 97, 121301, 2005
- 10) H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 29, 050801, 2011
- 11) M. De Keijser, C. Van Opdorp, Atomic layer epitaxy of gallium arsenide with the use of atomic hydrogen, *Applied Physics Letters*, 58, 1187, 1991
- 12) S. M. George, B. Yoon, A. A. Dameron, Surface chemistry for molecular layer deposition of organic and hybrid-organic polymers, *Accounts of Chemical Research*, 42, 498, 2009
- 13) S. M. George, Atomic layer deposition: An overview, *Chemical Reviews*, 111-131, 2008
- 14) R. L. Puurunen, W. Vandervorst, Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model, *Journal of Applied Physics*, 96, 7686, 2005
- 15) H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, 2nd ed., Springer, Berlin, 1993
- 16) J.W. Elam, C.E. Nelson, R.K. Grubbs, S.M. George, Nucleation and growth during tungsten atomic layer deposition on SiO<sub>2</sub> surfaces, *Thin Solid Films*, 386, 41, 2001
- 17) R. L. Puurunen, W. Vandervorst, W. F. A. Besling, O. Richard, H. Bender, T. Conard, C. Zhao, A. Delabie, M. Caymax, S. De Gendt, M. Heyns, M. M. Viitanen, M. de Ridder, H. H. Brongersma, Y. Tamminga, T. Dao, T. de Win, M. Verheijen, M. Kaiser, M. Tuominen, Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy, *Journal of Applied Physics*, 96, 4878, 2004
- 18) R. L. Puurunen, A. Root, P. Sarv, M. M. Viitanen, H. H. Brongersma, M. Lindblad, and A. O. I. Krause, *Chemistry of Materials*, 14, 720, 2002

- 19) T. Suntola, Atomic Layer Epitaxy, Handbook of Crystal Growth, Vol. 3, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, Hurler, D. T. J., Ed. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- 20) A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, S. M. George, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry, Thin Solid Films **292**, 135, 1997
- 21) R. L. Puurunen, Growth per cycle in atomic layer deposition: a theoretical mode, Chemical Vapor Deposition, **9**, 327, 2003
- 22) M. Ritala, M. Leskelä, E. Rauhala, P. Haussalo, Atomic layer epitaxy growth of TiN thin films, Journal of Electrochemical Society, **142**, 2731, 1995
- 23) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007 Edition, (<http://www.itrs.net/>)
- 24) A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, J. E. Fornalik, Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices, Applied Physics Letters, **86**, 223503, 2005
- 25) A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean, S. M. George, Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rapid SiO<sub>2</sub> atomic layer deposition, Journal of Physical Chemistry C, **112**, 4573-4580, 2008
- 26) C. Marichy, M. Bechelany, N. Pinna, Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications, Advanced Materials, **24**, 1017-1032, 2012
- 27) M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskelä, Langmuir, **16**, 4034, 2000
- 28) M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George, Low-temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition, Chemistry of Materials, **16**, 639-645, 2004
- 29) R. L. Puurunen, A. Root, S. Haukka, E. I. Iiskola, M. Lindblad, A. O. I. Krause, IR and NMR study of the chemisorption of ammonia on trimethylaluminum-modified silica, Journal of Physical Chemistry B, **104**, 6599, 2000
- 30) R. L. Puurunen, M. Lindblad, A. Root, A. O. I. Krause, Successive reactions of gaseous trimethylaluminum and ammonia on porous alumina, Physical Chemistry Chemical Physics, **3**, 1093, 2001
- 31) E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, M. A. Gribelyuk, High-resolution depth profiling in ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si, Applied Physics Letters, **76**, 176, 2000
- 32) M. M. Frank, Y. J. Chabal, G. D. Wilk, Nucleation and interface formation mechanisms in atomic layer deposition of gate oxides, Applied Physics Letters, **82**, 4758, 2003
- 33) W.F.A. Besling, E. Young, T. Conard, C. Zhao, R. Carter, W. Vandervorst, M. Caymax, S. De Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen, S. Haukka, Characterisation of ALCVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanolaminates, link between electrical and structural properties, Journal of Non-Crystalline Solids, **303**, 123-133, 2002
- 34) J. R. Lindsay, H. J. Rose, W. E. Swartz, Plato H. Watts, K. A. Rayburn, X-ray photoelectron spectra of aluminum oxides: Structural effects on the "chemical shift", Applied Spectroscopy, **27**, 1, 1973
- 35) E. Papparazzo, XPS analysis of iron aluminum oxide system, Applied Surface Science, **25**, 1-12, 1986

- 36) M. R. Alexander, G. E. Thompson, G. Beamson, Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surface and Interface Analysis*, 29, 468–477, 2000
- 37) T. Gougousi, D. Barua, E. D. Young, G. N. Parsons, Metal oxide thin films deposited from metal organic precursors in supercritical CO<sub>2</sub> solutions, 17, 5093-5100, 2005
- 38) G. Dingemans, W. M. M. Kessels, Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 30, 30, 040802, 2012
- 39) J. Haeberle, Ka. Henkel, H Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films, *Belstein Journal of Nanotechnology*, 4, 732-742, 2013
- 40) J. Lu, B. Liu, J. P. Greeley, Z. Feng, J. A. Libera, Y. Lei, M. J. Bedzyk, P. C. Stair, J. W. Elam, Porous alumina protective coatings on palladium nanoparticles by self-poisoned atomic layer deposition, *Chemistry of Materials*, 24, 2047-2055, 2012
- 41) J. Lu, B. Liu, N. P. Guisinger, P. C. Stair, J. P. Greeley, J. W. Elam, First-principles predictions and in situ experimental validation of alumina atomic layer deposition on metal surfaces, *Chemistry of Materials*, 26, 6752-6761, 2014

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ $Al_2O_3$ ALD ΣΤΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

#### 4.1 Λειτουργία αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων

##### 4.1.1 Αισθητήρες παραμόρφωσης με υμένιο νανοσωματιδίων

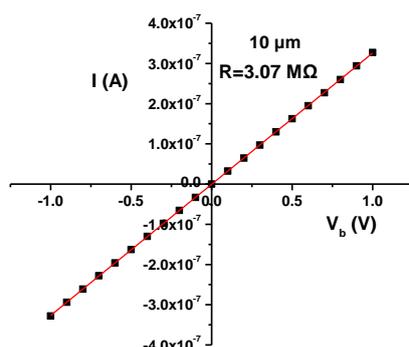
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η λειτουργία των αισθητήρων παραμόρφωσης νανοσωματιδίων Pt, κυρίως σε υποστρώματα  $SiO_2$ , σε σταθερές συνθήκες αλλά και μεταβαλλόμενες συνθήκες υγρασίας. Μελετάται η επίδραση των επικαλύψεων  $Al_2O_3$  ALD στα νανοσωματίδια Pt, ως προς την σταθερότητα της αντίστασης των αισθητήρων υπό μεταβαλλόμενη υγρασία, αλλά και η αντοχή του υμενίου  $Al_2O_3$  να διατηρεί αυτή του την ιδιότητα σε βάθος χρόνου. Μελετάται επίσης η διακύμανση της ευαισθησίας σε περιβάλλον σταθερής και μεταβαλλόμενης υγρασίας για αισθητήρες με ακάλυπτα και καλυμμένα με  $Al_2O_3$  νανοσωματίδια, καθώς επίσης διερευνάται και η επίδραση της θέρμανσης των νανοσωματιδίων σε σταθερή σχετική υγρασία στην ευαισθησία των αισθητήρων.

Σε αυτή την μελέτη χαρακτηρίστηκαν αισθητήρες ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων με διάκενο 30  $\mu m$ , 10  $\mu m$ , 5  $\mu m$  και 2  $\mu m$ , οι οποίοι περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 3. Όπου δεν αναφέρεται ρητώς, τα αποτελέσματα αφορούν αισθητήρες και με τα τέσσερα διάκενα. Οι αισθητήρες με διάκενα 30  $\mu m$  και 2  $\mu m$  εμφάνιζαν συστηματικά λιγότερο αναπαραγωγίσιμα αποτελέσματα, καθώς αυτοί των 2  $\mu m$  κάποιες φορές ήταν βραχυκυκλωμένοι λόγω κακής εμφάνισης των ηλεκτροδίων και κάποιες φορές των 30  $\mu m$  είχαν μεγάλες αντιστάσεις δεκάδων  $M\Omega$  και αποφεύγονταν η μέτρησή τους. Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης που καταγράφηκαν μέσω του picoamperometer HP 4140B, προκύπτει ωμική συμπεριφορά στο εύρος -1 έως 1 V (Σχήμα 4.1).

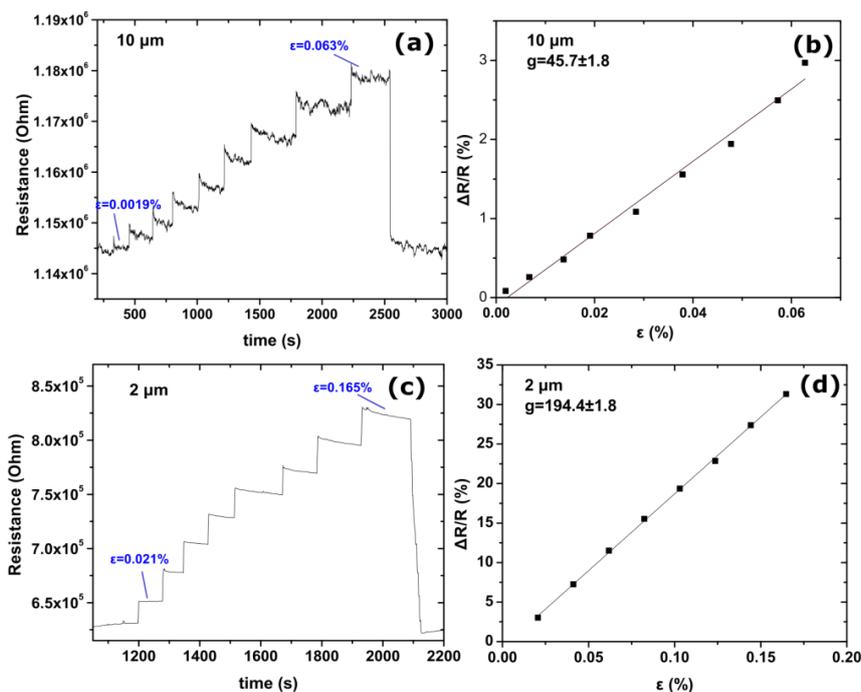
Σύμφωνα με την εργασία των Tanner et al.<sup>1</sup> και σχετικές μελέτες της ερευνητικής ομάδας μας<sup>2, 3</sup> υπάρχει μια ενδιάμεση τιμή επιφανειακής κάλυψης νανοσωματιδίων μεταξύ του μεταλλικού υμενίου, όπου συνεχείς, μεταλλικοί δρόμοι έχουν σχηματιστεί και του μονωτικού υμενίου, όπου οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων δεν επιτρέπουν άλματα ή διέλευση του φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Σε αυτή την επιφανειακή κάλυψη η ευαισθησία του αισθητήρα παραμόρφωσης είναι υψηλότερη. Παρατήρησαν ότι για κοντινές τιμές επιφανειακής κάλυψης 36, 42 και 48% αλλά και για αρκετά μεγάλες 68%, σε αυτή των 42% οι αισθητήρες εμφάνιζαν μέγιστη ευαισθησία, ενώ για 30 και 68% το  $g$  ήταν πού μικρό, συγκρίσιμο με τους εμπορικούς αισθητήρες συνεχούς μετάλλου. Όταν τα νανοσωματίδια είναι πολύ αραιά και η αντίσταση του υμενίου είναι τεράστια, η αλλαγή στην απόσταση των σωματιδίων λόγω παραμόρφωσης του υποστρώματος δεν θα έχει σημαντική επίδραση στην αντίσταση λόγω των περιορισμένων αγωγίμων δρόμων. Αντίστοιχα όταν τα νανοσωματίδια

είναι πυκνά διατεταγμένα, υπάρχει μεγάλος αριθμός αγωγίμων δρόμων, με συνέπεια οι μεταβολές αποστάσεων να μην επιφέρουν αλλαγή στην αντίσταση, καθώς η διέλευση του φορτίου γίνεται από υπάρχοντα αγωγίμα μονοπάτια. Στην ενδιάμεση τιμή επιφανειακής πυκνότητας, όπου οι αισθητήρες βρίσκονται σε ένα «παράθυρο» αντιστάσεων από μερικές εκατοντάδες kΩ έως λίγα MΩ, η ευαισθησία είναι η μέγιστη.

Το προφίλ της αντίστασης με το χρόνο, όπου σε κάθε βήμα αύξησης της αντίστασης αντιστοιχεί σε επιβολή συγκεκριμένης παραμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 4.2(a). Η ευαισθησία του αισθητήρα εξάγεται από την κλίση της καμπύλης της μεταβολής αντίστασης ως προς την αρχική αντίσταση  $\Delta R/R$  για κάθε τιμή παραμόρφωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2(b). Για τον ασφαλέστερο υπολογισμό της ποσοστιαίας μεταβολής αντίστασης σε κάθε βήμα παραμόρφωσης, ο αισθητήρας αφήνονταν να ισορροπήσει συνήθως για περίπου 100-150 s.



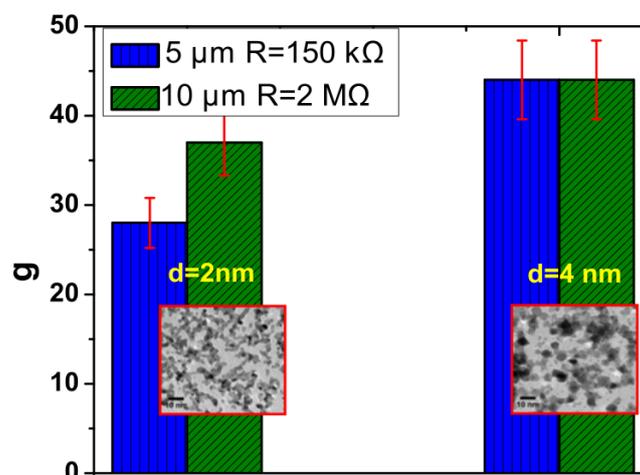
**Σχήμα 4.1:** Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης αισθητήρα παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 10  $\mu\text{m}$  και αντίσταση 3 MΩ, όπως υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας.



**Σχήμα 4.2:** Διαγράμματα αντίστασης-χρόνου για (a) αισθητήρα παραμόρφωσης με διάκενο ηλεκτροδίων 10  $\mu\text{m}$  πάνω σε πυρίτιο και (c) αισθητήρα παραμόρφωσης με διάκενο 2  $\mu\text{m}$  πάνω σε πολυϊμίδιο. Διακρίνεται η ελάχιστη και μέγιστη εφαρμοζόμενη τιμή παραμόρφωσης. Διαγράμματα μεταβολής της αντίστασης ως προς την παραμόρφωση για τους ίδιους αισθητήρες σε (b) πυρίτιο και (d) πολυϊμίδιο.

Χαρακτηρίστηκαν αισθητήρες με μέση διάμετρο νανοσωματιδίων Pt  $2.3 \pm 0.5$  nm και  $4.0 \pm 1.5$  nm για να διαπιστωθεί η επίδραση του μεγέθους στην ευαισθησία τους. Παρατηρήθηκε ότι οι αισθητήρες με μεγαλύτερο μέγεθος νανοσωματιδίων εμφάνιζαν ελαφρά μεγαλύτερο παράγοντα ευαισθησίας g. Το εύρος των αντιστάσεων τους ήταν από 100 kΩ έως μερικά MΩ. Τα υμένια των νανοσωματιδίων σε αυτό το εύρος των αντιστάσεων έχει αποδειχθεί από προηγούμενη μελέτη που έχει γίνει στο εργαστήριο<sup>2</sup>, ότι η αντίσταση τους έχει εξάρτηση Arrhenius από την θερμοκρασία (ημιαγώγιμη συμπεριφορά) και σε αυτή την επιφανειακή πυκνότητα η συνεισφορά του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου σήραγγας είναι σημαντική. Στο εύρος όλων των διάκενων ηλεκτροδίων η μέση τιμή της ευαισθησία για τα 2 nm προέκυψε  $g=34.7 \pm 15.5$ , ενώ για τα 4 nm προέκυψε  $g=42.8 \pm 7.1$ . Τα σφάλματα αναφέρονται στην απόκλιση από τη μέση τιμή και είναι ιδιαίτερα αυξημένα ειδικά στην περίπτωση των 2 nm. Μέσα στα όρια των σφαλμάτων οι δύο μέσες τιμές δεν είναι τόσο διακριτές συνεπώς δεν είναι ξεκάθαρη αυτή η διαφορά. Επιπρόσθετα στην περίπτωση των 2 nm υπήρχαν περισσότερες ακραίες τιμές g, σε όλα τα διάκενα π.χ. 15 ή 70 και ο αριθμός των μετρημένων αισθητήρων ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με τα 4 nm. Αντίθετα στα 4 nm οι τιμές του g είναι πιο συγκεντρωμένες, όμως λόγω του μικρότερου αριθμού των μετρημένων αισθητήρων η μέση τιμή και η απόκλιση μπορεί να διαφέρουν. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των 5 μm και 10 μm οι τιμές του g είναι πιο συγκεντρωμένες και υψηλότερες και στα δύο μεγέθη νανοσωματιδίων.

Στο Σχήμα 4.3 φαίνονται οι μέσες τιμές του g για τέσσερις αισθητήρες, δύο με διάκενο 5 μm και νανοσωματίδια μεγέθους 2 και 4 nm αντίστοιχα και δύο με διάκενο 10 μm και νανοσωματίδια 2 και 4 nm. Οι γραμμές των σφαλμάτων αντιστοιχούν στην απόκλιση από τη μέση τιμή για τρεις μετρήσεις σε κάθε αισθητήρα. Ο παράγοντας g υπολογίστηκε για παραμόρφωσης έως 0.057%.



**Σχήμα 4.3:** Τιμές του g για αισθητήρες με διάκενο 5 μm και 10 μm και μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων περίπου 2 και 4 nm. Οι αισθητήρες με το ίδιο διάκενο σε κάθε κατηγορία μεγέθους νανοσωματιδίων επιλέχθηκαν ώστε να έχουν κοντινές μεταξύ τους αντιστάσεις. Για τους αισθητήρες 5 μm οι τιμές τους ήταν στο εύρος 150 kΩ, ενώ στους 10 μm οι τιμές ήταν στο εύρος 2 MΩ.

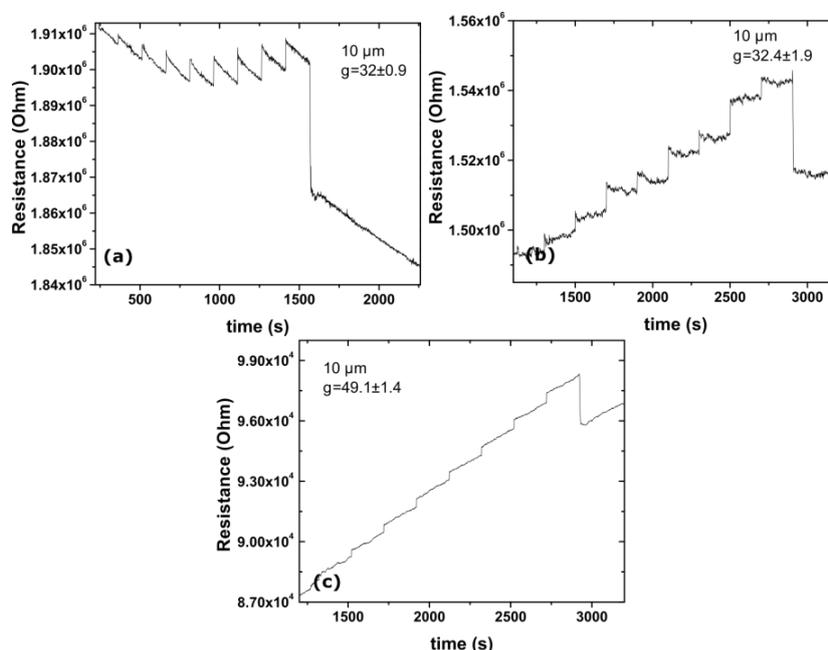
Στην περίπτωση του διακένου 5 μm ο αισθητήρας με τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια εμφάνισε μεγαλύτερο g κατά 57% και στην περίπτωση του διακένου 10 μm μεγαλύτερο g κατά 19%. Αυτή η αυξητική τάση της τιμής του g με την διάμετρο, έχει προταθεί από τους

Sangeetha et al.<sup>4</sup>, και στην εργασία τους αποδίδεται στην ύπαρξη λιγότερων επαφών μεταξύ των νανοσωματιδίων, στις οποίες κατανέμεται η παραμόρφωση. Από τις εικόνες TEM του Σχήματος 4.3 στην περίπτωση των 4 nm τα σωματίδια αλλά και οι επαφές μεταξύ τους ανά μονάδα επιφάνειας είναι πράγματι λιγότερες. Σε κάποιους αισθητήρες η επαφή μεταξύ νανοσωματιδίων και μετάλλου ηλεκτροδίου μπορεί να μην είναι συνεχής και μικρές τιμές παραμόρφωσης να επιφέρουν τοπικά απώλεια επαφής των νανοσωματιδίων από το ηλεκτρόδιο, η οποία να μεταφράζεται σε υψηλό σήμα μεταβολής αντίστασης, το οποίο δεν είναι πραγματικό. Η τιμή του  $g$  σε σχέση με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές είναι συγκρίσιμη, αλλά δεν είναι τόσο αναμενόμενα υψηλή. Κάποιοι λόγοι για αυτή την απόκλιση θα μπορούσαν να είναι το γεγονός ότι το υμένιο αποκλίνει από το ιδανικό μοντέλο των τέλειων σφαιρικών σωματιδίων με ισαπέχοντα διάκενα μεταξύ τους, όπως φαίνεται στις εικόνες TEM (βλ. κεφάλαιο 3).

Ειδικότερα, τα νανοσωματίδια σχηματίζουν αγωγίμες αλυσίδες στις οποίες αυτά, είτε είναι συγχωνευμένα το ένα με το άλλο, είτε οριακά ακουμπούν μεταξύ τους. Η ύπαρξη γιγαντιαίου αριθμού τέτοιων επαφών συνεισφέρει στην αύξηση της αντίστασης επαφής, καθώς η διατομή αυτών των επαφών είναι πολύ μικρή, ενώ η παραμόρφωση μπορεί να επιφέρει σταδιακή απώλεια επαφής μεταξύ δύο γειτονικών νανοσωματιδίων, γεγονός που διαταράσσει την ροή του φορτίου. Αυτή όμως η μεταβολή στην μεταφορά του φορτίου θα είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση που θα υπήρχε ένα διάκενο μεταξύ τους, του οποίου η μεταβολή μήκους θα επιδρούσε στη διέλευση φορτίου μέσω σήραγγας. Συγκρινόμενοι με τους εμπορικούς αισθητήρες παραμόρφωσης μεταλλικού φύλλου, οι αισθητήρες πυριτίου που μελετήθηκαν έχουν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη ευαισθησία, ενώ αυτή είναι κοντά, εάν και μικρότερη, στους αισθητήρες ημιαγωγών ( $g \sim 150$ ). Αισθητήρες με πολύ μικρή τιμή αντίστασης της τάξης των λίγων  $k\Omega$  εμφάνιζαν τιμές  $g$  συγκρίσιμες με τους εμπορικούς αισθητήρες μετάλλου.

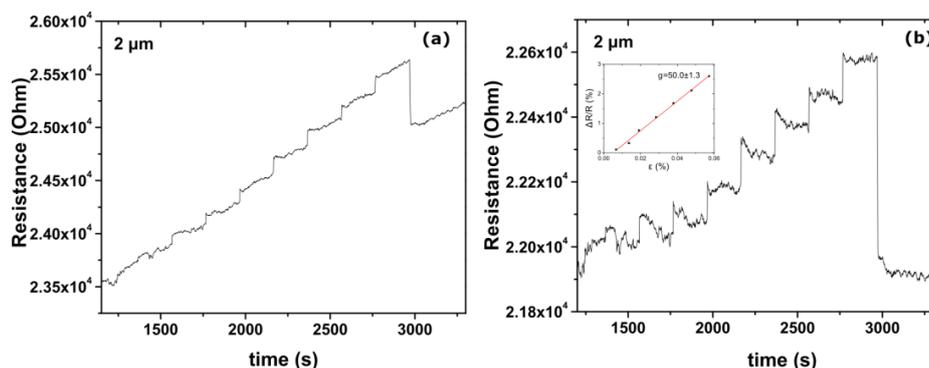
Οι αισθητήρες παρουσίαζαν γρήγορη απόκριση με την επιβολή της παραμόρφωσης με χρόνους 0.3 sec, ενώ η αντίστασή τους αρχικά εμφάνιζε μια μέγιστη τιμή ώσπου η αντίσταση να αρχίσει να μειώνεται και να σταθεροποιηθεί. Για το λόγο αυτό η μέτρηση του αισθητήρα σε κάθε βήμα διαρκούσε συνήθως 100 sec -150 sec ώστε να παρατηρηθεί σταθεροποίηση της αντίστασης. Κατά την διάρκεια της μέτρησης τους, σε μερικές περιπτώσεις, οι αισθητήρες εμφάνιζαν ολίσθηση (drift) στην τιμή της αντίστασής τους, είτε αυξανόμενη είτε μειούμενη. Αυτή η ολίσθηση ήταν εμφανής ακόμη και κατά την διάρκεια σταθερών ή ελάχιστα μεταβλητών συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας κατά την διάρκεια της μέτρησης. Μια πηγή προέλευσης της ολίσθησης θα μπορούσε να είναι η μεταβολή κυρίως της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα κατά την διάρκεια μιας μέτρησης ενός πλήρους κύκλου παραμόρφωσης διάρκειας  $\sim 2000$  sec η θερμοκρασία αλλάζει έως  $\pm 0.5$  °C (το πολύ  $\pm 1$  °C) και η σχετική υγρασία έως  $\pm 1\%$ . Από μετρήσεις της αντίστασης σε μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, προκύπτει ότι η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης ανά βαθμό Κελσίου στην περιοχή των 17-37 °C είναι περίπου από 0.15% έως 0.5%, επομένως θα ανέμενε κανείς μια μέγιστη διακύμανση της τάξης των 0.25-0.5% κατά την διάρκεια της μέτρησης. Αντίστοιχα η μεταβολή της αντίστασης για μεταβολή κατά ενός βαθμού % σχετικής υγρασίας, όπως προέκυψε από μετρήσεις αντίστασης σε μεταβαλλόμενη σχετική υγρασία στο εύρος 0-75% (βλ. ενότητα 4.2.2) θα μπορούσε να είναι έως 0.25%. Σε ορισμένους αισθητήρες η ολίσθηση ήταν αυτής της τάξης μεγέθους.

Υπήρχαν όμως και περιπτώσεις εντονότερης ολίσθησης, στις οποίες η πλειονότητα των δειγμάτων εμφάνιζαν ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης σε σχέση με την αρχική τιμή της τάξης του 1.5% με 3%, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις οι μεταβολή ήταν γύρω στο 10%. Τέτοιες μεταβολές δεν μπορούν να οφείλονται σε μεταβολές των περιβαλλοντικών παραγόντων, αλλά ενδεχομένως είναι αποτέλεσμα κάποιων μηχανισμών στο εσωτερικό του υμενίου των νανοσωματιδίων. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται μερικά από τα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου που είναι έντονα εμφανές το φαινόμενο της ολίσθησης της αντίστασης.



**Σχήμα 4.4:** Διαγράμματα αντίστασης συναρτήσει του χρόνου κατά την διάρκεια ενός κύκλου παραμόρφωσης για αισθητήρες με διάκενο 10 μm (a) Στο πρώτο αισθητήρα η μεταβολή της αρχική αντίστασης (για αισθητήρα σε ηρεμία) είναι -3.4% (b) Στον δεύτερο αισθητήρα η μεταβολή αυτή είναι +1.8%, ενώ (c) στον τρίτο αισθητήρα η μεταβολή είναι +10.5%. Οι τιμές του  $g$  που παρουσιάζονται έχουν υπολογιστεί ύστερα από την διόρθωση του υποβάθρου.

Για τον ασφαλέστερο υπολογισμό του  $g$ , όπου χρειαζόταν, έγινε αφαίρεση του υποβάθρου της ολίσθησης στα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου μέσω του προγράμματος Origin. Παράδειγμα του διαγράμματος αντίστασης-χρόνου για έναν αισθητήρα πριν και μετά την αφαίρεση του υποβάθρου ολίσθησης δίνεται στο Σχήμα 4.5.

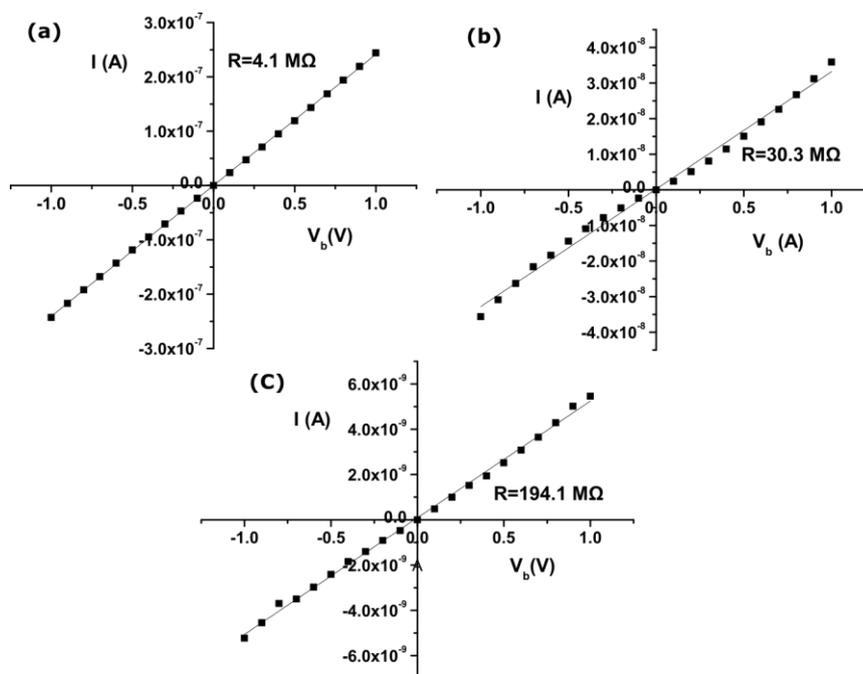


**Σχήμα 4.5:** Διάγραμμα αντίστασης-χρόνου (a) πριν και (b) μετά την αφαίρεση του υποβάθρου με το πρόγραμμα Origin, στην ένθετη εικόνα ο υπολογισμός του  $g$  από το διάγραμμα  $\Delta R/R-\epsilon$ .

#### 4.1.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης με μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων

Σε αυτή την εργασία, εκτός των άλλων, επιχειρήθηκε να μελετηθεί η επίδραση της μείωσης των διαστάσεων του υμενίου νανοσωματιδίων στην ευαισθησία του και η δυνατότητα σμίκρυνσης του αισθητήρα παραμόρφωσης ώστε αυτός να διατηρεί την αρχική του συμπεριφορά. Τα μικρο-σύρματα πλάτους λίγων εκατοντάδων nm που κατασκευάστηκαν όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3, δεν προσεγγίζουν την ιδανική περίπτωση μιας μονοδιάστατης αλυσίδας για την οποία η θεωρία διαφυγής προβλέπει ως κρίσιμο κατώφλι επιφανειακής πυκνότητα το 100% (εάν ένα σωματίδιο λείπει από την αλυσίδα δεν δημιουργείται αγωγίμο δρόμος). Όμως οι διαστάσεις τους σε σχέση με το υμένιο μεγαλύτερων διαστάσεων είναι ελαττωμένες, για το πλάτος περίπου 1000 φορές και για το μήκος περίπου 100 φορές. Αυτή η αλλαγή κλίμακας διαστάσεων του υμενίου θα πρέπει να επιφέρει αλλαγή στις ηλεκτρικές ιδιότητες του με την επιφανειακή κάλυψη. Οι διατάξεις ηλεκτροδίων όπου μικρο-σύρματα πλάτους 150 nm έως 500 nm γεφύρωναν ένα διάκενο των 0.5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , και 5  $\mu\text{m}$  κάθε φορά δοκιμάστηκαν, καθώς δοκιμάστηκαν και αισθητήρες παραμόρφωσης, όπου τα μικρο-σύρματα γεφύρωναν τα αντίστοιχα διάκενα 30  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  και 2  $\mu\text{m}$ . Δοκιμάστηκε αρχικά η επιφανειακή κάλυψη ~50% στην οποία λειτουργούν οι αισθητήρες των υμενίων μεγάλων διαστάσεων. Οι αντιστάσεις τους, που κυμαίνονταν ανάλογα με το πλάτος του διάκενου, ήταν μεγάλες και δοκιμάστηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι εναπόθεσης νανοσωματιδίων ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή κάλυψη.

Σε επιφανειακή κάλυψη 67% οι αισθητήρες είχαν αντιστάσεις ~ M $\Omega$ , οι οποίες είναι συγκρίσιμες με τις αντιστάσεις των αισθητήρων μεγαλύτερων διαστάσεων. Εάν θεωρήσουμε τα πέντε μικροσύρματα ως ισοδύναμες αντιστάσεις  $R_{\mu}$  παράλληλα συνδεδεμένες και την συνολική αντίσταση της διάταξης  $R_t$ , τότε οι δύο τιμές συνδέονται από την σχέση  $R_{\mu}=5R_t$ . Η μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα επιζητήθηκε και για το λόγο ότι αντιστάσεις της τάξης των G $\Omega$  σε αραιότερη πυκνότητα δεν θα μπορούσαν να μετρηθούν από το καταγραφικό της αντίστασης και η μέτρηση τιμών αντίστασης στο εύρος των 100 M $\Omega$  θα ήταν θορυβώδης. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης μιας διάταξης 5 μικρο-συρμάτων σε διάκενο 0.5  $\mu\text{m}$  και μιας διάταξης 5 μικρο-συρμάτων σε διάκενο 5  $\mu\text{m}$ , όπου το πλάτος τους ήταν 300 nm και είχαν ίδια επιφανειακή κάλυψη 67%. Παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, ότι τα μικρο-σύρματα που γεφυρώνουν μεγαλύτερο διάκενο έχουν μεγαλύτερη αντίσταση, καθώς το φορτίο κινείται σε μεγαλύτερη απόσταση και σκεδάζεται σε περισσότερες επαφές νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα το ρεύμα να μειώνεται. Η πλειονότητα των διατάξεων είχαν ωμική συμπεριφορά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.



**Σχήμα 4.6:** Διαγράμματα I-V διατάξεων μικρο-συρμάτων που γεφύρωναν διάκενο 5  $\mu\text{m}$  με (a) μικρο-σύρματα πλάτους 200 nm (b) μικρο-σύρματα πλάτους 250 nm και (c) μικρο-σύρματα πλάτους 250 nm. Τα (a), (b) έχουν επιφανειακή κάλυψη 67% και το (c) 50%.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές αντίστασης των αισθητήρων βασισμένων σε υμένιο μεγάλων διαστάσεων με διάκενο ηλεκτροδίων 5  $\mu\text{m}$  και των αισθητήρων με μικρο-σύρματα πλάτους 200 nm που γεφύρωναν ένα διάκενο 5  $\mu\text{m}$  σε τιμές επιφανειακής κάλυψης 50% και 67% κάθε φορά. Παρατηρούμε ότι στην επιφανειακή κάλυψη για την οποία τα μικρο-σύρματα έχουν αντιστάσεις MΩ ήδη το μεγάλο υμένιο έχει πολύ μικρές αντιστάσεις. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την μείωση των διαστάσεων του υμενίου, που έχει σαν αποτέλεσμα των μείωση των διαθέσιμων αγωγίμων μονοπατιών για την μεταφορά του φορτίου. Απαιτείται επομένως μεγαλύτερη επιφανειακή κάλυψη σωματιδίων ώστε οι αντιστάσεις να γίνουν συγκρίσιμες με αυτές στο υμένιο μεγάλων διαστάσεων.

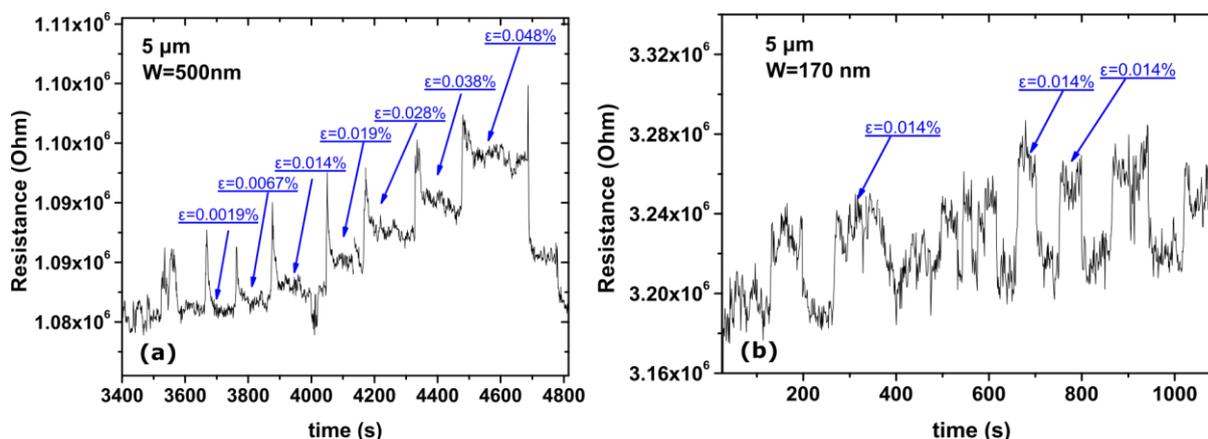
Πλάτος διάκενου	
0.5 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
38.9 MΩ	99.9 MΩ
62.8 MΩ	140 MΩ
6.39 MΩ	664 MΩ
126 MΩ	201 MΩ

**Πίνακας 4.1:** Τιμές αντίστασης από διαφορετικές δομές πέντε μικρο-συρμάτων πλάτους 300 nm που γεφυρώνουν διάκενο πλάτους 0.5  $\mu\text{m}$  και 5  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα.

Επιφανειακή κάλυψη	Υμένιο μεγάλων διαστάσεων με διάκενο 5 $\mu\text{m}$	Μικρο-σύρματα πλάτους 200 nm με πλάτος διάκενου 5 $\mu\text{m}$
50%	400 k $\Omega$	194 M $\Omega$
67%	250 $\Omega$	4.1 M $\Omega$

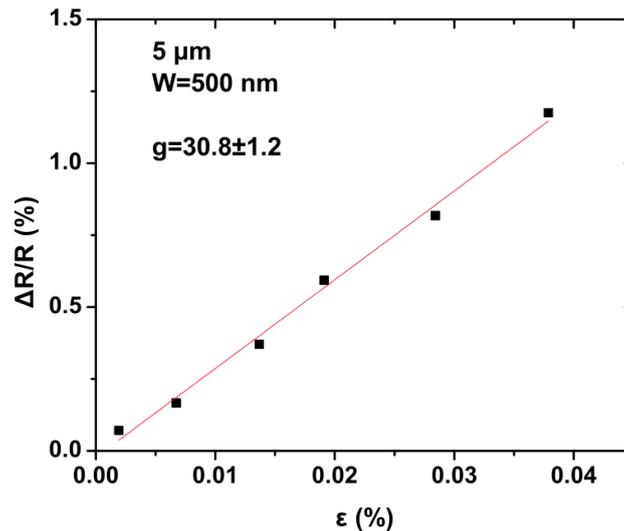
**Πίνακας 4.2:** Ενδεικτικές τιμές αντίστασης των αισθητήρων με υμένιο μεγάλων διαστάσεων και με 5 μικρο-σύρματα πλάτους 200 nm που γεφυρώνουν ένα διάκενο δακτύλων σε επιφανειακές καλύψεις 50% και 67%. Στην περίπτωση του μεγάλου υμενίου, αυτό καλύπτει όλη την επιφάνεια των 20 ζευγών των δακτύλων του αισθητήρα με διάκενο πλάτους 5  $\mu\text{m}$ , ενός στην περίπτωση των μικρο-συρμάτων αυτά έχουν πλάτος 200 nm και γεφυρώνουν ένα διάκενο με πλάτος 5  $\mu\text{m}$ .

Οι αισθητήρες ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων που το διάκενο τους γεφυρώνονταν με 5 ή 10 μικρο-σύρματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την παραμόρφωση. Τα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου για διάφορες τιμές παραμορφώσεων δύο αισθητήρων με μικρο-σύρματα πλάτους 500 nm και 170 nm σε διάκενο 5  $\mu\text{m}$  δίνονται παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7.



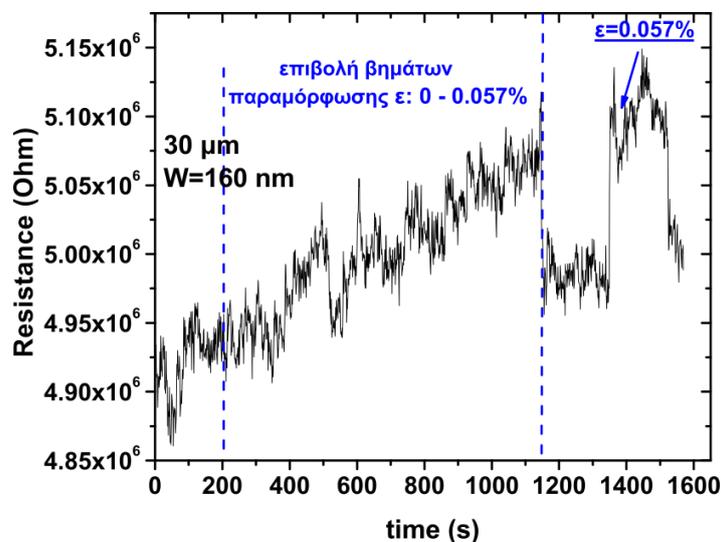
**Σχήμα 4.7:** Διαγράμματα αντίστασης συναρτήσει του χρόνου για αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένων σε μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων Pt (a) με πλάτος 500 nm και (b) με πλάτος 170 nm που γεφυρώναν διάκενο 5  $\mu\text{m}$ .

Στο προηγούμενο σχήμα φαίνεται ότι οι αισθητήρες δεν μπορούν να διακρίνουν καλά τα δύο πρώτα βήματα παραμόρφωσης με τιμές  $\epsilon=0.0019\%$  και  $0.0067\%$ . Επίσης η διακύμανση της αντίστασης είναι αρκετά θορυβώδης και ασταθής. Στον αισθητήρα του διαγράμματος (b), δοκιμάστηκε η επανάληψη σταθερής τιμής παραμόρφωσης πάνω από την τιμή της οποίας ο αισθητήρας αποκρίνονταν, για να γίνει εμφανής η διακριτική του ικανότητα. Ο παράγοντας ευαισθησίας του στην συγκεκριμένη τιμή παραμόρφωσης  $\epsilon=0.014\%$  υπολογίστηκε περίπου 90. Στον αισθητήρα του διαγράμματος (a) καθώς είναι δυσδιάκριτο το βήμα της ελάχιστης παραμόρφωσης, δεν ήταν δυνατή η ακριβής εύρεση του σημείου ισορροπίας του αισθητήρα χωρίς παραμόρφωση. Επομένως δοκιμάστηκαν λιγότερα βήματα παραμόρφωσης ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη θραύση του. Τελικά ο αισθητήρας για μέγιστη παραμόρφωση, έχει  $g=30$  όπως υπολογίστηκε από την κλίση της καμπύλης  $\Delta R/R-\epsilon$  (Σχήμα 4.8).



**Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα ποσοστιαίας μεταβολής αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης για τον αισθητήρα με πλάτος μικρο-σύρματος 500 nm και διάκενο 5 μm.

Επίσης δοκιμάστηκαν μικρο-σύρματα που γεφύρωναν όλα τα διάκενα των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Η διακριτική ικανότητα τους ήταν πολύ κατώτερη λόγω υψηλού θορύβου και δεν διακρίνονταν τα βήματα της παραμόρφωσης για μέγιστη τιμή  $\epsilon=0.057\%$ . Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται το διάγραμμα αντίστασης συναρτήσει χρόνου για ένα αισθητήρα με 5 μικρο-σύρματα πλάτους 160 nm που γεφυρώνουν όλα τα διάκενα 30 μm. Κατά την επιβολή των ενδιάμεσων τιμών παραμόρφωσης δεν διακρίνονται ξεκάθαρα βήματα μεταβολής της αντίστασης. Παραμορφώνοντας τον αισθητήρα για  $\epsilon=0.057\%$ , η ευαισθησία, εάν υπολογιστεί από την μεταβολή της αντίστασης μεταξύ του αισθητήρα σε ηρεμία και σε μέγιστη παραμόρφωση, προκύπτει 40. Παρόμοια αποτελέσματα εμφάνισε και ο αισθητήρας με διάκενο 5 μm.

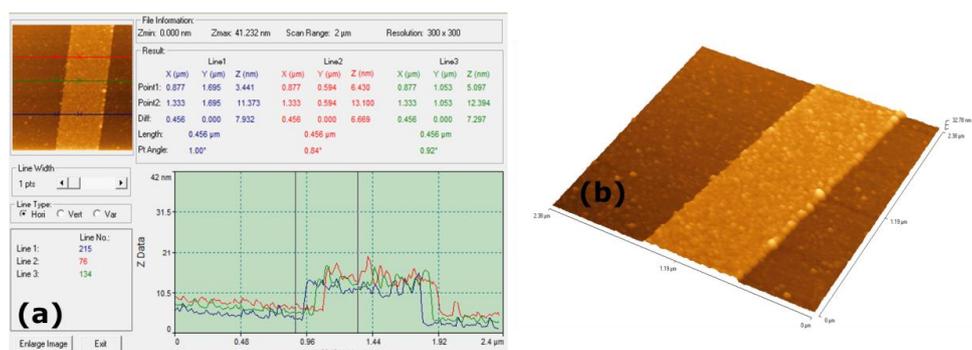


**Σχήμα 4.9:** Διάγραμμα αντίστασης-χρόνου για 5 μικροσύρματα πλάτους 160 nm που γεφυρώνουν όλα τα διάκενα ηλεκτροδίων 30 μm. Κατά την επιβολή σταδιακής παραμόρφωσης, τα βήματα είναι δυσδιάκριτα.

Εν κατακλείδι, τα μικρο-σύρματα έχουν γραμμική απόκριση στην παραμόρφωση, όμως ελαττωμένη διακριτική ικανότητα και συγκρίσιμη ευαισθησία σε σχέση με τους αισθητήρες

παραμόρφωσης του υμενίου μεγάλων διαστάσεων. Ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι υψηλός και γενικά οι μετρήσεις ήταν αρκετά ασταθείς. Κατά την διάρκεια της κατασκευής σε αρκετούς αισθητήρες αποτύγχανε ο σχηματισμός των μικρο-συρμάτων σε διάφορα στάδια. Από τα δείγματα με επιτυχή κατασκευή, ένα πολύ μικρό ποσοστό δειγμάτων εμφάνισε απόκριση στην παραμόρφωση, ενώ κάποια άλλα λόγω της αδυναμίας διάκρισης των βημάτων παραμόρφωσης, ξεπερνούσαν το όριο θραύσης και δεν μπορούσαν να ξαναμετρηθούν. Επομένως η στατιστική των δειγμάτων που είχαμε διαθέσιμα για χαρακτηρισμό ήταν φτωχή. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα εμφάνισε ο αισθητήρας του Σχήματος 4.7(a). Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε βελτίωση της ευαισθησίας σε σχέση με τους αισθητήρες με το μεγάλο υμένιο, μπορεί να εξηγηθεί από την αυξημένη επιφανειακή κάλυψη που απαιτείται για να σχηματιστούν αγωγίμοι δρόμοι στο υμένιο. Η πυκνότερη διάταξη των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα το φορτίο να βρίσκει ευκολότερα αγωγίμες διαδρομές κατά την παραμόρφωση σε σχέση με μια αραιότερη πυκνότητα (που θα είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες αντιστάσεις, δύσκολα μετρήσιμες όμως) ή με μια περίπτωση όπου το σύρμα θα αποτελούνταν από μια αλυσίδα πλάτους λίγων σωματιδίων. Η ευαισθησία των μικρο-συρμάτων ενδεχομένως να μεγιστοποιείται σε μεγαλύτερες τιμές αντιστάσεων και μικρότερη επιφανειακή κάλυψη.

Επίσης τα μικρο-σύρματα ως δομές εξακολουθούν να αποτελούν κατά προσέγγιση 2Δ υμένια, όπου το φορτίο μπορεί να ακολουθήσει τεθλασμένες τροχιές σε γειτονικά σωματίδια και η διαδρομή του δεν είναι περιορισμένη σε μια ευθεία. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το υμένιο, όπως προκύπτει από τον τρόπο κατασκευής του, δεν είναι ιδανικά δισδιάστατο. Τα νανοσωματίδια σχηματίζουν μια 3Δ δομή, καθώς νανοσωματίδια στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο, σχηματίζοντας λίγα στρώματα πάνω από το πρώτο στρώμα σωματιδίων, το οποίο προκύπτει στα πρώτα στάδια της εναπόθεσης. Αυτό προκύπτει από την μέτρηση του ύψους των μικρο-συρμάτων μέσω Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης, όπως φαίνεται στο προφίλ των μικρο-συρμάτων πάνω στο SiO<sub>2</sub> στον άξονα z (Σχήμα 4. 10). Το συγκεκριμένο μικρο-σύρμα προέκυψε από λίγο μεγαλύτερη δόση έκθεσης στη δέσμη ηλεκτρονίων και το πλάτος του είναι περίπου 900 nm, ενώ η επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων ήταν 67%. Ο αισθητήρας που ενσωμάτωνε τέτοια μικρο-σύρματα δεν χρησιμοποιήθηκε σε μετρήσεις παραμορφώσεων αλλά το πάχος των νανοσωματιδίων πρέπει να είναι ενδεικτικό και των άλλων αισθητήρων.



**Σχήμα 4.10:** (a) Μέτρηση πάχους του μικρο-σύρματος σε εικόνα AFM μέσω του λογισμικού SPMLabAnalysis.v7 (b) Εικόνα AFM σε 3D του μικρο-σύρματος.

Μετρώντας σε διάφορα σημεία το πάχος του μικρο-σύρματος προκύπτει ότι η τιμή του κυμαίνεται από 5 nm έως 12 nm, οπότε υποθέτουμε σε κάποια σημεία ότι υπάρχουν δύο ή τρία μονοστρώματα νανοσωματιδίων. Ύπαρξη πολλαπλών στρωμάτων έχει διαπιστωθεί και στο υμένιο που καλύπτει όλη την επιφάνεια του αισθητήρα σε μικρότερη επιφανειακή κάλυψη (κοντά στο 50%), αλλά εδώ λόγω της μεγαλύτερης επιφανειακής κάλυψης το φαινόμενο μπορεί να είναι εντονότερο. Η 3Δ δομή του υμενίου μπορεί να συνεισφέρει στην μείωση της ευαισθησίας καθώς σε σχέση με ένα μόνο στρώμα νανοσωματιδίων, η αλλαγή των αποστάσεων των νανοσωματιδίων κατά την παραμόρφωση δεν επιδρά τόσο δραματικά στην μεταβολή του ρεύματος που διαρρέει το υμένιο. Αυτό συμβαίνει καθώς υπάρχουν επιπλέον αγωγίμοι δρόμοι στην τρίτη διάσταση και το φορτίο μπορεί να κινηθεί διαμέσου των ανώτερων στρωμάτων. Σε αυτό το συμπέρασμα είχαν καταλήξει, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, οι Farcau et al.<sup>6</sup>, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι οι αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε γραμμές νανοσωματιδίων Au πλάτους δεκάδων μm, οι οποίες αποτελούνταν από ένα στρώμα νανοσωματιδίων, είχαν μεγαλύτερο g από ότι αυτοί που βασίζονταν σε γραμμές με τέσσερα στρώματα νανοσωματιδίων.

## 4.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης με διηλεκτρικά στρώματα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD

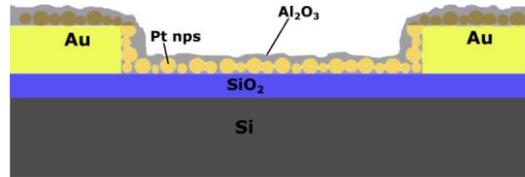
### 4.2.1 Επίδραση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες των αισθητήρων παραμόρφωσης

Μέσω της τεχνικής ALD εναποτέθηκε υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε διάφορα πάχη και θερμοκρασίες 80 °C, 150 °C και 220 °C στην επιφάνεια των αισθητήρων παραμόρφωσης σε υποστρώματα SiO<sub>2</sub> όπου η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων ήταν 4 nm. Σε αυτή την εργασία δεν θα επεκταθούμε στην επίδραση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους αισθητήρες πάνω σε πολυϊμίδιο και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα που ακολουθούν αφορούν μόνο τους αισθητήρες πάνω σε SiO<sub>2</sub>. Οι αισθητήρες αυτοί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, παρουσιάζουν g της τάξης του 45. Μετρήθηκαν οι τιμές της αντίστασης και του g μετά την εναπόθεση, καθώς και μελετήθηκε η ικανότητα προστασίας των νανοσωματιδίων από την υγρασία, όχι μόνο μέσω μετρήσεων αντίστασης, αλλά και μέσω χημικής ανάλυσης των υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με την τεχνική XPS. Επίσης διερευνήθηκε η μακροχρόνια συμπεριφορά της αντίστασης των αισθητήρων και η προστατευτική ιδιότητα του υμενίου σε βάθος χρόνου μέσω μετρήσεων αντίστασης. Εναποτέθηκαν υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, το πάχος των οποίων υπολογίστηκε από το GPC του Πίνακα 2.3, στις εξής συνθήκες:

- Στους 80 °C με πάχη 2.7 nm, 6 nm, 9 nm, 13.5 nm και 18 nm
- Στους 150 °C με πάχη 3.3 nm, 5.5 nm, 11 nm και 16.5 nm
- Στους 220 °C με πάχη 3.6 nm, 6 nm, 12 nm και 18 nm

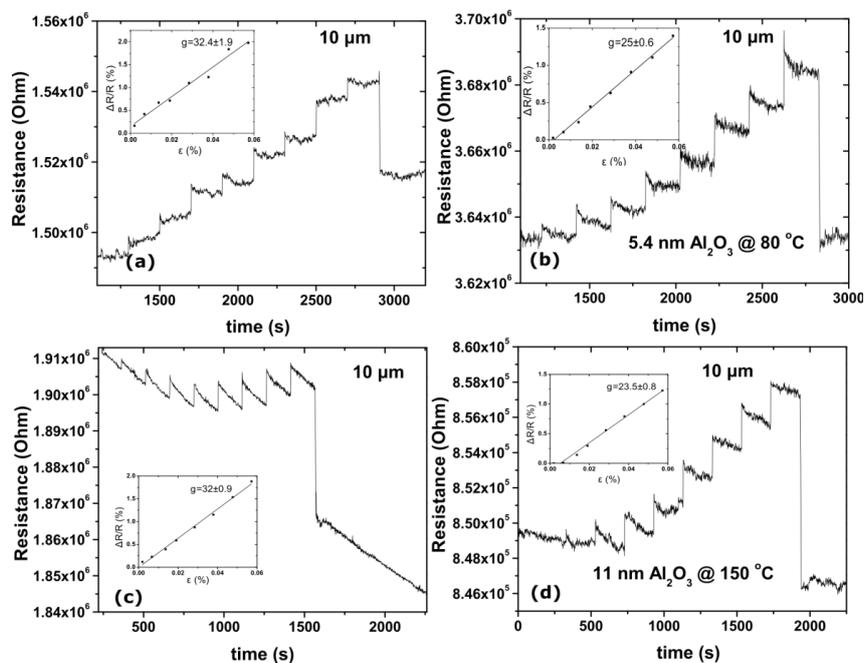
Οι τιμές των θερμοκρασιών επιλέχθηκαν ώστε να είναι ενδιάμεσες και όχι τόσο υψηλές, όμως αντιστοιχούν σε τιμές που συναντώνται στην βιβλιογραφία. Αποφεύχθηκαν οι υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε πρώτον να διασφαλιστεί ότι τα ηλεκτρόδια Au δεν θα υπόκεινται σε κάποια μορφολογική μεταβολή και το υλικό τους δεν θα διαχέονταν στο υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> λόγω της θερμοκρασίας. Δεύτερον για να διερευνηθεί μελλοντικά η επίδραση

του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε εύκαμπτα υποστρώματα του αισθητήρα τα οποία δεν έχουν μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή. Ας σημειωθεί εδώ ξανά το ότι το πολυϊμίδιο τύπου Kapton που χρησιμοποιήθηκε ως εύκαμπτο υπόστρωμα αντέχει σε αυτές τις θερμοκρασίες. Μια σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας του αισθητήρα που καλύπτεται από  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δίνεται στο Σχήμα 4.11.



**Σχήμα 4.11:** Σχηματική αναπαράσταση της εγκάρσιας τομής ενός ζεύγους ηλεκτροδίων στον αισθητήρα με στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD.

Καθώς το διηλεκτρικό υμένιο καλύπτει και τις περιοχές των pads, για να επιτευχθεί ηλεκτρική επαφή μεταξύ του μετάλλου και των ακίδων, χρησιμοποιήθηκαν ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας 1  $\mu\text{m}$ . Διαπιστώθηκε ότι διαπερνούσαν το διηλεκτρικό υμένιο και έβρισκαν το μέταλλο των pads. Μετά την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  οι περισσότεροι αισθητήρες διατηρούσαν το προφίλ αντίστασης-χρόνου σε κάθε βήμα παραμόρφωσης, ενώ κάποιοι εμφάνιζαν θόρυβο και μικρή ευαισθησία και ήταν αδύνατον να μετρηθούν. Σε κάποια δείγματα μετά την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρατηρήθηκε ελάττωση της ολίσθησης. Στο Σχήμα 4.12 δίνονται τα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου για δύο αισθητήρες με διάκενο 10  $\mu\text{m}$  πριν και μετά την εναπόθεση. Η μέτρηση των αισθητήρων γίνονταν εντός 24ωρου από την στιγμή της εναπόθεσης ALD.



**Σχήμα 4.12:** Διαγράμματα αντίστασης-χρόνου για δύο αισθητήρες με διάκενο 10  $\mu\text{m}$  (a) για τον αισθητήρα με ακάλυπτα νανοσωματίδια η μεταβολή της αρχικής αντίστασης σε όλη την διάρκεια της μέτρησης είναι 1.8% (b) για τον ίδιο αισθητήρα μετά την εναπόθεση 5.4 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 80  $^{\circ}\text{C}$  η μεταβολή της αρχικής αντίστασης είναι 0.06% (c) για τον αισθητήρα με ακάλυπτα νανοσωματίδια η μεταβολή της αρχικής αντίστασης είναι -3.4% (d) για τον ίδιο αισθητήρα μετά την εναπόθεση 11 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 150  $^{\circ}\text{C}$  η μεταβολή είναι -0.3%

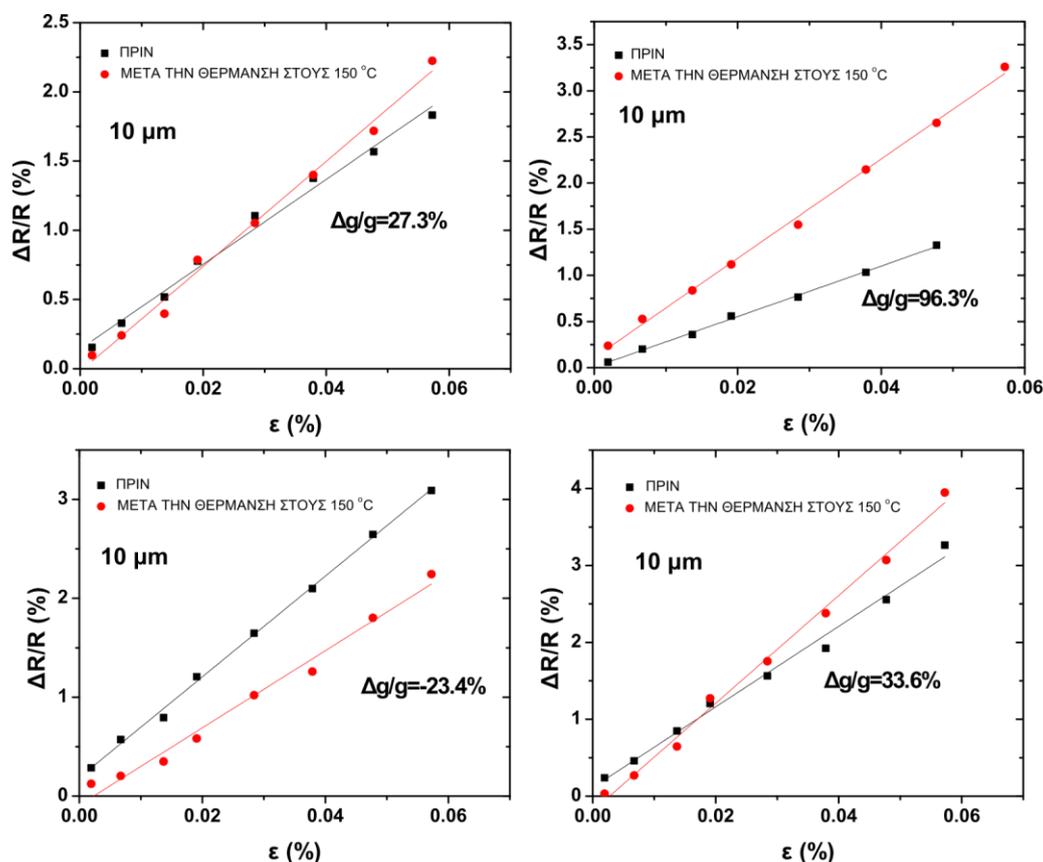
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.12 η αντίσταση και η ευαισθησία των αισθητήρων διαφέρει μετά την εναπόθεση. Γενικότερα η αντίσταση εμφανίζει σημαντική αύξηση για το 58% των αισθητήρων η οποία είναι πάνω από 50% στους 80 °C ανεξαρτήτως πάχους του οξειδίου. Στους 150 °C λιγότεροι αισθητήρες εμφανίζουν αύξηση αντίστασης, η οποία και εδώ είναι ιδιαίτερα αυξημένη, όμως η πλειονότητα τους σε ποσοστό 65% εμφανίζουν αύξηση της αντίστασης. Και στις δυο θερμοκρασίες εναπόθεσης οι τιμές της αύξησης ήταν συστηματικά μικρότερες σε σχέση με τις τιμές της μείωσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι στους 150 °C η πλειοψηφία των δειγμάτων παρουσιάζει μείωση της αντίστασης σε αντίθεση με τους 80 °C και επίσης ότι για το πάχος γύρω στα 10 nm οι αισθητήρες και στις δύο θερμοκρασίες εμφανίζουν μείωση της αντίστασης. Συγκεκριμένα για πάχος 11 nm στους 150 °C όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν εμφανίζουν μείωση της αντίστασης.

Οι τιμές της ευαισθησίας γενικότερα εμφανίζουν πτώση σε όλες τις θερμοκρασίες εναπόθεσης, ανεξαρτήτως πάχους οξειδίου. Οι αισθητήρες με πάχος  $\text{Al}_2\text{O}_3$  των 2.7 nm στους 80 °C εξαιρέθηκαν από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων καθώς έδειχναν μικρή ή καθόλου απόκριση στην παραμόρφωση και η μέτρηση της αντίστασης τους ήταν θορυβώδης. Πιο συγκεκριμένα στους 80 °C το 93% των αισθητήρων εμφάνισαν μείωση της τιμής του g, ενώ μόνο 7% εμφάνισε αύξηση σε όλα τα πάχη. Στους 150 °C το 67% εμφάνισε μείωση του g. Οι τιμές της ποσοστιαίας αύξησης και μείωσης του g ήταν στα ίδια επίπεδα. Προέκυψε ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων το g μειώνεται, με ένα μέσο ποσοστό μείωσης -35% με -40%. Αισθητήρες με οξείδιο στους 220 °C δεν μελετήθηκαν εκτενώς ως προς την μεταβολή του g, καθώς δόθηκε έμφαση περισσότερο στην μελέτη της απομόνωσης από την υγρασία, ενώ τα αποτελέσματα ήταν συγκρίσιμα με τους 150 °C.

Για να διερευνηθεί η συνεισφορά που μπορεί να έχει η θερμοκρασία εναπόθεσης στην αλλαγή της αντίστασης και την ευαισθησία ύστερα από την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , δύο ομάδες αισθητήρων χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  θερμάνθηκαν υπό κενό στους 80 °C και 150 °C αντίστοιχα για χρονικό διάστημα συγκρίσιμο με την διάρκεια της εναπόθεσης ALD. Έγιναν μετρήσεις I-V σε θερμοκρασία δωματίου πριν και μετά την θέρμανση στο κενό, ώστε να εξαχθεί η αντίσταση τους. Η θέρμανση υπό κενό όπως και οι μετρήσεις έγιναν στην διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας της Janis ST-500-1, στην οποία τα δείγματα μπορούν να μετρηθούν ηλεκτρικά υπό κενό ( $10^{-2}$  mbar) από δύο προσαρμοσμένους probes με ακίδες βολφραμίου σε θερμοκρασίες από 80 K έως 450 K. Παρότι οι εικόνες TEM των νανοσωματιδίων πάνω στα υποστρώματα άνθρακα μετά την θέρμανση στους 150 °C και 220 °C δεν έδειξαν μορφολογικές αλλαγές, δεν μπορούμε να έχουμε μια εικόνα για την μορφολογία των νανοσωματιδίων πάνω στο πυρίτιο. Η λογική των πειραμάτων αυτών εδράζεται στην υπόθεση ότι κάποιες πιθανές δομικές αλλαγές στο υμένιο των νανοσωματιδίων θα αντιστοιχούσαν και σε μια αλλαγή της αντίστασης και ενδεχομένως σε μεταβολή της ευαισθησίας του. Μετά τους 80 °C οι αισθητήρες εμφάνισαν πτώση της αντίστασης κατά μέσο όρο  $\Delta R/R = -23\%$ , ενώ μετά τους 150 °C εμφάνισαν πτώση κατά μέσο όρο  $\Delta R/R = -64.6\%$ .

Μια άλλη ομάδα αισθητήρων, μετρήθηκαν ως προς την παραμόρφωση, σε συνθήκες ατμόσφαιρας πριν και μετά την θέρμανση υπό κενό στους 150 °C για να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του g πριν και μετά την θέρμανση. Αυτοί οι αισθητήρες έδειξαν στην πλειονότητα τους αύξηση της αντίστασης. Οι γραφικές παραστάσεις της ποσοστιαίας

μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης για τέσσερις αισθητήρες πριν και μετά την θέρμανση τους στους 150 °C παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13. Η μέτρηση του  $g$  έγινε σε παρόμοιες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας αμέσως πριν και λίγες ώρες μετά την θέρμανση. Η σχετική υγρασία του χώρου ήταν 50%, η θερμοκρασία  $T=25$  °C και κατά την διάρκεια των μετρήσεων οι μεταβολές τους ήταν μικρές.



**Σχήμα 4.13:** Διαγράμματα ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης για αισθητήρες ίδιου διάκενου πριν και μετά την θέρμανση στους 150 °C υπό κενό.

Η ευαισθησία αυξάνεται στους τρεις από τους τέσσερις αισθητήρες από 30 % έως 95%. Όσον αφορά τις μετρήσεις της αντίστασης η συμπεριφορά μετά την θέρμανση στους 80 °C είναι διαφορετική από την συμπεριφορά της αντίστασης των αισθητήρων μετά την εναπόθεση  $Al_2O_3$ . Στην περίπτωση μόνο της θέρμανσης, η μεταβολή της αντίστασης υποδηλώνει ενδεχομένως μια μορφολογική μεταβολή των νανοσωματιδίων, αλλά από μόνη της δεν επαρκεί να εξηγήσει την μεταβολή της αντίστασης των αισθητήρων μετά την κάλυψη τους με  $Al_2O_3$ . Μια άλλη υπόθεση που θα μπορούσε να γίνει είναι ότι το υμένιο  $Al_2O_3$  καθώς αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα ασκεί εφελκυστικές τάσεις, αλλάζοντας τις αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Το γεγονός αυτό θα ευθύνονταν για την αύξηση της αντίστασης των αισθητήρων η οποία δεν είναι καθολική για όλες τις θερμοκρασίες εναπόθεσης. Η επίδραση της θερμοκρασίας μαζί με την επίδραση της ύπαρξης του  $Al_2O_3$  γύρω από τα νανοσωματίδια ενδεχομένως δρουν συνεργιστικά στην μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Στο επόμενο κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στην πιθανή επίδραση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του  $Al_2O_3$  στην μεταφορά φορτίου μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Επιπρόσθετα τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ευαισθησίας για τους αισθητήρες που θερμάνθηκαν στους 150 °C αντιστοιχούν στην μειωσιμότητα των αισθητήρων με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που εμφάνισαν μικρή αύξηση της ευαισθησίας και ως εκ τούτου δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για την επίδραση μόνο της θερμοκρασίας στην ευαισθησία των αισθητήρων. Δεδομένου ότι η ευαισθησία του υμενίου νανοσωματιδίων, για σταθερή επιβολή παραμόρφωσης, εξαρτάται από τη δομή του, θα μπορούσε να γίνει η παρακάτω υπόθεση. Λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής των νανοσωματιδίων Pt και του οξειδίου, κατά την ψύξη μετά την εναπόθεση ALD και λόγω ανάπτυξης παραμενουσών τάσεων (residual stress),<sup>7</sup> λαμβάνουν χώρα μικρές μετατοπίσεις των σωματιδίων μεταξύ τους, οι οποίες οδηγούν στην αύξηση του αριθμού των διάκενων, μέσω των οποίων γίνεται η μεταφορά φορτίου. Επομένως κατά την κάμψη του υποστρώματος, θεωρώντας τα νανοσωματίδια ακινητοποιημένα πάνω στο υπόστρωμα, η παραμόρφωση μοιράζεται σε μεγαλύτερο αριθμό επαφών νανοσωματιδίων, οδηγώντας σε μικρότερη μεταβολή αντίστασης και επομένως σε μικρότερη ευαισθησία.

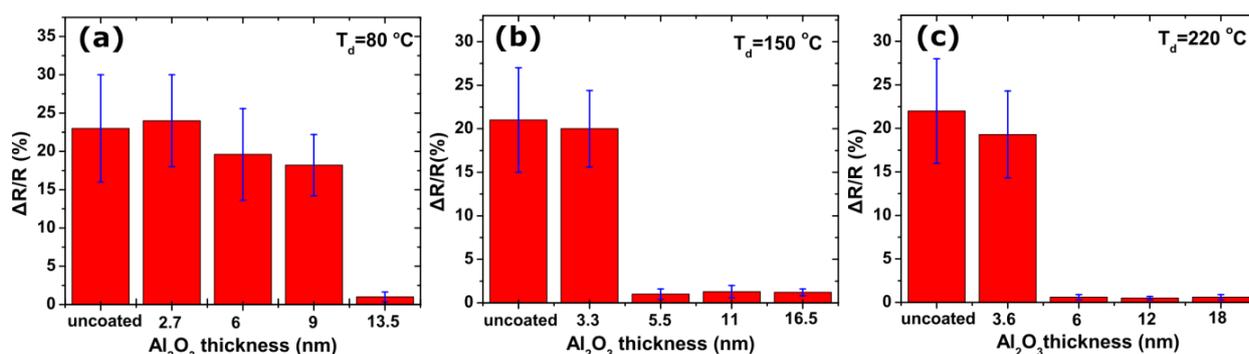
#### **4.2.2 Μετρήσεις αντίστασης σε απαραμόρφωτους αισθητήρες υπό μεταβαλλόμενη υγρασία**

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3 του κεφαλαίου 2 το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD έχει καλές ιδιότητες φραγμού στα μόρια του οξυγόνου και του νερού, ενώ γίνονται έρευνες πάνω στην προστασία επιφανειών μέσω Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είτε στα υλικά συσκευασίας (π.χ. πλαστικά) είτε σε οθόνες OLEDs για την αύξηση του χρόνου ζωής τους. Το υμένιο του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ένα αρχικό υμένιο προστασίας και απομόνωσης από το περιβάλλον της επιφάνειας του αισθητήρα, πριν ενδεχόμενη ενσωμάτωση του σε κάποιο υλικό συσκευασίας, όπως για παράδειγμα μια πολυμερική μεμβράνη που θα το προστατεύει από χτυπήματα, υγρασία, χημικά κ.τ.λ. Για να διερευνήσουμε την ικανότητα προστασίας του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από την υγρασία, μετρήσαμε την αντίσταση ακάλυπτων (uncoated) και επικαλυμμένων με διάφορα πάχη του οξειδίου αισθητήρων σε δύο τιμές σχετικής υγρασίας (relative humidity, RH%) 0.5 % και 75 %. Οι μετρήσεις σε χαμηλή RH έγιναν είτε υπό κενό, είτε σε έναν κλειστό θάλαμο από πολυαιθυλένιο. Οι μετρήσεις στο κενό πραγματοποιήθηκαν στον θάλαμο ηλεκτρικών μετρήσεων ST-500-1, όπου μέσω ενός αισθητήρα υγρασίας διαπιστώσαμε ότι η σχετική υγρασία στον χώρο είναι περίπου 0.5%. Η περίμετρος του θαλάμου πολυαιθυλενίου σφραγίζονταν με μια φλάντζα για την απομόνωση από το περιβάλλον, ενώ ο χώρος διαρρέονταν από N<sub>2</sub>, το οποίο μπορούσε να μειώσει την σχετική υγρασία λίγο κάτω από το 10 %. Οι μετρήσεις σε υψηλή RH έγιναν στον ίδιο θάλαμο. Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της υγρασίας επιτυγχάνονταν μέσω εισαγωγής υδρατμών στο εσωτερικό του, οι οποίοι αντλούνταν μέσω περισταλτικής αντλίας από ένα σφραγισμένο μεταλλικό δοχείο γεμάτο απιονισμένο νερό (Σχήμα 4.14). Η αντίσταση των αισθητήρων μεταξύ 0.5% και 10% δεν μεταβάλλονταν, οπότε για κάποιους αισθητήρες που μετρήθηκαν στο εύρος RH 10% έως 75%, θεωρούμε ισοδύναμη την μεταβολή με αυτήν από 0.5% έως 75%.



**Σχήμα 4.14:** Εικόνα της πειραματικής διάταξης χαρακτηρισμού των αισθητήρων παραμόρφωσης σε μεταβαλλόμενη υγρασία (a) Διακρίνονται τα δοχείο υδρατμών, η περισταλτική αντλία εισαγωγής των υδρατμών και ο θάλαμος μεταβολής της υγρασίας μέσα στον οποίο μετρώνται οι αισθητήρες. (b) Η φιάλη  $N_2$  από την οποία διοχετεύεται στον θάλαμο το αέριο για την ξήρανση του χώρου.

Στα διαγράμματα (a)-(c) του Σχήματος 4.15 παρουσιάζεται η μέση τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης μεταξύ RH 0.5% και 75% για αισθητήρες σε ηρεμία, ακάλυπτους (uncoated) και επικαλυμμένους με διάφορα πάχη  $Al_2O_3$ , σε θερμοκρασίες εναπόθεσης 80 °C, 150 °C και 220 °C. Τα σφάλματα αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση από την μέση τιμή της μεταβολής αντίστασης για έξι αισθητήρες σε κάθε πάχος και για τους ακάλυπτους αισθητήρες.



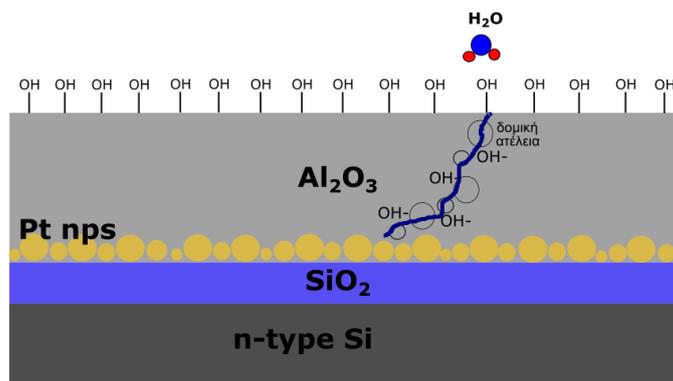
**Σχήμα 4.15:** Μέση ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης των αισθητήρων παραμόρφωσης χωρίς κάμψη μεταξύ των τιμών RH 0.5% και 75% για ακάλυπτους αισθητήρες και καλυμμένους με διάφορα πάχη  $Al_2O_3$  και σε διάφορες θερμοκρασίες εναπόθεσης.

Στο Σχήμα 4.15 παρατηρείται ότι οι ακάλυπτοι αισθητήρες και οι επικαλυμμένοι με το  $Al_2O_3$  σε μικρά πάχη εμφανίζουν μεγάλη μεταβολή αντίστασης με μέση τιμή γύρω στο 20%, ενώ μετά από κάποια τιμή πάχους η μεταβολή της αντίστασης γίνεται πολύ μικρή και πέφτει κάτω από 1%. Η αύξηση της αντίστασης με την αύξηση της υγρασίας υποδηλώνει την ύπαρξη του μηχανισμού διόγκωσης του υμενίου νανοσωματιδίων που αναφέρθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο. Αυτή, η κρίσιμη θα λέγαμε τιμή πάχους, υποδεικνύει την προστασία των νανοσωματιδίων Pt από τα μόρια των υδρατμών. Για τιμή πάχους μεγαλύτερη από αυτή το υμένιο  $Al_2O_3$  απομονώνει πλήρως τα νανοσωματίδια, εμποδίζοντας τα μόρια να διεισδύσουν ανάμεσα στα νανοσωματίδια και να μεταβάλλουν την αντίστασή τους. Ενδεχομένως το υμένιο σε αυτά τα πάχη έχει γίνει πλέον συνεχές χωρίς να αφήνει εκτεθειμένο το υπόστρωμα.

Επίσης παρατηρείται μια μείωση της τιμής του κρίσιμου πάχους με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης από τους 80 °C στους 150 °C. Αυτή η διαφορά θα πρέπει να οφείλεται στην ομοιόμορφη κάλυψη σε μικρότερο πάχος ή και στην καλύτερη δομική ποιότητα όσον αφορά τις ατέλειες στο εσωτερικό του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Με βάση την εικόνα TEM που παρουσιάστηκε στο τρίτο κεφάλαιο, το πάχος των 3 nm στους 80 °C δείχνει να καλύπτει τα νανοσωματίδια, οπότε θα περίμενε κανείς τα νανοσωματίδια να μην επηρεάζονται από την υγρασία, πράγμα το οποίο δεν ισχύει. Πρώτον η κλίμακα ανάλυσης του TEM είναι μικρότερη από την επιφάνεια του αισθητήρα. Μπορεί σε όλη την έκταση του το υμένιο να μην καλύπτεται πλήρως, επομένως αυτό θα εξηγούσε την μεταβολή της αντίστασης του σε μεταβαλλόμενη υγρασία. Όμως από διάφορες περιοχές στο carbon grid προέκυψε η ίδια εικόνα. Μια άλλη υπόθεση είναι ότι το υμένιο σε αυτό το πάχος και αυτή θερμοκρασία έχει μεγάλο αριθμό ατελειών οι οποίες είναι αδύνατον να παρατηρηθούν.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει προταθεί ένα μηχανισμός διείσδυσης των μορίων νερού στο εσωτερικό του οξειδίου, που σχετίζεται με την ύπαρξη δεσμών υδροξυλίων (OH) στον όγκο του υμενίου. Γενικότερα δύο μηχανισμοί διάδοσης ατμών σε ένα υμένιο είναι καθιερωμένοι<sup>8</sup>, η θερμικά ενεργοποιούμενη διάχυση (solubility-diffusion mechanism) και η διάδοση μέσω δομικών ατελειών (ρωγμές, τρύπες, διεπιφάνειες των κόκκων). Ο ρυθμός διαπερατότητας στην περίπτωση του πρώτου μηχανισμού εξαρτάται από το πάχος του υμενίου, ενώ στην δεύτερη δεν εξαρτάται. Οι ατέλειες μέσω των οποίων διεισδύει η υγρασία έχουν διάμετρο < 100 nm. Η πυκνότητα ατελειών στο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει την διαπερατότητα του οξειδίου. Οι Garcia et al.<sup>9</sup> μελέτησαν τις ιδιότητες φραγμού στην υγρασία υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD πάνω σε υποστρώματα PET και παρατήρησαν ότι τα υμένια που κατασκευάστηκαν στους 100 °C είχαν μικρότερη διαπερατότητα από ότι τα υμένια στους 50 °C σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 85% στους 38 °C.

Πιο συγκεκριμένα μετρώντας τον ρυθμό διάδοσης υδρατμών εκτίμησαν ότι το κρίσιμο πάχος για επαρκή προστασία του υποστρώματος από την υγρασία (κάτω από το οποίο αυτός ο ρυθμός αυξανόταν ραγδαία) ήταν 9.6 nm στους 50 °C και 7.5 nm στους 100 °C. Με βάση τα αποτελέσματα τους πρότειναν ότι η ύπαρξη ομάδων OH επιδρά στην διαπερατότητα των υδρατμών και συνεισφέρει σε συνδυασμό με τις δομικές ατέλειες στην μεταφορά των μορίων νερού μέσα στο οξύδιο. Τα μόρια νερού μέσω μια αντίδρασης ανταλλαγής  $AlO(OH) + H_2O \rightarrow Al(OH)_3$  με δεσμούς OH διεισδύουν μέσα στο υμένιο και διαχέονται μέσω των κενών που αφήνουν οι δομικές ατέλειες. Συνεπώς δημιουργείται μέσα στο υμένιο ένα «μονοπάτι» μετακίνησης των μορίων νερού που αποτελείται από τρύπες (pinholes) και ομάδες OH. Σχηματική αναπαράσταση αυτού του μηχανισμού δίνεται στο Σχήμα 4.16. Σε παρόμοια αποτελέσματα οδηγούνται και οι Nehm et al.<sup>10</sup> οι οποίοι διαπίστωσαν ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία εναπόθεσης του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από 80 °C στους 100 °C ο ρυθμός διαπερατότητας στην υγρασία μειώνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους από  $3 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>/day στα  $3 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>/day. Στην εργασία των Jung et al.<sup>11</sup> όπου μελετήθηκε η κατασκευή πολυστρωματικών δομών Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με διαφορετικές πυκνότητες για τον περιορισμό της μεταφοράς των αερίων μορίων μέσα από τις ατέλειες γίνεται αναφορά στον μηχανισμό διείσδυσης που υποβοηθείται από την ύπαρξη OH.

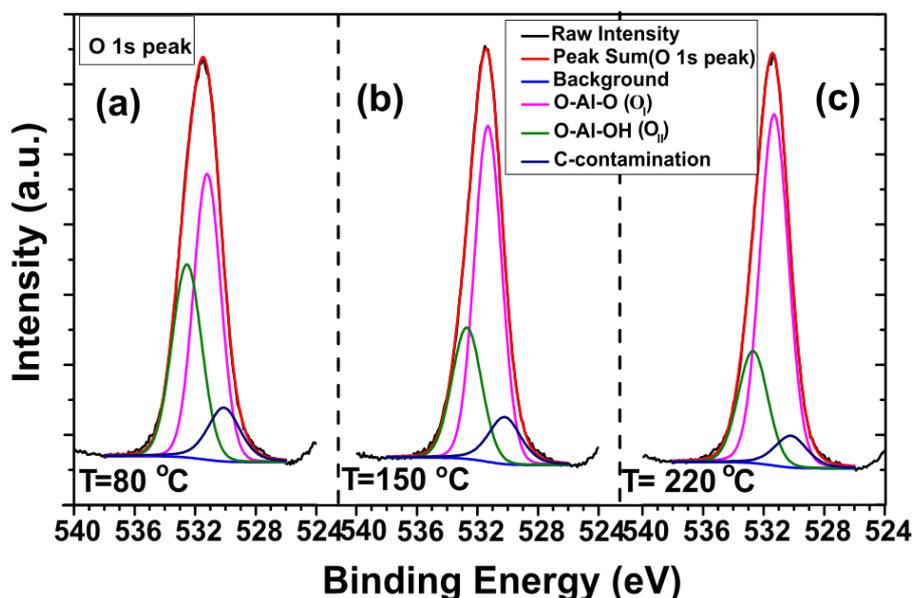


**Σχήμα 4.16:** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διείσδυσης των μορίων νερού μέσω ενός «μονοπατιού» δομικών ατελειών και δεσμών OH.

Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης ALD έχει ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση λιγότερων υδροξυλομάδων στο εσωτερικό του οξειδίου. Από μετρήσεις XPS<sup>12, 13</sup> και φασματοσκοπίας υπερύθρου<sup>14, 15</sup> αποδείχθηκε η μείωση του ποσοστού των δεσμών O-Al-OH και μέσω μετρήσεων οπισθοσκέδασης Rutherford<sup>16</sup> η μείωση του ποσοστού ατόμων H που βρίσκονται με μορφή ομάδων OH με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης. Η ύπαρξη ομάδων OH μπορεί να οφείλεται στην μη αντίδραση κάποιων υδροξυλίων με τις πρόδρομες ενώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, είτε με την παραμονή μορίων H<sub>2</sub>O στον θάλαμο κατά την εναπόθεση λόγω της δυσκολότερης απομάκρυνσής τους με το purge. Επιπρόσθετα σε δύο εργασίες τους οι Rueckerl et al.<sup>14, 17</sup> μελετώντας την υποβάθμιση υμενίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιβάλλον υψηλών επιπέδων υγρασίας, παρατήρησαν ότι τα υμένια που κατασκευάζονταν σε μικρότερη θερμοκρασία ήταν πιο επιρρεπή στην διάβρωση σε σχέση με αυτά που κατασκευάζονταν σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Αυτή η μεγαλύτερη ευαισθησία αποδίδεται στην χαμηλότερη ποιότητα του υμενίου που περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ομάδων OH. Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν μέσω φασματοσκοπίας IR ότι κατά την παρουσία του υμενίου πάχους 100 nm σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης RH 98% στους 124 °C, στην επιφάνεια του δημιουργείται άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου (aluminum hydroxide) και τελικά κρυσταλλική δομή bohemite γ-AlOOH και συσσώρευση υδρατμών. Η ανάπτυξη της δομής αυτής στην επιφάνεια διευκολύνει την διείσδυση της υγρασίας. Μια μέθοδος εκτίμησης των υδροξυλομάδων στο εσωτερικό του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι μέσω ανάλυσης της κορυφής O1s φάσματος XPS<sup>11, 12, 13, 18</sup>.

Η κύρια κορυφή O1s μπορεί να αναλυθεί στις επιμέρους συνεισφορές των φωτοηλεκτρονίων από δεσμούς O-Al-O, O-Al-OH και C-O αντίστοιχα. Οι τελευταίοι προέρχονται από την ύπαρξη άνθρακα λόγω μόλυνσης από την ατμόσφαιρα. Για την διαπίστωση της συνεισφοράς των δεσμών OH σε κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης, από τα φάσματα XPS υμενίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάχους 60 κύκλων στους 80 °C, 150 °C και 220 °C πάνω σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> αναλύθηκε η κορυφή O1s. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17, η μωβ καμπύλη (O<sub>I</sub>) στα 531.2±0.1 eV αντιστοιχεί στους δεσμούς O-Al-O, η πράσινη καμπύλη (O<sub>II</sub>) στα 532.6±0.1 eV αντιστοιχεί στους δεσμούς O-Al-OH, και η μπλε καμπύλη στους δεσμούς του άνθρακα με το οξυγόνο. Οι τιμές αυτές είναι κοντά σε αναφερθείσες πειραματικές τιμές στη

βιβλιογραφία<sup>11, 13, 18</sup>. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ένταση της κορυφής  $O_{II}$  μειώνεται, ενώ παράλληλα η ένταση της κορυφής  $O_I$  αυξάνεται. Η μεταβολή αυτή φανερώνει την μείωση της συγκέντρωσης του δεσμών  $OH$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες εναπόθεσης. Από τον λόγο των εντάσεων των κορυφών  $O_I/O_{II}$  υπολογίστηκε το ποσοστό των δεσμών που αντιστοιχούν σε δεσμούς  $O-Al-O$  στις τρεις θερμοκρασίες και φαίνεται η αύξηση του λόγω της μείωσης των δεσμών  $O-Al-OH$  (Πίνακας 4.3).



**Σχήμα 4.17:** Ανάλυση της κορυφής  $O_{1s}$  στις συνιστώσες που αντιστοιχούν στους δεσμούς  $O-Al-O$ ,  $O-Al-OH$  και δεσμών άνθρακα-οξυγόνου του  $Al_2O_3$  σε θερμοκρασίες εναπόθεσης  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .

Θερμοκρασία εναπόθεσης	Λόγος εντάσεων κορυφών $O-Al-OH / O-Al-O$	Ποσοστό (%) δεσμών $O-Al-O$
$80\text{ }^\circ\text{C}$	0.74	58
$150\text{ }^\circ\text{C}$	0.43	70
$220\text{ }^\circ\text{C}$	0.33	75

**Πίνακας 4.3:** Ποσοστά (%) των δεσμών  $O-Al-O$  σε υμένιο  $Al_2O_3$  πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου για θερμοκρασίες εναπόθεσης  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .

Η παραπάνω διαπίστωση θα μπορούσε να εξηγήσει και την βελτιωμένη προστατευτική ικανότητα του  $Al_2O_3$  στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  σε σχέση με τους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Η ύπαρξη μικρότερης συγκέντρωσης υδροξυλίων στο  $Al_2O_3$  προσδίδει καλύτερες ιδιότητες φραγμού στην υγρασία, με την διείσδυση των μορίων νερού να γίνεται δυσκολότερη και επομένως μικρότερο πάχος του οξειδίου να απαιτείται για την απομόνωση των νανοσωματιδίων από την υγρασία. Στην περίπτωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης  $220\text{ }^\circ\text{C}$  η διαφορά στην συνεισφορά των δεσμών αλουμινίου-οξυγόνου είναι μικρή σε σχέση με τους  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με την ύπαρξη ίδιας τιμής κρίσιμου πάχους σε αυτή την θερμοκρασία. Στα μικρά πάχη  $<6\text{ nm}$  η έστω και λίγο μικρότερη συγκέντρωση δεσμών  $OH$ , ενδεχομένως δεν επιδρά στην μείωση του κρίσιμου πάχους. Αυτό μπορεί να συμβαίνει διότι σε αυτά τα πάχη η

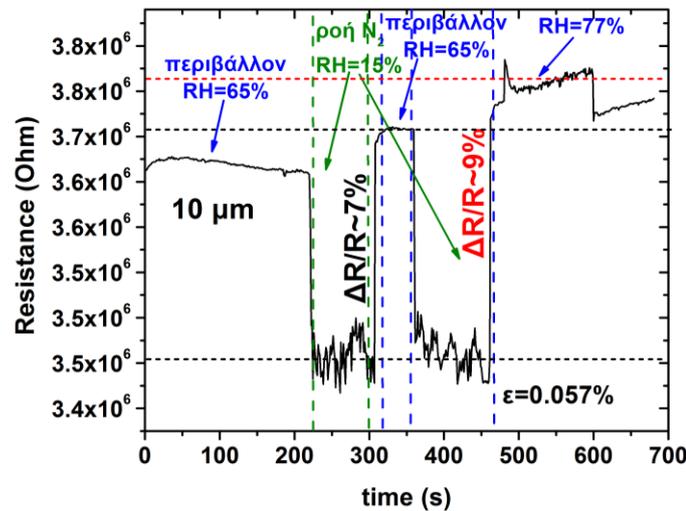
ύπαρξη ατελειών μπορεί να είναι κρισιμότερη για την διείσδυση υγρασίας και ανεξαρτήτως θερμοκρασίας το υμένιο να μην είναι συνεχές. Εξάλλου σύμφωνα με την εργασία των Lu et al. σε τιμές παχών  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2-3\text{nm}$  φαίνεται ότι η κάλυψη των νανοσωματιδίων Pd γίνονταν πλήρης και τηρουμένων των αναλογιών αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να ισχύει και με τα νανοσωματίδια Pt. Επίσης για πάχη μικρότερα από το κρίσιμο πάχος σε κάθε θερμοκρασία, η μεταβολή της αντίστασης των αισθητήρων είναι συγκρίσιμη με τους ακάλυπτους αισθητήρες. Η αύξηση της αντίστασης παρατηρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα άμεσα καθώς η υγρασία μεταβάλλεται, κάτι που ίσως υποδηλώνει την άμεση επαφή των μορίων νερού με τα νανοσωματίδια, παρά την πιο αργή διάχυση των μορίων μέσα στο οξειδίο. Το γεγονός αυτό ίσως υποδηλώνει την παρουσία ακάλυπτων σημείων κάτω από το υμένιο του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Η τοπική τραχύτητα του υμενίου ενδεχομένως παίζει ρόλο στην δυνατότητα ομοιόμορφης κάλυψης των νανοσωματιδίων από το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το υμένιο, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, αποτελείται από 3-4 στρώματα νανοσωματιδίων, ενώ η μέση τιμή της τραχύτητας προκύπτει περίπου 4-5 nm. Συνεπώς σε κάποια σημεία μπορεί να παρουσιάζεται εντονότερη τραχύτητα που να εμποδίζει την ομοιόμορφη κάλυψη των νανοσωματιδίων από τα λεπτότερα υμένια οξειδίου. Επομένως πιθανώς να δημιουργούνται ασυνέχειες στο οξειδίο που επιτρέπουν την διείσδυση των μορίων νερού. Συμπληρωματικά με την ανάλυση XPS απαιτείται η διερεύνηση της ύπαρξης ατελειών στην επιφάνεια και τον όγκο του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε διάφορα πάχη, οι οποίες αφήνουν εκτεθειμένα τα νανοσωματίδια στο περιβάλλον. Στο επόμενο κεφάλαιο θα γίνει μια ποιοτική εκτίμηση των δομικών ατελειών στους 80 °C και 150 °C μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων στο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **4.2.3 Μετρήσεις αντίστασης σε παραμορφωμένους αισθητήρες υπό μεταβαλλόμενη υγρασία**

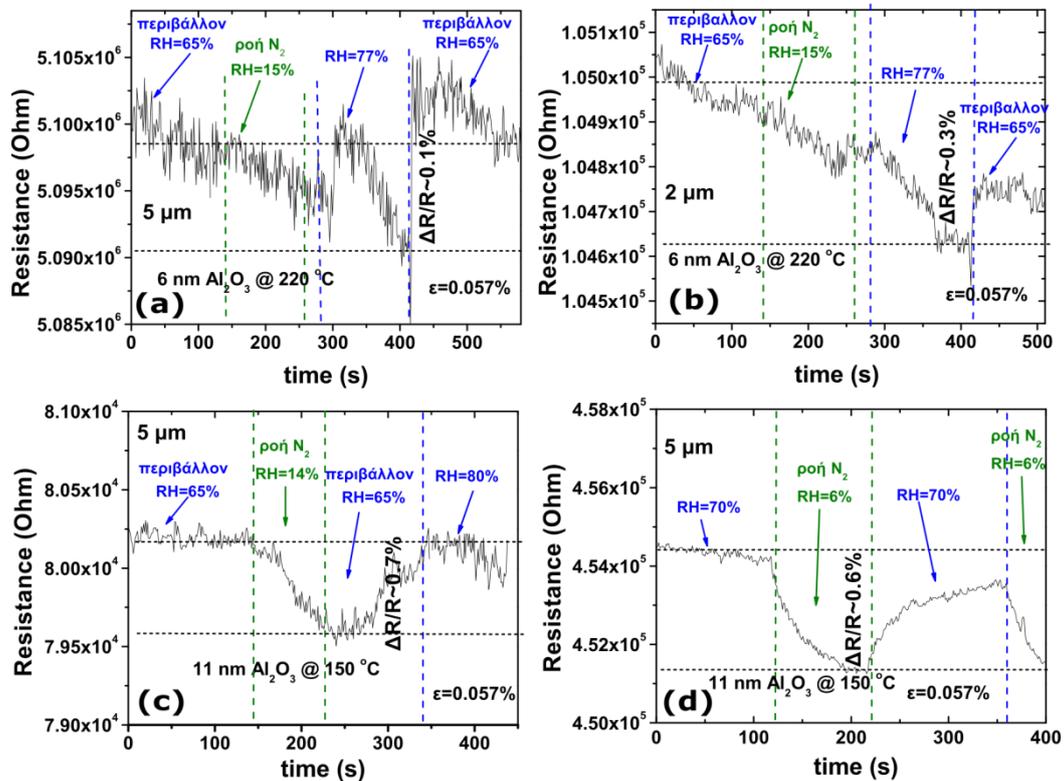
Έχοντας καταλήξει στις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  όσον αφορά την προστασία των αισθητήρων χωρίς παραμόρφωση ενάντια στην υγρασία, δοκιμάστηκε στην συνέχεια η διατήρηση της προστασίας όταν οι αισθητήρες παραμορφώνονται. Μετρήθηκε η αντίσταση των αισθητήρων υπό κάμψη σε παραμόρφωση  $\varepsilon=0.057\%$ , κατά την διάρκεια μεταβολής της σχετικής υγρασίας μεταξύ τιμών  $\text{RH}=6\%$  και  $\text{RH}=70-80\%$ . Στους αισθητήρες είχε εναποτεθεί υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 6 nm στους 220 °C και 11 nm στους 150 °C. Θεωρήσαμε ισοδύναμο το πάχος των 6 nm στους 150 και 220 °C, καθώς στα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας προστατεύουν εξίσου. Για αναφορά μετρήθηκαν και αισθητήρες υπό κάμψη χωρίς προστατευτικό υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η εξέλιξη της αντίστασης ενός ακάλυπτου αισθητήρα με διάκενο 10  $\mu\text{m}$  κατά τη διάρκεια μεταβολής της υγρασίας ενώ αυτός βρίσκεται υπό παραμόρφωση  $\varepsilon=0.057\%$ . Αρχικά ο αισθητήρας βρίσκεται στο περιβάλλον σε  $\text{RH}=65\%$ . Την χρονική στιγμή  $t=220\text{ s}$  εισάγεται αέριο  $\text{N}_2$ , το οποίο μειώνει την  $\text{RH}$  σε 15% μέχρι την χρονική στιγμή  $t=260\text{ s}$ , όπου και απομακρύνεται το  $\text{N}_2$ . Σε αυτό το χρονικό διάστημα η αντίσταση μειώνεται, λόγω της απομάκρυνσης των μορίων των υδρατμών. Ο αισθητήρας επανέρχεται στο περιβάλλον και η αντίσταση του αυξάνει ξανά. Την χρονική στιγμή  $t=360\text{ s}$  εισάγεται εκ νέου  $\text{N}_2$  που μειώνει την υγρασία και η αντίσταση μειώνεται. Για  $t>460\text{ s}$  εισάγονται υδρατμοί και τελικά η  $\text{RH}$  αυξάνει στα 77%, ενώ η αντίσταση αυξάνεται εκ νέου. Η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης προς την

αρχική τιμή μεταξύ της χαμηλότερης και υψηλότερης υγρασίας ήταν αντίστοιχα 7% και 9%, οπότε διακρίνεται ξεκάθαρα η ευαισθησία του ακάλυπτου παραμορφωμένου αισθητήρα στην υγρασία.



**Σχήμα 4.18:** Εξέλιξη της αντίστασης ενός ακάλυπτου αισθητήρα παραμόρφωσης διάκενου 10 μm κατά την διάρκεια μεταβολής της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος του αισθητήρα, όταν αυτός βρίσκεται υπό παραμόρφωση  $\epsilon=0.057\%$ .

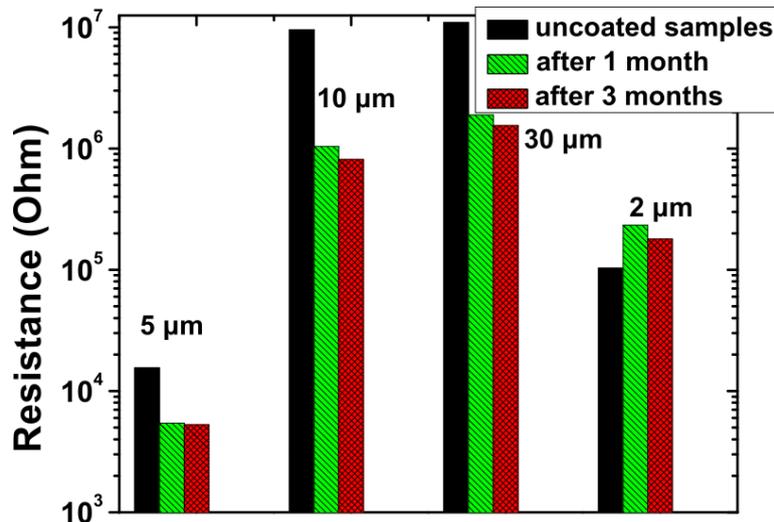
Αντιθέτως, οι αισθητήρες επικαλυμμένοι με υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 6 nm στους 220 °C και 11 nm στους 150 °C εμφάνισαν πολύ μικρή διακύμανση της αντίστασης τους με την μεταβολή της υγρασίας. Στο Σχήμα 4.19 από τα διαγράμματα (a) και (b) βλέπουμε ότι στους αισθητήρες με 6 nm πάχος οξειδίου η διακύμανση της αντίστασης με την μεταβολή της υγρασίας δεν ξεπερνά το 0.1 % και 0.3%. Ειδικά στην περίπτωση του δεύτερου αισθητήρα, η διακύμανση αυτή οφείλεται κυρίως στην ολίσθηση της αντίστασης σε σταθερές συνθήκες παρά στην μεταβολή της υγρασίας. Επομένως η διακύμανση σε αυτή την περίπτωση είναι αμελητέα. Στους αισθητήρες με 11 nm πάχος οξειδίου, η αντίσταση έχει επίσης μικρή διακύμανση με τιμές 0.7% στην περίπτωση του διαγράμματος (c) και 0.9% στην περίπτωση του διαγράμματος (d). Η πτώση των επιπέδων υγρασίας έχει ως αποτέλεσμα και εδώ την ελαφριά μείωση της αντίστασης, η οποία επανέρχεται στην αρχική της τιμής όταν τα επίπεδα υγρασίας αυξάνουν ξανά. Η μεταβολή αυτή της αντίστασης ενδεχομένως να σχετίζεται με την περιορισμένη διείσδυση μορίων νερού στο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην υψηλή υγρασία και την απομάκρυνση τους κατά την διάρκεια της ξήρανσης του περιβάλλοντος χώρου με  $\text{N}_2$ .



Σχήμα 4.19: Διαγράμματα αντίστασης-χρόνου αισθητήρων παραμόρφωσης με πάχη οξειδίου (a)-(b) 6 nm στους 220 °C και (c)-(d) 11 nm στους 150 °C κατά την διάρκεια μεταβολής της υγρασίας όταν αυτοί βρίσκονται υπό παραμόρφωση  $\epsilon=0.057\%$ .

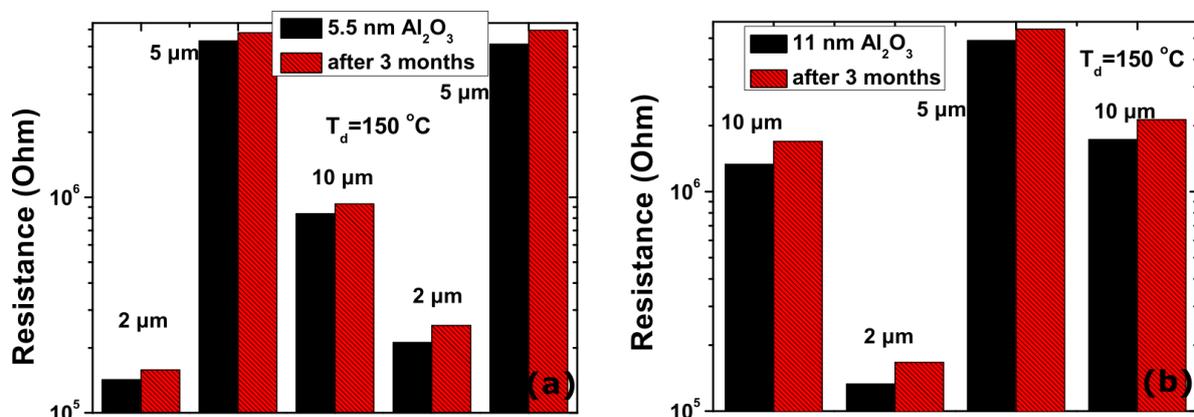
#### 4.2.4 Εξέλιξη της αντίστασης των αισθητήρων παραμόρφωσης και της προστατευτικής ιδιότητας των υμενίων $\text{Al}_2\text{O}_3$ με τον χρόνο και την καταπόνηση των αισθητήρων

Ένας από τους λόγους της ανάπτυξης λεπτών υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω στους αισθητήρες παραμόρφωσης ήταν και η μελέτη της μακροχρόνιας σταθερότητας τους. Η μετρίαση του φαινομένου της ολίσθησης της αντίστασης ύστερα από την εναπόθεση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  υποδηλώνει και την πιθανή συνεισφορά του προστατευτικού υμενίου στην μακροχρόνια σταθερότητα της αντίστασης των αισθητήρων, παρά την αρχική σημαντική μεταβολή της αντίστασης αμέσως μετά την εναπόθεση ALD. Για το λόγο αυτό μετρήθηκε η αντίσταση ακάλυπτων αισθητήρων 3 μήνες μετά την πρώτη μέτρηση τους και η αντίσταση αισθητήρων καλυμμένων με διάφορα πάχη οξειδίου 3, 5 και 11 μήνες μετά την εναπόθεση ALD. Πιο συγκεκριμένα οι αισθητήρες παραμόρφωσης που δοκιμάστηκαν είχαν πάχη οξειδίου 13.5 nm στους 80 °C και 5.5 nm και 11 nm στους 150 °C. Επιλέχθηκαν να μελετηθούν αυτά τα πάχη λόγω των καλών αποτελεσμάτων προστασίας ενάντια στην υγρασία. Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζονται τα ιστογράμματα της αντίστασης τεσσάρων ακάλυπτων αισθητήρων με διάφορα πλάτη διάκενων μετά από 1 μήνα και 3 μήνες. Μετά από 3 μήνες η αντίσταση μειώνεται κατά περίπου 80% για τους τρεις από τους τέσσερις αισθητήρες και για τον τέταρτο η αντίσταση αυξάνεται κατά 73%. Επίσης παρατηρούμε ότι ήδη μετά από τον πρώτο μήνα η μεγαλύτερη μεταβολή της αντίστασης έχει λάβει χώρα.



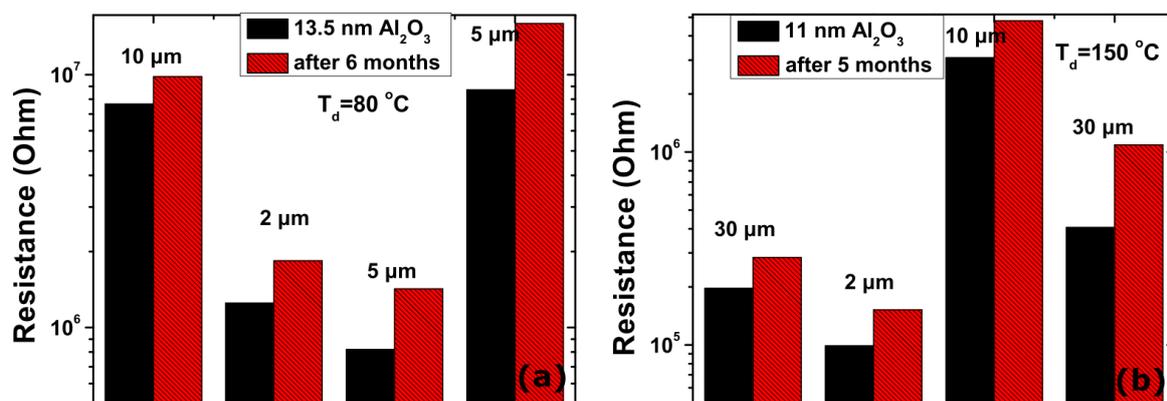
Σχήμα 4.20: Ιστογράμματα των τιμών αντίστασης τεσσάρων ακάλυπτων αισθητήρων παραμόρφωσης μετά από 1 και 3 μήνες από την πρώτη τους μέτρηση.

Στο Σχήμα 4.21 δίνονται τα ιστογράμματα των τιμών αντίστασης μετά την εναπόθεση ALD και μετά από 3 μήνες, σε αισθητήρες με πάχος οξειδίου 5.5 nm και 11 nm στους 150 °C. Η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης μετά από 3 μήνες για το πάχος των 11 nm είναι περίπου 25%, ενώ για πάχος 5.5 nm είναι περίπου 15%.



Σχήμα 4.21: Ιστογράμματα τιμών αντίστασης αισθητήρων παραμόρφωσης μετά την εναπόθεση ALD και μετά από 3 μήνες για πάχη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) 11 nm και (b) 5.5 nm.

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζονται τα ιστογράμματα τιμών αντίστασης μετά την εναπόθεση ALD πάχους 13.5 nm στους 80 °C και 11 nm στους 150 °C και μετά τους 6 και 5 μήνες αντίστοιχα. Μετά από 6 μήνες οι αισθητήρες με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 80 °C εμφάνισαν μέση τιμή αύξησης στο 58% της αρχικής τους αντίστασης, ενώ οι αισθητήρες με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάχους 11 nm στους 150 °C εμφάνισαν μέση τιμή αύξησης 80% της αρχικής αντίστασης. Οι αισθητήρες με πάχος 11 nm μετρήθηκαν και μετά από 11 μήνες, όμως εκεί πλέον η μεταβολή της αντίστασης τους ήταν της τάξης του 100%.

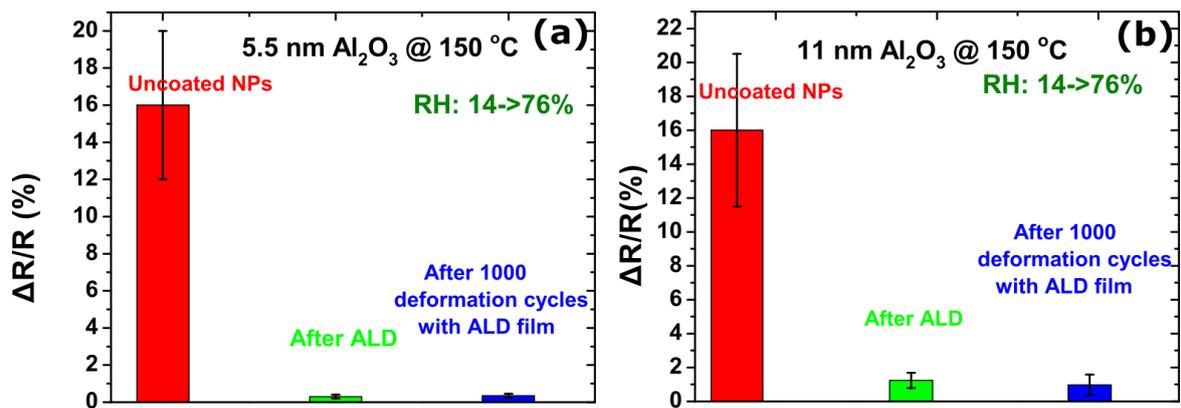


**Σχήμα 4.22:** Ιστογράμματα τιμών αντίστασης αισθητήρων παραμόρφωσης μετά από 6 και 5 μήνες από την εναπόθεση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάχους (a) 13.5 nm στους 80 °C και (b) 11 nm στους 150 °C αντίστοιχα.

Η παρουσία του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στις δύο θερμοκρασίες εναπόθεσης 80 °C και 150 °C έχει ως αποτέλεσμα στην ενίσχυση της σταθερότητας της αντίστασης των αισθητήρων σε βάθος λίγων μηνών, γεγονός που υποδηλώνει την αποτελεσματικότερη προστασία του αισθητήρα από επιδράσεις του περιβάλλοντος όπως μόρια υγρασίας ή σκόνης. Παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες με προστατευτικό υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά από 3 μήνες εμφανίζουν μικρότερη μεταβολή, παρότι αντίθετου πρόσημου, σε σχέση με τους ακάλυπτους αισθητήρες. Μετά από 6 και 5 μήνες αντίστοιχα οι αισθητήρες παρουσιάζουν ελαφρώς μικρότερη ή συγκρίσιμη μεταβολή (σε απόλυτη τιμή) με την μεταβολή της αντίστασης των ακάλυπτων αισθητήρων μετά από 3 μήνες.

Για να μελετηθεί η ικανότητα διατήρησης της προστατευτικής ιδιότητας του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ενάντια στην υγρασία, μετρήθηκε η μεταβολή αντίστασης απαραμόρφωτων αισθητήρων με 5.5 nm και 11 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταξύ των τιμών RH 14 και 75%, 11 μήνες μετά την εναπόθεση ALD. Από το Σχήμα 4.23 φαίνεται ότι η διακύμανση της αντίστασης στις δύο αυτές τιμές υγρασίας παραμένει χαμηλή ακόμα και μετά την πάροδο 11 μηνών. Τα δείγματα όλο αυτό το χρονικό διάστημα ήταν αποθηκευμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε περιβάλλον υγρασίας είναι ένα ζήτημα που έχει μελετηθεί στην βιβλιογραφία<sup>10, 14, 15</sup>. Στην εργασία των Nehm et al.<sup>10</sup>, σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης RH=90% στους 38 °C παρατηρήθηκε μέσω AFM η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με πάχος 20 nm λόγω υποβάθμισης της επιφάνειας, καθώς και η μείωση της πυκνότητας του. Το υμένιο είχε εναποτεθεί στους 100 °C και μετά την γήρανση εμφάνισε μεγαλύτερο ρυθμό διείδυσης νερού.

Τα ίδια πειράματα έγιναν και μετά από καταπόνηση των αισθητήρων παραμόρφωσης σε 1000 κύκλους μέγιστης παραμόρφωσης  $\epsilon=0.057\%$ . Η μέτρηση της διακύμανσης της αντίστασης με την μεταβολή της υγρασίας από RH=10% έως RH=76% έγινε αμέσως πριν και αμέσως μετά τους 1000 κύκλους καταπόνησης. Στο Σχήμα 4.23(a) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής αντίστασης στις δύο τιμές υγρασίας για 6 αισθητήρες χωρίς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μετά την εναπόθεση 5.5 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 150 °C και μετά την καταπόνηση τους σε 1000 κύκλους. Στο Σχήμα 4.23(b) παρουσιάζεται η μεταβολή αντίστασης στις δύο τιμές υγρασίας για 6 αισθητήρες χωρίς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μετά την εναπόθεση 11 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 150 °C και μετά την καταπόνηση στους 1000 κύκλους.



**Σχήμα 4.23:** Μέσες τιμές μεταβολής αντίστασης μεταξύ RH=14% και RH=76% για αισθητήρες χωρίς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μετά την εναπόθεση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 150 °C και μετά από 1000 κύκλους παραμόρφωσης (a) το πάχος του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι 5.5 nm και (b) το πάχος του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι 11 nm.

Η μεγάλη αύξηση της μεταβολής της αντίστασης μεταξύ των δύο τιμών υγρασίας μετά την καταπόνηση, θα υποδήλωνε την δημιουργία ρωγμών στο υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω των οποίων θα εισχωρούσαν τα μόρια νερού και θα επηρέαζαν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η διατήρηση της διακύμανσης στα επίπεδα του 0.5-1.5% υποδηλώνει την μηχανική σταθερότητα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και την αντοχή του σε επαναλαμβανόμενη κάμψη έως παραμόρφωση 0.057%. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία,<sup>19, 20</sup> έχει βρεθεί ότι η κρίσιμη τιμή εφελκυστικής παραμόρφωσης για την έναρξη δημιουργίας ρωγμών στο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι 2.4% και 1.6% για πάχη 5 και 10 nm αντίστοιχα, πάνω σε υπόστρωμα PEN πάχους 150 μm. Στην εργασία των Miller et al.<sup>21</sup> βρέθηκε ότι η κρίσιμη τιμή ήταν ~5% για πάχος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 nm πάνω σε υπόστρωμα PEN 75 μm. Στις δύο παραπάνω εργασίες παρατηρήθηκε η αύξηση της κρίσιμης τιμής παραμόρφωσης για θραύση με την μείωση του πάχους του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι προαναφερθείσες τιμές είναι πολύ μεγαλύτερες της εφαρμοζόμενης παραμόρφωσης στην συγκεκριμένη μελέτη, οπότε αναμένεται τα υμένια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πάνω στους αισθητήρες παραμόρφωσης να μην παρουσιάζουν ρωγμές στην επιφάνεια τους λόγω της καταπόνησης.

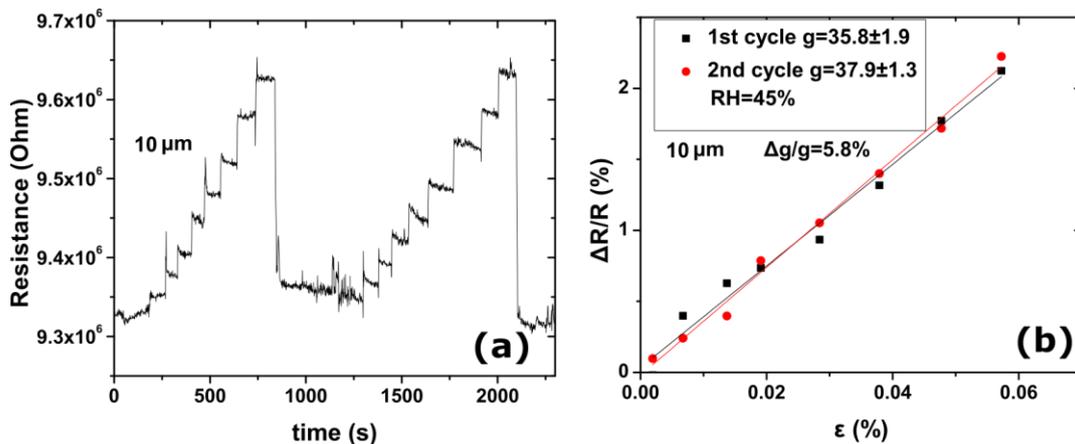
### 4.3 Επίδραση της υγρασίας στην ευαισθησία των αισθητήρων παραμόρφωσης

Το κυριότερο χαρακτηριστικό που χαρακτηρίζει έναν αισθητήρα παραμόρφωσης είναι η ευαισθησία του στην παραμόρφωση, δηλαδή ο παράγοντας ευαισθησίας g. Είναι επομένως απαραίτητο ο αισθητήρας να παρουσιάζει μια σταθερή ευαισθησία σε διαφορετικές συνθήκες ώστε να γίνεται η μέτρηση της παραμόρφωσης αξιόπιστα. Ένας αισθητήρας σε πραγματικό περιβάλλον καλείται να λειτουργήσει σε μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Σε αυτή την ενότητα μελετάται η επίδραση που έχει η μεταβολή υγρασίας κατά την διάρκεια της μέτρησης των αισθητήρων στην ευαισθησία τους. Στην εργασία τους οι Digianantonio et al.<sup>21</sup> μελέτησαν την λειτουργία αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε κολλοειδή νανοσωματίδια Au που είχαν αναπτυχθεί πάνω σε υποστρώματα PET. Μετέβαλλαν την RH μεταξύ 6% και 60% και μέτρησαν την αντίσταση του αισθητήρα χωρίς παραμόρφωση και την ευαισθησία του σε διάφορες τιμές RH μέσα σε αυτό το εύρος. Όσον αφορά την αντίσταση παρατήρησαν αύξηση της με την αύξηση της υγρασίας, όπου η μέγιστη

τιμή ποσοστιαίας μεταβολής ως προς την αρχική τιμή ήταν  $\Delta R/R \sim 9\%$  μεταξύ RH 6% και 60%. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ενότητας 4.2 όσον αφορά την αυξητική τάση της αντίστασης των παραμορφωτών αισθητήρων.

Όσον αφορά την ευαισθησία διαπίστωσαν ότι με την αύξηση της RH το  $g$  αυξάνεται. Μεταξύ των τιμών RH 6% και 60% παρατήρησαν μια ποσοστιαία μεταβολή ως προς την αρχική τιμή του  $g$ ,  $\Delta g/g \sim 50\%$ . Όπως προτείνουν, η αύξηση της ευαισθησίας οφείλεται στην διόγκωση του υμενίου νανοσωματιδίων λόγω της διείσδυσης μορίων υγρασίας. Η διόγκωση του υμενίου έχει αποδειχθεί πειραματικά στην ίδια μελέτη από μετρήσεις SAXS, όπου διαπιστώθηκε η αύξηση των ενδοσωματιδιακών αποστάσεων σε υψηλή υγρασία. Με βάση λοιπόν την παραπάνω παρατήρηση, ο αισθητήρας καθώς παραμορφώνεται, οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνονται και περισσότερα μόρια υγρασίας εισέρχονται στα διάκενα μεταξύ των νανοσωματιδίων. Το γεγονός αυτό αυξάνει περαιτέρω τις ενδοσωματιδιακές αποστάσεις για δεδομένη εφαρμοζόμενη παραμόρφωση και η μεταβολή της αντίστασης γίνεται μεγαλύτερη. Συνεπώς η ευαισθησία του αισθητήρα αυξάνεται. Στην εργασία τους ανέπτυξαν μια πολυστρωματική δομή από εναλλασσόμενα υμένια πολυμερούς και  $Al_2O_3$  ALD πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα. Το πάχος του  $Al_2O_3$  ήταν 50 nm σε θερμοκρασία εναπόθεσης 100 °C. Κατά την μεταβολή της υγρασίας παρατήρησαν ότι οι ποσοστιαίες μεταβολές στην αντίσταση και στο  $g$  ήταν κάτω από 1% κάτι που υποδήλωνε την αποτελεσματική προστασία του υμενίου νανοσωματιδίων. Η ύπαρξη αυτού του προστατευτικού στρώματος εμπόδιζε την διείσδυση των μορίων νερού και την διόγκωση του υμενίου κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης, έχοντας ως αποτέλεσμα την σταθερότητα της ευαισθησίας.

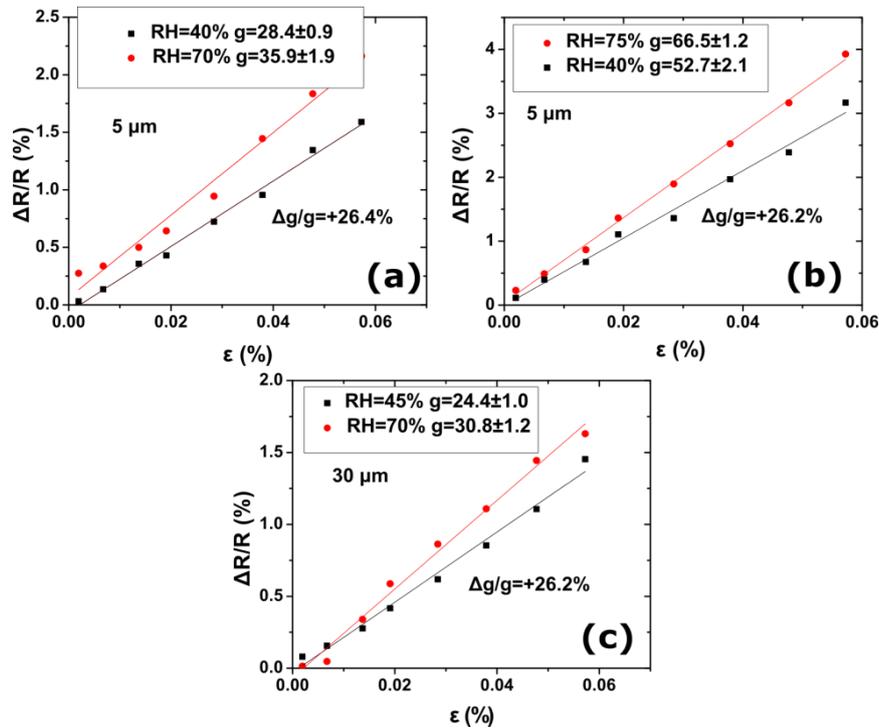
Οι αισθητήρες μετρήθηκαν ως προς την παραμόρφωση σε δύο τιμές RH περίπου 40% και 70%, ένα εύρος υγρασίας το οποίο θα μπορούσε να συναντήσει ο αισθητήρας παραμόρφωσης στο πραγματικό περιβάλλον. Κατά την διενέργεια των μετρήσεων, η διάταξη παραμόρφωσης του αισθητήρα περικλείονταν από έναν αυτοσχέδιο θάλαμο πολυαιθυλενίου, στον οποίο εισάγονταν είτε αέριο  $N_2$ , είτε υδρατμοί από ένα κλειστό δοχείο νερού μέσω περισταλτικής αντλίας. Με αυτό τον τρόπο η παραμόρφωση του αισθητήρα γίνονταν σε ελεγχόμενο περιβάλλον υγρασίας. Πρώτα μελετήθηκε η διακύμανση του  $g$  σε σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας στην διάρκεια επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζονται τα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου και  $\Delta R/R$ -ε για δύο συνεχόμενες μετρήσεις σε έναν ακάλυπτο αισθητήρα παραμόρφωσης με διάκενο 5  $\mu m$  όπου RH=45%. Η χρονική διάρκεια της μέτρησης ήταν περίπου 2500 s. Η μεταβολή του  $g$  ως προς την αρχική τιμή μεταξύ δύο επαναλαμβανόμενων μετρήσεων προέκυψε  $\sim 6\%$  και ήταν η μέγιστη διακύμανση που παρατηρείται για τους αισθητήρες. Επιπρόσθετα, σχεδόν πάντα παρατηρείται μια διαφορά μεταξύ του πρώτου και των επόμενων κύκλων παραμόρφωσης, που ίσως οφείλεται στην μετατόπιση του επιπέδου στο οποίο ηρεμεί ο αισθητήρας μετά την απομάκρυνση του προβόλου και στην καλύτερη στήριξη στου αισθητήρα στα δύο άκρα του δειγματοφορέα μετά την άσκηση επαναλαμβανόμενης πίεσης με τον πρόβολο.



**Σχήμα 4.24:** (a) Διάγραμμα αντίστασης-χρόνου κατά την διάρκεια δύο κύκλων παραμόρφωσης για ακάλυπτο αισθητήρα με διάκενο  $10 \mu\text{m}$ . (b) Διάγραμμα μεταβολής της αντίστασης συναρτήσει της παραμόρφωσης για τους δύο κύκλους παραμόρφωσης για τον ίδιο αισθητήρα σε  $\text{RH}=45\%$ .

Ο υπολογισμός του  $g$  κάθε φορά γινόταν ύστερα από την αφαίρεση του υποβάθρου της ολίσθησης. Η θερμοκρασία κατά την διάρκεια των μετρήσεων έμενε σταθερή με διακυμάνσεις  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Η υγρασία στην περίπτωση του ακάλυπτου αισθητήρα είχε διακύμανση  $\pm 1\%$ . Παρατηρήσαμε γενικότερα ότι πάντα υπάρχει μια διαφορά μεταξύ των τιμών της ευαισθησίας από διαδοχικές παραμορφώσεις ακόμη και σε σταθερές συνθήκες υγρασίας. Πιθανές πηγές αυτών των αποκλίσεων μπορεί να είναι οι μικρές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της υγρασίας που μεταβάλλουν ελαφρά την αντίσταση κατά την διάρκεια της μέτρησης ή και η ενδεχόμενα ελάχιστα διαφορετική παραμόρφωση που εφαρμόζεται μετά την επιστροφή του βερνιέρου στην θέση ηρεμίας του αισθητήρα. Για να αποκλεισθούν αυτές οι διακυμάνσεις απαιτείται η διενέργεια των μετρήσεων σε πολύ καλά ελεγχόμενο περιβάλλον θερμοκρασίας και υγρασίας, γεγονός που θα απαιτούσε την κατασκευή ενός πολύπλοκου αυτοματοποιημένου κλιματικού θαλάμου.

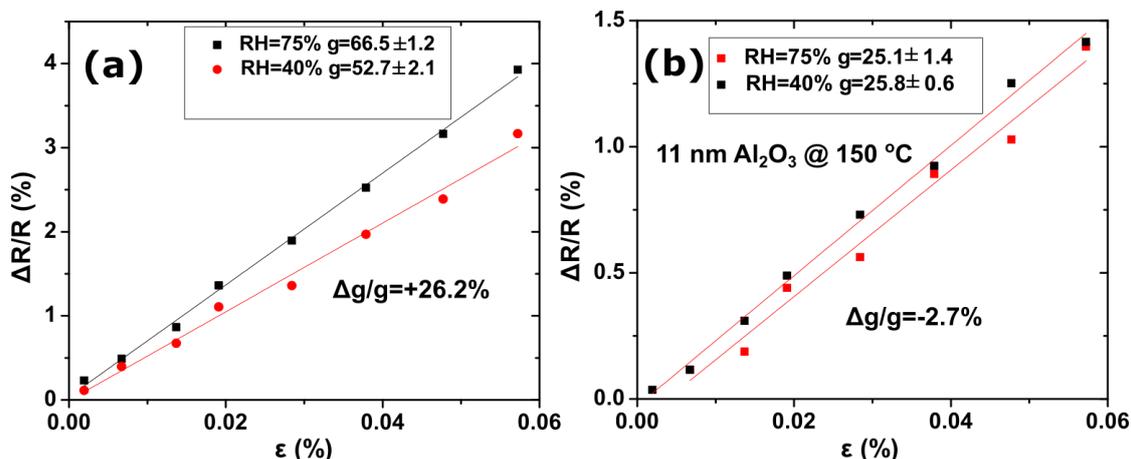
Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\Delta R/R-\epsilon$  για 3 ακάλυπτους αισθητήρες από μετρήσεις παραμόρφωσης σε  $\text{RH}=40\%$  και  $\text{RH}=70\%$ . Στην διάρκεια των μετρήσεων η θερμοκρασία ήταν σταθερή με μικρές διακυμάνσεις όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



**Σχήμα 4.25:** Υπολογισμός των τιμών του  $g$  από τα διαγράμματα  $\Delta R/R$ - $\epsilon$  τριών αισθητήρων παραμόρφωσης χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε δύο διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας.

Η ευαισθησία των αισθητήρων παρουσιάζει αισθητή αύξηση με την αύξηση της υγρασίας. Γενικά στην πλειονότητα των αισθητήρων που μετρήθηκαν σε μεταβαλλόμενα επίπεδα υγρασίας, η μεταβολή του  $g$  ήταν θετική. Αυτή η μεταβολή είναι μεγαλύτερη από την διακύμανση που παρουσιάζουν οι αισθητήρες σε σταθερά επίπεδα υγρασίας, οπότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η υγρασία αυξάνει το  $g$  των αισθητήρων. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με την εργασία των Digianantonio et al. αλλά και με τα αποτελέσματα της ενότητας 4.2 όπου δείχνουν ότι η αύξηση της υγρασίας αυξάνει την αντίσταση. Η αύξηση της αντίστασης οφείλεται στην απομάκρυνση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους κατά την διεύθυνση των υδρατμών στη διάκενα μεταξύ τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ευαισθησία κατά την παραμόρφωση.

Υπολογισμός της ευαισθησίας σε διαφορετικές τιμές υγρασίας έγινε και για αισθητήρες επικαλυμμένους με πάχη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για τα οποία επιτυγχάνεται προστασία από την υγρασία. Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\Delta R/R$ - $\epsilon$  σε δύο διαφορετικές τιμές RH, για τον ίδιο αισθητήρα πριν και μετά την εναπόθεση 11 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 150 °C. Παρατηρείται ότι ενώ πριν την εναπόθεση ο αισθητήρας παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή του  $g$  από RH=40% σε RH=75%, μετά την εναπόθεση η ποσοστιαία μεταβολή του  $g$  είναι μόνο -2.7%. Οι ποσοστιαίες μεταβολές του  $g$  για τους αισθητήρες με υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κυμαίνονταν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τους ακάλυπτους αισθητήρες σε μεταβαλλόμενη υγρασία. Όμως απαιτείται περαιτέρω μελέτη της ευαισθησίας των προστατευμένων αισθητήρων σε μεταβαλλόμενη υγρασία αλλά και ως προς την διατήρηση της σε βάθος χρόνου.



**Σχήμα 4.26:** Υπολογισμός του  $g$  από τα διαγράμματα  $\Delta R/R$ - $\epsilon$  σε δύο διαφορετικές τιμές RH για τον ίδιο αισθητήρα παραμόρφωσης (a) πριν και (b) μετά την εναπόθεση 11 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 150 °C. Στην περίπτωση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  η ποσοστιαία μεταβολή του  $g$  είναι μικρότερη.

#### 4.4 Παρατηρήσεις

Όπως συζητήθηκε παραπάνω οι αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων Pt βασισμένοι σε νανοσωματίδια Pt εμφανίζουν  $g \sim 45$  πάνω σε πυρίτιο και  $g \sim 100-200$  πάνω σε πολυϊμίδιο. Οι αισθητήρες πάνω σε πυρίτιο με μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων εμφανίζουν παρόμοιες τιμές ευαισθησίας σε σχέση με τους αισθητήρες πάνω σε πυρίτιο βασισμένους σε υμένιο μεγαλύτερων διαστάσεων. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην μεγαλύτερη επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων και την απουσία μονοστρωματικού υμενίου στα μικρο-σύρματα. Η εναπόθεση του υμενίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω στους αισθητήρες πυριτίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ευαισθησίας τους, όμως και την βελτίωση της σταθερότητας τους. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός κρίσιμου πάχους  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.5 nm στους 80 °C και  $\sim 6$  nm στους 150 °C και 220 °C, για το οποίο επιτυγχάνεται προστασία των νανοσωματιδίων από την υγρασία. Η ύπαρξη περισσοτέρων του ενός στρωμάτων νανοσωματιδίων, μπορεί σε τοπικό επίπεδο να δημιουργεί εντονότερη τραχύτητα και κατά συνέπεια ασυνεχή κάλυψη των νανοσωματιδίων από το οξείδιο μικρότερων παχών. Η ασυνεχή κάλυψη επιτρέπει στην διείσδυση των μορίων νερού και την αλλαγή της αντίστασης του αισθητήρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξυλίων με την μείωση της υγρασίας, όπως διαπιστώθηκε από ανάλυση μέσω XPS, συνεισφέρει σε έναν προτεινόμενο στην βιβλιογραφία μηχανισμό διείσδυσης υγρασίας. Η υγρασία μεταβάλλει και την ευαισθησία των αισθητήρων παραμόρφωσης, ενώ φαίνεται ότι το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σταθεροποιεί την ευαισθησία σε μεταβαλλόμενη υγρασία. Για την περαιτέρω μελέτη της επαρκούς κάλυψης των νανοσωματιδίων από το υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  απαιτείται επιπλέον ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) J. L. Tanner, D. Mousadakos, K. Giannakopoulos, E. Skotadis, D. Tsoukalas, High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles, *Nanotechnology*, 23, 285501, 2012
- 2) Ε. Σκοτάδης, Αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες, διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013
- 3) Δ. Μουσαδάκος, Αισθητήρες παραμόρφωσης αποτελούμενοι από σύνολα νανοσωματιδίων, μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011
- 4) N. M. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, G. Viau, L. Ressier, Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective self assembly: strain sensitivity and hysteresis with respect to nanoparticle sizes, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 1935-1940, 2013
- 5) C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens, L. Ressier, Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 14494-14499, 2011
- 6) C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens, L. Ressier, Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 14494-14499, 2011
- 7) J. S. Park, S. H. Yong, Y. J. Choi, H. Chae, Residual stress analysis and control of multilayer flexible moisture barrier films with SiN<sub>x</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, *AIP ADVANCES*, 8, 085101, 2018
- 8) H. Chatham, Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymer substrates, *Surface and Coatings Technology*, 78, 1-9, 1996
- 9) P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, Permeation measurements and modeling of highly defective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition on polymers, *Applied Physics Letters*, 97, 221901, 2010
- 10) F. Nehm, H. Klumbies, C. Richter, A. Singh, U. Schroeder, T. Mikolajick, T. Moench, C. Hoßbach, M. Albert, J. W. Bartha, K. Leo, L. Mueller-Meskamp, Breakdown and protection ALD moisture barrier protection thin films, *ASC Applied Materials and Interfaces*, 7, 22121-22127, 2015
- 11) H. Jung, H. Jeon, H. Choi, G. Ham, S. Shin, H. Jeon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multi-density layer structure as a moisture permeation barrier deposited by radio frequency remote plasma atomic layer deposition *Journal of Applied Physics*, 115, 073502, 2014
- 12) O. Renault, L. G. Gosset, D. Rouchon, A. Ermolieff, Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 20, 1867, 2002
- 13) J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, H. F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4, 732-742, 2013

- 14) A. Rueckerl, S. Huppmann, M. Mandl, S. Katz, R. Zeisel, Analysis and in situ observation of humidity dependent atomic layer deposited- $\text{Al}_2\text{O}_3$  degradation Journal of Vacuum Science and Technology B, 35, 01A104, 2017
- 15) E. Langereis, J. Keijmel, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Surface chemistry of plasma-assisted atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  studied by infrared spectroscopy, Applied Physics Letters, 92, 231904, 2008
- 16) M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George, Low-temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atomic layer deposition, Chemistry of Materials, **16**, 639-645, 2004
- 17) A. R uckerl, R. Zeisel, M. Mandl, I. Costina, T. Schroeder, M. H. Zoellner, Characterization and prevention of humidity related degradation of atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Journal of Applied Physics, 121, 025306, 2017
- 18) M. R. Alexander, G. E. Thompson, G. Beamson, Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level, Surface and Interface Analysis, 29, 468-477, 2000
- 19) S.-H. Jen, J. A. Bertrand, S. M. George, Critical tensile and compressive strains for cracking of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by atomic layer deposition, Journal of Applied Physics, 109, 084305, 2011
- 20) D. C. Miller, R. R. Foster, Y. Zhang, S.-H. Jen, J. A. Bertrand, Z. Lu, D. Seghete, J. L. O'Patchen, R. Yang, Y.-C. Lee, S. M. George, M. L. Dunn, The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates, Journal of Applied Physics, 105, 093527, 2012
- 21) L. Digianantonio, M. Gauvin, T. Alnasser, D. Babonneau, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau, A. Coati, Y. Garreau, L. Ressler, Journal of Physical Chemistry C, Influence of the humidity on nanoparticle-based resistive strain gauges, 120, 5848-5854, 2016

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD

#### 5.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις πυκνωτών μετάλλου-οξειδίου-μετάλλου με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

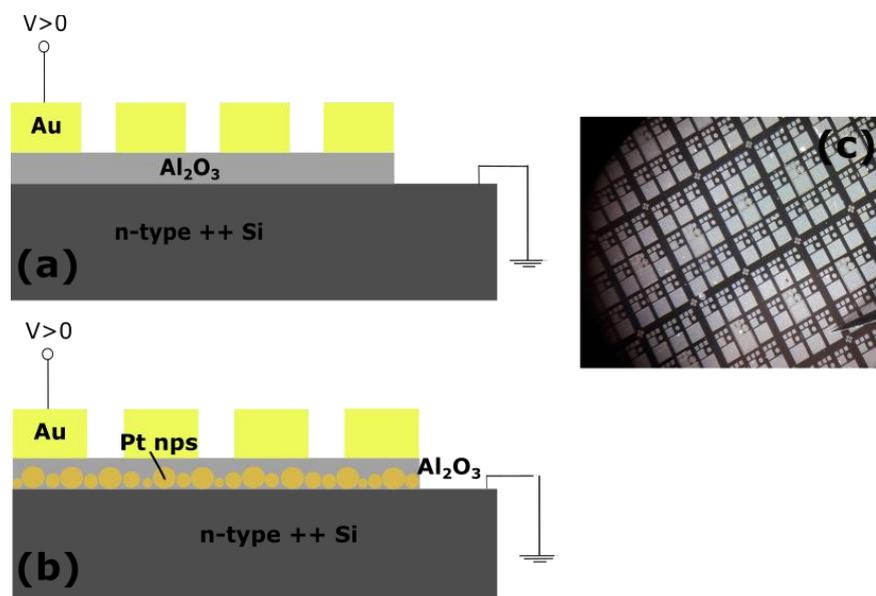
##### 5.1.1 Χαρακτηρισμός δομών μετάλλου-μονωτή-μετάλλου

Όπως συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η προέλευση της ανεπαρκούς προστασίας των νανοσωματιδίων Pt ενάντια στην υγρασία από το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρειάζεται περαιτέρω μελέτη. Η παρατήρηση του υμενίου πάνω στα νανοσωματίδια μέσω της μικροσκοπίας TEM, ακόμα και σε πολύ λεπτά πάχη, είναι δύσκολο να δώσει μια σαφή εικόνα για την ομοιόμορφη κάλυψη των νανοσωματιδίων από το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίσης θα απαιτούνταν εικόνες πολύ υψηλής διακριτικής για την απεικόνιση μεμονωμένων νανοσωματιδίων και την παρατήρηση του υμενίου γύρω από αυτά, γεγονός που είναι χρονοβόρο και δύσκολο. Από την άλλη, η ανάλυση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέσω της τεχνικής XPS παρείχε πληροφορίες για την χημική σύσταση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το ποσοστό των δεσμών OH που σχετίζονται με τις ιδιότητες φραγμού στην υγρασία, όμως δεν έδωσε πληροφορίες για την ύπαρξη δομικών ατελειών στο εσωτερικό του οξειδίου ή ασυνεχειών στην επιφάνεια του. Οι δομικές αυτές ατέλειες, ειδικά σε λεπτά πάχη αναμένεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην διείσδυση των μορίων υγρασίας στο οξείδιο, όπως έχει αποδειχθεί και στην βιβλιογραφία.

Στην ενότητα αυτή το υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαρακτηρίστηκε ηλεκτρικά σε μια προσπάθεια να εκτιμηθεί ποιοτικά η ύπαρξη ασυνεχειών και δομικών ατελειών στο οξείδιο. Η ιδέα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν βασίζεται σε μια δομή πυκνωτή όπου τα νανοσωματίδια Pt επικαλυμμένα με το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βρίσκονται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και μετρώντας το διερχόμενο ρεύμα, εάν παρατηρούνταν μεγάλη τιμή ρεύματος, τότε αυτό θα υποδήλωνε ότι τα νανοσωματίδια που έρχονται σε επαφή με το «κάτω» ηλεκτρόδιο, είναι ακάλυπτα και επικοινωνούν με το «πάνω» ηλεκτρόδιο, έτσι ώστε να δημιουργούνται αγωγάμοι δρόμοι μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επομένως, αυτό θα σήμαινε ότι το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που διαχωρίζει τα νανοσωματίδια από το «πάνω» ηλεκτρόδιο, θα είχε ασυνέχειες. Σε μικρά πάχη το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ενδέχεται να μην είναι συνεχές, σε κάτι που συνηγορεί και ο προτεινόμενος μηχανισμός island-like ανάπτυξης του υμενίου σε επιφάνεια νανοσωματιδίων, ενώ η πυκνότητα και η τοπική τραχύτητα των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια μπορεί να επηρεάζει την ανάπτυξη του υμενίου και να απαιτούνται μεγαλύτερα πάχη για τον σχηματισμό ενός συνεχούς υμενίου.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων κατασκευάστηκαν δύο κατηγορίες δομών μετάλλου-μονωτή-μετάλλου (MIM, metal-insulator-metal). Στην πρώτη κατηγορία, πάνω σε επιφάνεια n-type Si υψηλής εμφύτευσης (n-type Si++) με ειδική αντίσταση  $10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$  Ω·cm («κάτω»

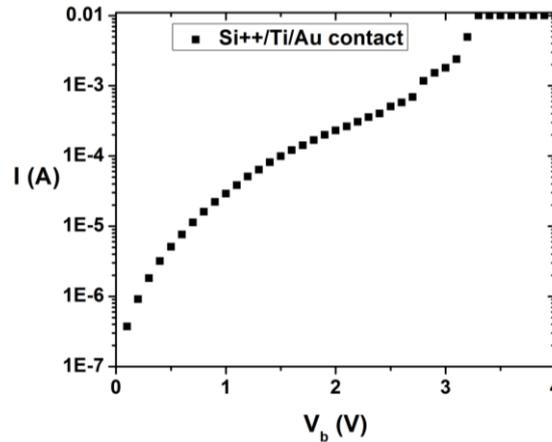
ηλεκτρόδιο), εναποτέθηκε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε διάφορα πάχη σε θερμοκρασίες 80 °C και 150 °C. Στην συνέχεια, κατασκευάστηκαν μέσω οπτικής λιθογραφίας και εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων τετράγωνα επαφές Au (5 nm Ti και 40 nm Au) τριών εμβαδών, 100x100  $\mu\text{m}^2$ , 200x200  $\mu\text{m}^2$  και 400x400  $\mu\text{m}^2$  («πάνω» ηλεκτρόδιο). Αυτά τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς για την συμπεριφορά του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  χωρίς την παρουσία των νανοσωματιδίων Pt (δομές  $\text{Si}^{++}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Au}$ ). Στην δεύτερη κατηγορία, πάνω σε επιφάνεια n-type Si υψηλής εμφύτευσης, εναποτέθηκε πρώτα υμένιο νανοσωματιδίων Pt, επιφανειακής κάλυψης περίπου 50% και στη συνέχεια έγινε η εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και των επαφών Au (δομές  $\text{Si}^{++}/\text{Pt nps}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Au}$ ). Μια περιοχή των δειγμάτων καλύπτονταν πριν την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και των μετάλλων του «πάνω» ηλεκτροδίου, ώστε μετά το σχηματισμό των δομών να υπάρχει μια περιοχή του πυριτίου εκτεθειμένη, ώστε να γίνεται ηλεκτρική επαφή με το «κάτω» ηλεκτρόδιο. Σε όλες τις δομές υπήρχε φυσικό οξείδιο του πυριτίου  $\text{SiO}_x$ , πάχους 1-2 nm όπως μετρήθηκε από το ελλειψόμετρο (βλ. Κεφάλαιο 3). Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση των δύο κατηγοριών των δομών.



**Σχήμα 5.1:** Σχηματική αναπαράσταση (a) της δομής μέταλλου-μονωτή-μέταλλου ως δείγμα αναφοράς για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και (b) της ίδιας δομής με ένα ενδιάμεσο στρώμα νανοσωματιδίων Pt κάτω από το υμένιο του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (c) Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου της γεωμετρίας των επαφών Ti/Au.

Στις δομές πυκνωτών εφαρμόστηκε θετική τάση στο ηλεκτρόδιο Au, μέσω του μετρητικού οργάνου Keithley 4200-SCS, ενώ το ηλεκτρόδιο του  $\text{Si}^{++}$  γειώθηκε στην γείωση του οργάνου. Εφαρμόστηκαν τιμές τάσης από 0 έως 10 V με βήμα 0.2 V, ενώ η τιμή ανοχής του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν 10 mA. Η ηλεκτρική επαφή επιτεύχθηκε μέσω ακίδων βολφραμίου πάνω σε probers. Η ηλεκτρική επαφή του  $\text{Si}^{++}$  με την γείωση, επιτυγχάνονταν ακουμπώντας την ακίδα πάνω στην λεία επιφάνεια του  $\text{Si}^{++}$ , η οποία συνήθως έξυνε το λεπτό φυσικό οξείδιο του πυριτίου που υπήρχε, ή το λεπτό στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που μπορεί να υπήρχε σε περιοχές που είχαν καλυφθεί πριν την εναπόθεση  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ούτως ή άλλως, ή εφαρμοζόμενη τιμή τάσης ήταν αρκετή, έτσι ώστε να «σπάσει» το λεπτό οξείδιο. Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα μόρια των πρόδρομων ενώσεων διεισδύουν σε σημεία τα οποία δεν είναι απολύτως καλυμμένα, και σχηματίζεται  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε ένα ποσοστό της

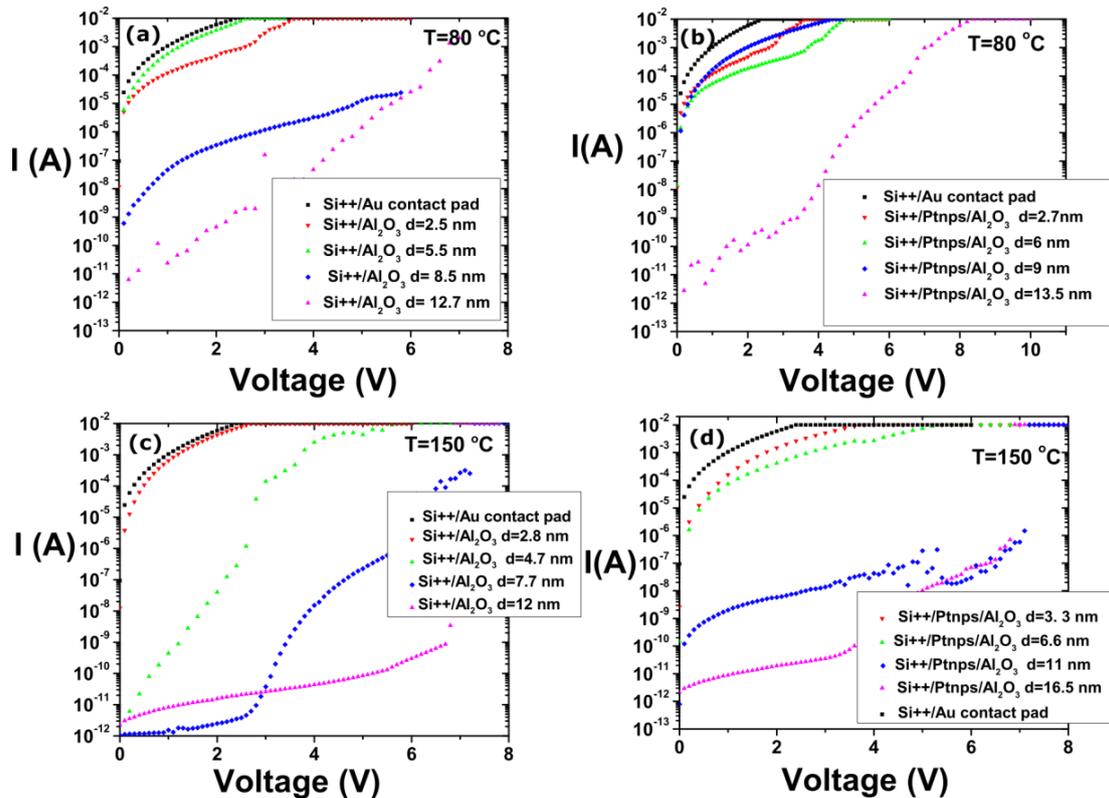
περιοχής που είχε αρχικά καλυφθεί. Η περιοχή αυτή μεριμνούσαμε να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε έπειτα να περισσεύσει ένα ποσοστό επιφάνειας στο οποίο δεν θα υπήρχε τελικά το οξείδιο. Μετρήθηκε αρχικά η καμπύλη I-V της επαφής Si<sup>++</sup> και Ti/Au και διαπιστώθηκε η καλή αγωγιμότητα. Η καμπύλη φαίνεται στο Σχήμα 5.2.



**Σχήμα 5.2:** Διάγραμμα της καμπύλης ρεύματος-τάσης (I-V) σε επαφή Si<sup>++</sup> και υμενίου Ti/Au.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V των δομών μετάλλου-μονωτή-μέταλλου για οξείδιο κατασκευασμένο στους 80 °C και 150 °C χωρίς και με το υμένιο νανοσωματιδίων Pt πάνω από το ηλεκτρόδιο Si<sup>++</sup>. Για κάθε πάχος Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετρήθηκαν δέκα επαφές εμβαδού 1.6 · 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> (400x400 μm<sup>2</sup>) σε κάθε δομή και ελήφθησαν υπόψη στην στατιστική του προσδιορισμού του ποσοστού επαφών που εμφάνιζαν υψηλές τιμές ρευμάτων διαρροής σε κάθε πάχος. Σε επαφές με μικρότερο εμβαδό τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια, ενώ το ρεύμα διαρροής μειώνονταν αναλογικά με το εμβαδό. Τα διαγράμματα (a) και (c) αφορούν τις δομές μόνο με το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 80 °C και 150 °C, ενώ τα διαγράμματα (b) και (d) αφορούν τις δομές με επιπλέον το υμένιο νανοσωματιδίων στις ίδιες θερμοκρασίες εναπόθεσης οξειδίου. Σε κάθε διάγραμμα συμπεριλαμβάνεται και η ενδεικτική καμπύλη I-V της επαφής Si<sup>++</sup>/Ti/Au, δηλαδή χωρίς την παρουσία του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των νανοσωματιδίων. Η συγκεκριμένη καμπύλη εδώ συμβολίζεται ως “Si<sup>++</sup>/Au contact pad”, αλλά εννοείται και η ύπαρξη του ενδιάμεσου στρώματος Ti (Σχήμα 5.3).

Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι για μικρά πάχη το ρεύμα διαρροής είναι πολύ υψηλό και το προφίλ του συναρτήσσει της εφαρμοζόμενης τάσης μοιάζει με αυτό της επαφής Si<sup>++</sup>/Ti/Au. Δηλαδή φαίνεται σαν μην παρεμβάλλεται το μονωτικό στρώμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ή μεταξύ των νανοσωματιδίων και του «πάνω» ηλεκτροδίου. Αυτή η συμπεριφορά εμφανίζεται στο διάγραμμα (a) μέχρι το πάχος 5.5 nm του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στο διάγραμμα (b) μέχρι το πάχος 9 nm, στο διάγραμμα (c) μέχρι τα 2.8 nm και στο διάγραμμα (d) μέχρι τα 6.6 nm. Η ύπαρξη μεγάλων ρευμάτων διαρροής υποδηλώνει την επαφή των δύο ηλεκτροδίων, επομένως το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν καλύπτει ομοιόμορφα τα νανοσωματίδια και αφήνει ακάλυπτα σημεία, μέσω των οποίων γίνεται η επαφή με το «πάνω» ηλεκτρόδιο.



**Σχήμα 5.3:** Διαγράμματα χαρακτηριστικών καμπυλών I-V δομών MIM μόνο με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους (a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  και (c)  $150\text{ }^\circ\text{C}$  και δομών με επιπλέον υμένιο νανοσωματιδίων Pt στους (b)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  και (d)  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Με την αύξηση του πάχους το ρεύμα διαρροής μειώνεται δραστικά σε όλες τις κατηγορίες δομών και στις δύο θερμοκρασίες εναπόθεσης, γεγονός αναμενόμενο λόγω της ύπαρξης συνεχούς υμενίου και την δυσκολία μεταφοράς του φορτίου διαμέσου του μονωτικού στρώματος. Στην περίπτωση της δομής με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με πάχος  $4.7\text{ nm}$  στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , παρότι το ρεύμα διαρροής στην συγκεκριμένη επαφή ξεκινάει από ρεύματα της τάξης των  $10^{11}\text{ A}$ , οι περισσότερες επαφές που μετρήθηκαν είχαν πολύ μεγάλα ρεύματα διαρροής. Γενικότερα με την αύξηση του πάχους παρατηρήθηκε ότι οι επαφές που ήταν βραχυκυκλωμένες μειώνονταν, ενώ στα αρχικά πάχη όλες οι επαφές που μετρήθηκαν φαινόταν βραχυκυκλωμένες.

Παρατηρείται ότι το ρεύμα διαρροής στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , σε σχέση με τους  $80\text{ }^\circ\text{C}$  είναι μικρότερο στα παχύτερα πάχη, και το πάχος κάτω από το οποίο όλες οι επαφές εμφανίζουν μικρότερο ρεύμα διαρροής είναι επίσης μικρότερο. Αυτό υποδηλώνει ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει καλύτερη διηλεκτρική ποιότητα ως οξείδιο και η συγκέντρωση των δομικών ατελειών (π.χ. τρύπες στην επιφάνεια) μειώνεται. Με βάση την εργασία των Sprahr et al.<sup>1</sup>, οι οποίοι προσδιόρισαν την πυκνότητα μορφολογικών ατελειών του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD πάνω σε ηλεκτρόδιο Al μέσω ηλεκτροχημικής μεθόδου, η πυκνότητα των ατελειών αυξάνεται ραγδαία για πάχος μικρότερο των  $5\text{ nm}$ . Ενδεχομένως η αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης να ενισχύει την ομοιομορφία της ανάπτυξης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας να καλύπτεται από το οξείδιο. Σημεία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων στα οποία δεν γίνεται προσρόφηση των πρόδρομων ενώσεων, ή ποσοστό επιφανειακών ομάδων που δεν αντιδρούν σε κάθε κύκλο, λόγω μειωμένης κινητικότητας, ενδέχεται να

δημιουργούν περισσότερες ασυνέχειες στο οξείδιο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες εναπόθεσης.

Ειδικότερα για τις δομές  $\text{Si}^{++}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Au}$ , στην θερμοκρασία εναπόθεσης  $80\text{ }^\circ\text{C}$  για πάχος τουλάχιστον  $8.5\text{ nm}$  το οξείδιο φαίνεται να καλύπτει επαρκώς το ηλεκτρόδιο, ενώ στην θερμοκρασία  $150\text{ }^\circ\text{C}$  αυτό το πάχος είναι τουλάχιστον  $5\text{ nm}$ . Στις δομές  $\text{Si}^{++}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Au}$ , στην θερμοκρασία  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , για τιμή πάχους τουλάχιστον  $13.5\text{ nm}$ , φαίνεται ότι το οξείδιο καλύπτει επαρκώς την επιφάνεια των νανοσωματιδίων, ενώ στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  αυτό το πάχος είναι τουλάχιστον  $11\text{ nm}$ . Συσχετίζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντίστασης σε μεταβαλλόμενη υγρασία της ενότητας 4.2 με τα υπάρχοντα αποτελέσματα, η ανεπαρκής κάλυψη των νανοσωματιδίων Pt θα μπορούσε να εξηγήσει την αποτυχία προστασίας από την υγρασία για λεπτά πάχη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Πράγματι παρατηρείται ότι στην περίπτωση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  των  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , μέχρι και το πάχος των  $9\text{ nm}$ , στις δομές φαίνεται ότι τα ηλεκτρόδια επικοινωνούν, ενώ από τις μετρήσεις σε μεταβαλλόμενη υγρασία προκύπτει ότι σε αυτό το πάχος δεν επιτυγχάνεται προστασία. Στο πάχος  $13.5\text{ nm}$  το ρεύμα διαρροής μειώνεται ραγδαία και φαίνεται ότι το οξείδιο είναι συνεχές, κάτι που αντιστοιχεί στην επαρκή προστασία από την υγρασία. Στην περίπτωση του υμενίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  των  $150\text{ }^\circ\text{C}$  το πάχος  $11\text{ nm}$  δεν συμφωνεί με το ελάχιστο κρίσιμο πάχος των περίπου  $6\text{ nm}$ , στο οποίο φαίνεται το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  να προστατεύει ενάντια στην υγρασία. Παρόλα αυτά οι ηλεκτρικές μετρήσεις των δομών μετάλλου-μονωτή-μέταλλου μπορούν να δώσουν μια ποιοτική εξήγηση της ύπαρξης δομικών ατελειών και τα αποτελέσματα τους γενικά συμφωνούν με τα αποτελέσματα προστασίας από την υγρασία. Η αύξηση του πάχους του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει ως αποτέλεσμα την κάλυψη των ασυνεχειών με τον σχηματισμό συνεχούς στρώματος και κατ'επέκταση την ύπαρξη λιγότερων δομικών ατελειών, γεγονός που επιφέρει την καλύτερη προστατευτική ικανότητα ενάντια στην υγρασία.

Σε παρόμοια αποτελέσματα όσο αφορά την δομική ποιότητα του οξειδίου με την αύξηση του πάχους του οδηγούνται και οι Groner et al. σε δύο εργασίες τους<sup>2,3</sup>. Σε μια εργασία τους<sup>2</sup> χαρακτήρισαν ηλεκτρικά, υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD ανεπτυγμένα σε διάφορα υποστρώματα (πυρίτιο και διάφορα μέταλλα) σε θερμοκρασία εναπόθεσης  $177\text{ }^\circ\text{C}$ . Για πάχη μικρότερα των  $4\text{ nm}$  παρατήρησαν σχετικά μεγάλα ρεύματα διαρροής που αποδίδονται σε διέλευση φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας μέσα από το λεπτό οξείδιο. Με την αύξηση του πάχους παρατήρησαν από τις καμπύλες I-V ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας αντιστοιχούσε στον μηχανισμό Fowler-Nordheim (FN). Επίσης παρατήρησαν ότι πέραν μιας ορισμένης τιμής ηλεκτρικού πεδίου, το οξείδιο ξεπερνούσε την μονωτική του φάση λόγω διηλεκτρικής κατάρρευσης (electric breakdown). Δεν παρατήρησαν κάποια όμως αλλαγή στις τιμές των ρευμάτων διαρροής με την μεταβολή της θερμοκρασίας εναπόθεσης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Με την αύξηση του πάχους διαπίστωσαν ότι μικρότερο ποσοστό των επαφών εμφάνιζαν κακή μονωτική συμπεριφορά ή βραχυκύκλωναν και ότι η κρίσιμη τιμή του πεδίου για ηλεκτρική διάσπαση αυξάνονταν. Αυτό το γεγονός συνηγορεί στην βελτίωση της ποιότητας του ως διηλεκτρικού υλικού<sup>3</sup>. Η τελευταία αυτή διαπίστωση ίσως σχετίζεται και με την αύξηση της πυκνότητας του οξειδίου, ή/και την μείωση του ποσοστού ατόμων υδρογόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης που παρατήρησαν στην εργασία τους.

### 5.1.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας στο υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Οι παρατηρήσεις ως προς τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου διαμέσου του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διαφέρουν στις μελέτες που συναντώνται στην βιβλιογραφία. Ως συνηθέστερος μηχανισμός προτείνεται ο μηχανισμός FN, αλλά και σπανιότερα ο μηχανισμός Poole-Frenkel (PF)<sup>4</sup>. Σύμφωνα με τον μηχανισμό FN, η πυκνότητα ρεύματος J συναρτήσκει του ηλεκτρικού πεδίου E δίνεται από την σχέση<sup>5</sup>:

$$J_{FN} = \frac{qE^2}{16\pi^2\hbar\Phi_B} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e(q\Phi_B)^{3/2}}}{3q\hbar E}\right) \quad (5.1)$$

Όπου  $\Phi_B$  το δυναμικό του φραγμού μεταξύ του οξειδίου και του ημιαγωγού ή μετάλλου και  $m_e$  η μάζα του ηλεκτρονίου.

Αντίστοιχα η εξίσωση που περιγράφει τον μηχανισμό Poole-Frenkel δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp\left(-\frac{q\Phi_T - \Delta E_{PF}}{kT}\right) \quad (5.2)$$

Όπου  $\mu$  η ευκινησία των ηλεκτρονίων,  $N_c$  η πυκνότητα καταστάσεων των δοτών,  $q\Phi_T$  η ενέργεια των παγίδων και  $\Delta E_{PF}$  η ποσότητα ενέργειας μείωσης του φραγμού λόγω των παγίδων που οφείλεται στο φαινόμενο PF. Η τελευταία δίνεται από την σχέση:

$$\Delta E_{PF} = \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_\infty}} \quad (5.3)$$

Όπου  $\epsilon_\infty$  η διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φαινόμενο PF συνίσταται στην θερμική εκπομπή φορέων από παγίδες που βρίσκονται κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του μονωτή. Οι φορείς, π.χ. τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν λόγω θερμικής ενέργειας, παρουσία ηλεκτρικού πεδίου στη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή.

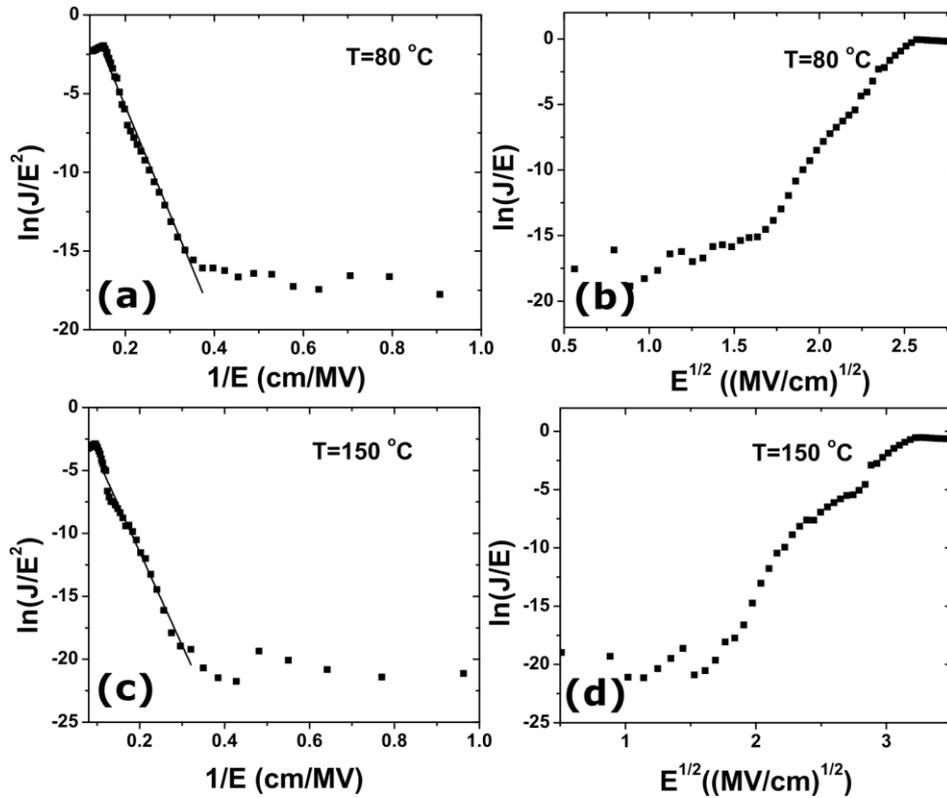
Λαμβάνοντας τον λογάριθμο των δύο μερών των εξισώσεων 5.1 και 5.2 και τροποποιώντας τις κατάλληλα καταλήγουμε στην μορφή των παρακάτω γραμμικών σχέσεων:

$$\ln\left(\frac{J_{FN}}{E^2}\right) = \ln A - \frac{B}{E} \quad (5.4)$$

$$\ln\left(\frac{J_{PF}}{E}\right) = \ln C - D + F\sqrt{E} \quad (5.5)$$

Όπου A, B, C, D, F κάποιες σταθερές.

Οι καμπύλες I-V του Σχήματος 5.3 μοιάζουν με τις χαρακτηριστικές καμπύλες του μηχανισμού FN. Στο Σχήμα 5.4 παρατίθενται τα διαγράμματα  $\ln(J/E^2)$  συναρτήσκει του  $1/E$  και  $\ln(J/E)$  συναρτήσκει του  $E^{1/2}$  για τις δομές Si<sup>++</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti/Au. Η πυκνότητα του ρεύματος J υπολογίστηκε για εμβαδό  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ .



**Σχήμα 5.4:** Διαγράμματα  $\ln(J/E^2)$ - $1/E$  των δομών Si<sup>++</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti/Au για (a) θερμοκρασία εναπόθεσης 80 °C, πάχος 13.5 nm και (c) θερμοκρασία εναπόθεσης 150 °C, πάχος 7.7 nm

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα του Σχήματος 5.4 η μορφή των καμπυλών  $\ln(J/E^2)$ - $1/E$  πλησιάζει στην γραμμική εξάρτηση που εκφράζεται από την σχέση (5.4). Σύμφωνα με μελέτες σε δομές MIM με οξείδιο το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD, ο επικρατέστερος μηχανισμός που παρατηρείται είναι ο FN<sup>2, 5, 6, 7</sup>. Ωστόσο, στην εργασία τους οι Hiraiwa et al.<sup>4</sup> προτείνουν ότι ο μηχανισμός FN δεν είναι πάντα κυρίαρχος στο υμένιο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ειδικότερα στις δομές ημιαγωγού-μονωτή-μετάλλου (MOS), ο υπάρχων μηχανισμός μπορεί να εξηγηθεί μέσω του μοντέλου της «ελεγχόμενης από χωρικό φορτίο» εκπομπής πεδίου (space-charge-controlled field emission, SCC FE). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ύπαρξη φορτίου στην διεπιφάνεια του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με το SiO<sub>x</sub> και στην περιοχή μέσα στο οξείδιο κοντά στο ηλεκτρόδιο πύλης, ενισχύει το ρεύμα διαρροής σε σχέση με τον ιδανικό πυκνωτή.

## 5.2 Προσδιορισμός πυκνότητας φορτίου και διηλεκτρικής σταθεράς του υμενίου Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD

### 5.2.1 Υπολογισμός πυκνότητας φορτίου του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε δομή MOS

Μια πιθανή αιτία μεταβολής της αντίστασης που παρατηρείται στους αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένους σε νανοσωματίδια μετά την εναπόθεση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θα μπορούσε να είναι το φορτίο (fixed charge) που σχηματίζεται στο εσωτερικό του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την κατασκευή του. Δηλαδή, η παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου λόγω μια πιθανής κατανομής φορτίου στο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θα μπορούσε να περιορίζει το ρεύμα που διαρρέει το υμένιο των νανοσωματιδίων Pt μεταξύ των δακτύλων του αισθητήρα. Μια μέθοδος προσδιορισμού της πυκνότητας φορτίου είναι μέσω του υπολογισμού της μετατόπισης της τάσης επίπεδων ζωνών V<sub>FB</sub> (flat band voltage), που δείχνει πόσο μετατοπισμένη είναι η καμπύλη C-V μιας δομής μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού (MOS) από την ιδανική καμπύλη χωρίς παρουσία φορτίου στο οξείδιο. Η V<sub>FB</sub> αντιπροσωπεύει την διαφορά μεταξύ του έργου εξαγωγής του μετάλλου και του ημιαγωγού στην περίπτωση του πυκνωτή χωρίς φορτίο στο οξείδιο και είναι η τάση που απαιτείται να εφαρμοστεί για την ευθυγράμμιση των ενεργειακών ζωνών. Στην περίπτωση που υπάρχει φορτίο Q<sub>f</sub> με πυκνότητα N<sub>f</sub> η V<sub>FB</sub> δίνεται από την σχέση:

$$V_{FB} = \Phi_M - \Phi_S - \frac{qN_f}{C_{ox}} \quad (5.7)$$

Όπου Φ<sub>M</sub> και Φ<sub>S</sub> τα έργα εξαγωγής του μετάλλου και του ημιαγωγού αντίστοιχα και C<sub>ox</sub> η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του οξειδίου. Για να υπολογίσουμε την μετατόπιση της V<sub>FB</sub> χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο προσδιορισμού της μέσω του θεωρητικού υπολογισμού της χωρητικότητας στην κατάσταση επίπεδων ζωνών (flat band capacitance, C<sub>FB</sub>). Η τελευταία δίνεται από την σχέση:

$$C_{FB} = \frac{C_{FBS}C_{ox}}{C_{FBS}+C_{ox}} \quad (5.8)$$

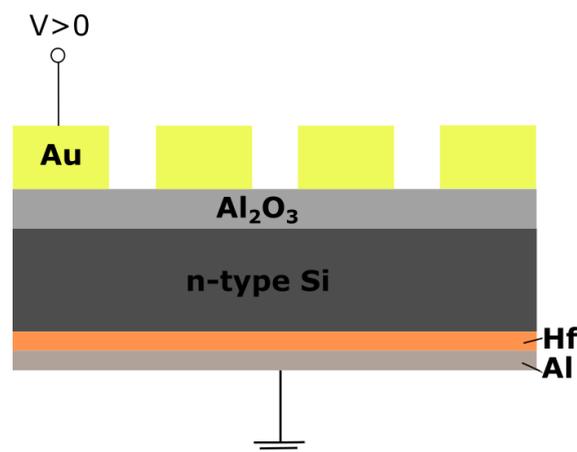
Όπου C<sub>FBS</sub> η χωρητικότητα του πυριτίου στην ιδανική περίπτωση όπου η κάμψη των ζωνών του ημιαγωγού είναι 0. Ισχύει επίσης:

$$C_{FBS} = \frac{\epsilon_{Si}\epsilon_0}{\lambda_D} \quad (5.9)$$

Όπου  $\epsilon_{Si}$  η διηλεκτρική σταθερά του πυριτίου και  $\lambda_D$  το μήκος Debye που δίδεται από την σχέση:

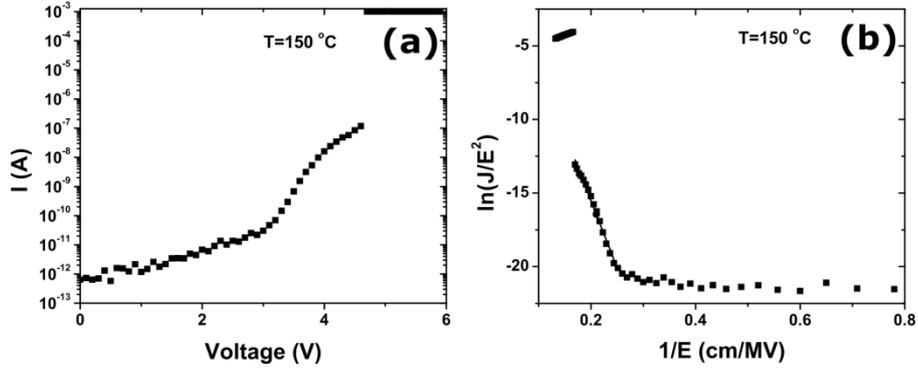
$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{Si}\epsilon_0 kT(eV)}{qN_D}} \quad (5.10)$$

Όπου  $N_D$  η πυκνότητα δοτών του ημιαγωγού στην περίπτωση του n-type ημιαγωγού. Στην ιδανική καμπύλη της δομής MOS η  $C_{FB}$  αντιστοιχεί σε τάση πύλης 0V. Βρίσκοντας ποια τιμή τάσης από το διάγραμμα C-V του πυκνωτή αντιστοιχεί στην  $C_{FB}$ , υπολογίζουμε την μετατόπιση  $V_{FB}$ , ως την απόσταση από το 0. Για την υλοποίηση της παραπάνω ανάλυσης κατασκευάστηκαν δομές MOS με οξείδιο το  $Al_2O_3$  με πάχος 7.8 nm στους 150 °C. Η ανάπτυξη του οξειδίου έγινε πάνω σε n-type Si, ειδικής αντίστασης 1-5  $\Omega \cdot cm$ , το οποίο πριν την εναπόθεση εμβαπτίστηκε σε διάλυμα HF 2% για την απομάκρυνση του φυσικού οξειδίου από την επιφάνεια του. Μετά την εναπόθεση του  $Al_2O_3$  κατασκευάστηκαν τετράγωνες επαφές Au με ενδιάμεσο στρώμα Ti ως το ηλεκτρόδιο πύλης, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 5.1. Στο πίσω μέρος του Si εναποτέθηκε μέσω RF ιοντοβολής, υμένιο Hf πάχους 30 nm και Al πάχους 40 nm για την αποφυγή οξείδωσης του Hf. Το Hf επιλέχθηκε ως μέταλλο επαφής, καθώς επιτυγχάνει ωμική επαφή με το n-type Si λόγω των κοντινών τιμών έργων εξαγωγής τους. Η σχηματική αναπαράσταση της δομής δίνεται στο Σχήμα 5.5.



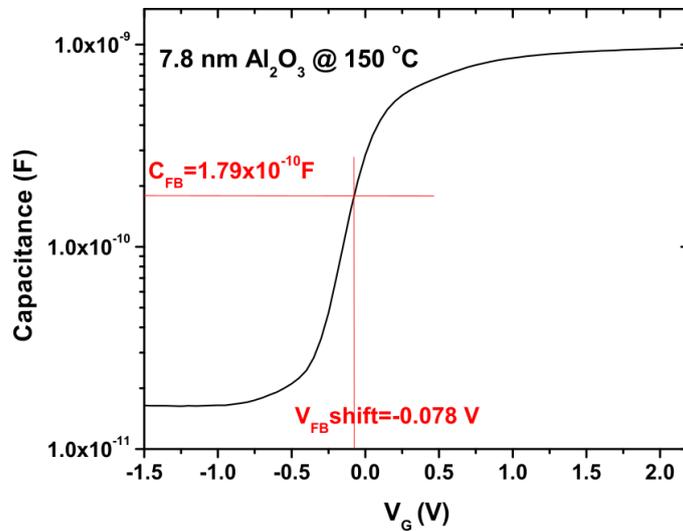
**Σχήμα 5.5:** Σχηματική αναπαράσταση της δομής MOS με οξείδιο το  $Al_2O_3$ , πάχους 7.8 nm στους 150 °C.

Αρχικά έγινε καταγραφή της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V στο εύρος τάσεων 0 έως 7 V, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 5.1. Η καμπύλη ήταν η αναμενόμενη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.6, όμως η τάση κατάρρευσης είναι μικρότερη σε σχέση με τις δομές MIM για το ίδιο περίπου πάχος.



**Σχήμα 5.6:** (a) Καμπύλη I-V της δομής MOS (b) Καμπύλη  $\ln(J/E^2)-I/E$  της δομής MOS για  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , με πάχος 7.8 nm στους 150 °C.

Η καταγραφή των χαρακτηριστικών καμπύλων C-V έγινε μέσω του μετρητικού οργάνου 4284 Precision LCR Meter της Agilent. Το επιμεταλλωμένο υπόστρωμα Si γειώθηκε στην βάση του θαλάμου ηλεκτρικών μετρήσεων, ενώ το ηλεκτρόδιο Au, σαρώθηκε σε ένα εύρος τάσεων από -1.5 έως 2.5V σε συχνότητα 1 MHz. Μια ενδεικτική καμπύλη C-V που καταγράφηκε είναι η παρακάτω.



**Σχήμα 5.7:** Χαρακτηριστική καμπύλη C-V της δομής MOS με οξειδίο το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , πάχους 7.8 nm στους 150 °C.

Θεωρώντας ότι στην αγωγιμότητα του δισκιδίου n-type Si αντιστοιχεί μια πυκνότητα δοτών  $N_D=3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  από την σχέση (5.10) το μήκος Debye προκύπτει  $\lambda_D=4.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ , οπότε η σχέση (5.9) δίνει  $C_{FBS}=1.71 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$ . Η χωρητικότητα του οξειδίου υπολογίζεται στην περιοχή συσσώρευσης, οπότε θα είναι  $C_{ox}=5.98 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$  για εμβαδό επαφής  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Μέσω της σχέσης (5.8) προκύπτει  $C_{FB}=1.79 \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}^2$ . Στην καμπύλη C-V του Σχήματος 5.7 η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε τιμή τάσης -0.078V. Επομένως η μετατόπιση  $V_{FB}$  θα είναι -78 mV. Μέσω της σχέσης (5.7) μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα φορτίου ως εξής:

$$N_f = \frac{(\Phi_{MS} - V_{FB})C_{ox}}{q} = \frac{(4.33\text{V} - 4.05\text{V} - 0.24\text{V} + 0.078\text{V}) \cdot 5.98 \cdot 10^{-7} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}}{1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_f = 2.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

Όπου η διαφορά έργων εξαγωγής  $\Phi_{MS}$  υπολογίστηκε από το έργο εξαγωγής του τιτανίου  $\Phi_M=4.33 \text{ eV}$ , την ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity) του n-type πυριτίου  $\chi=4.05 \text{ eV}$  και την στάθμη Fermi  $E_{Fn}=0.24 \text{ eV}$ . Το φορτίο προκύπτει θετικό, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη θετικών φορτίων στο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ή στην διεπιφάνεια του  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ . Γενικότερα οι τιμές της  $V_{FB}$  που βρέθηκαν από τις καμπύλες C-V και άλλων επαφών, βρίσκονταν στο εύρος περίπου 80-160 mV, οπότε η πυκνότητα φορτίου προέκυπτε της τάξης του  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, στις περισσότερες μελέτες το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφανίζει αρνητικό φορτίο με πυκνότητα μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίστηκε εδώ. Στην εργασία των Gonzalez et al.<sup>8</sup>, η πυκνότητα φορτίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους  $\sim 10 \text{ nm}$  στους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  υπολογίστηκε  $-2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , στην εργασία των Dingemans et al.<sup>9</sup> για  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους  $30 \text{ nm}$  στους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  υπολογίστηκε  $\sim -10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , ενώ στην εργασία των Henkel et al.<sup>10</sup> για  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους  $10 \text{ nm}$  στους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  υπολογίστηκε  $-2.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Στην ίδια εργασία, το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ίδιου πάχους και θερμοκρασίας εναπόθεσης κατασκευασμένο με PEALD παρουσίασε πυκνότητα  $-4.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ . Η προέλευση του αρνητικού φορτίου στο εσωτερικό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σύμφωνα με τους Dingemans et al.<sup>9</sup>, ενδέχεται να οφείλεται στις ατέλειες σε θέσεις παρεμβολής (interstitials) ατόμων Al και O. Από την άλλη οι κενές θέσεις οξυγόνου (vacancies) συνεισφέρουν στην μεταφορά και παγίδευση φορτίου.

Αντίθετα, σε κάποιες μελέτες έχει παρατηρηθεί θετικό φορτίο στο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στην εργασία τους οι Rafi et al.<sup>11</sup> υπολόγισαν την μετατόπιση της  $V_{FB}$  σε χαρακτηριστικές καμπύλες C-V του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε θερμοκρασίες εναπόθεσης  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , για διάφορα πάχη του οξειδίου. Στους  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , με την αύξηση του πάχους από τα  $2 \text{ nm}$  στα  $14.5 \text{ nm}$  παρατήρησαν μεγαλύτερη αρνητική μετατόπιση του  $V_{FB}$  έως περίπου  $-0.5 \text{ V}$ , γεγονός που υποδηλώνει την αύξηση του θετικού φορτίου με την αύξηση του πάχους. Ενδεικτικά στα  $8 \text{ nm}$  υπολόγισαν  $V_{FB}$  κάτω από  $-0.1 \text{ V}$  κάτι που είναι κοντά στα δικά μας αποτελέσματα, ενώ για πάχη  $\sim 10 \text{ nm}$  και  $14.5 \text{ nm}$  η  $V_{FB}$  αυξήθηκε περίπου στα  $-0.4 \text{ V}$  και  $-0.5 \text{ V}$  αντίστοιχα. Στους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της μετατόπισης  $V_{FB}$  από το πάχος, αλλά εδώ αυτή ήταν θετική και ιδιαίτερα αυξημένη γύρω στα  $0.5 \text{ V}$  και  $1 \text{ V}$  αντίστοιχα. Την σταθερότητα της  $V_{FB}$  στις υψηλότερες θερμοκρασίες εναπόθεσης οι συγγραφείς την αποδίδουν στην πιο ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου μέσα στον όγκο του οξειδίου. Οι Batra et al.<sup>12</sup> αναφέρουν πυκνότητα θετικού φορτίου  $5.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  και  $2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  σε θερμοκρασία  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Οι Hirawa et al.<sup>4</sup> επίσης υπολόγισαν την πυκνότητα θετικού φορτίου σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  της τάξης του  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , αποδίδοντας την σε φορτία που συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  και  $\text{SiO}/\text{Si}$  και κοντά στην διεπιφάνεια του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με το μέταλλο της πύλης. Εδώ σημειώνεται ότι οι δομές MOS που κατασκευάστηκαν στην εργασίας τους για τον χαρακτηρισμό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είχαν ένα στρώμα  $\text{SiO}_2$ , πάχους  $1.2 \text{ nm}$ , μεταξύ του p-type υποστρώματος και του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και η θερμοκρασία εναπόθεσης ήταν  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , ιδιαίτερα υψηλή σε σχέση με αυτές που συναντώνται στην βιβλιογραφία.

Η ύπαρξη θετικού φορτίου στο υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , το οποίο χρησιμοποιείται στην προστασία των αισθητήρων παραμόρφωσης θα μπορούσε ενδεχομένως να αποτελεί μια αιτία για την μεταβολή στην μεταφορά φορτίου στον αισθητήρα μετά την εναπόθεση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Παρόλα

αυτά οι μεταβολές της αντίστασης που παρατηρούνται στους αισθητήρες νανοσωματιδίων είναι πολύ μεγάλες, της τάξης του 100%, και στην περίπτωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης 150 °C, είχαν αρνητικό πρόσημο που υποδηλώνει διευκόλυνση στην διέλευση του φορτίου. Η ύπαρξη θετικού φορτίου στον όγκο του οξειδίου ή κοντά στην διεπιφάνεια με τα νανοσωματίδια, μάλλον θα δημιουργούσε ένα ηλεκτρικό πεδίο εκτροπής των ηλεκτρονίων στο επίπεδο, προκαλώντας αύξηση της αντίστασης του υμενίου, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στους περισσότερους αισθητήρες στους 150 °C. Στους 80 °C, η αντίσταση αυξάνεται, αλλά μια τέτοια μεταβολή θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω εάν οφείλεται στο θετικό φορτίο του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μια δομή αντίστοιχη του τρανζίστορ νανοσωματιδίων.<sup>13, 14</sup> Κατασκευάζοντας ένα τρανζίστορ FET νανοσωματιδίων Pt με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως οξειδίο πύλης, θα μπορούσε να διερευνηθεί κατά πόσο η πυκνότητα φορτίου επιδρά στην μεταφορά φορτίου μεταξύ των νανοσωματιδίων. Ειδικότερα, με την αλλαγή της τάσης πύλης σε τιμές κοντά στην V<sub>FB</sub> που υπολογίστηκε παραπάνω, θα παρατηρούνταν εάν οι μεταβολές στην αντίσταση του υμενίου Pt είναι συγκρίσιμες με τις μεταβολές της αντίστασης των αισθητήρων μετά την εναπόθεση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

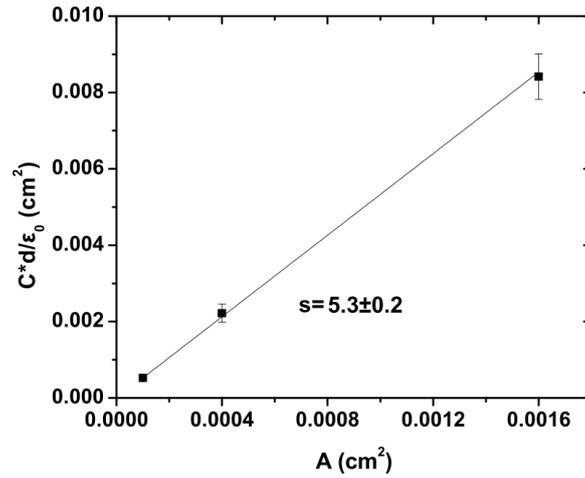
### 5.2.2 Προσδιορισμός της διηλεκτρικής σταθεράς του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στις δομές MOS που κατασκευάστηκαν καταγράφηκαν οι καμπύλες C-V από επαφές με τρία εμβαδά 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>, 4·10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> και 1.6·10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>, ώστε να υπολογιστεί η χωρητικότητα συσσώρευσης του οξειδίου C<sub>ox</sub>. Εάν θεωρήσουμε ότι δεν υπάρχει ενδιάμεσο στρώμα SiO<sub>x</sub> μεταξύ του υποστρώματος n-type Si και του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η σχέση που δίνει την χωρητικότητα της δομής MOS είναι η παρακάτω:

$$C_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_{ox} \frac{A}{d} \quad (5.11)$$

Όπου  $\epsilon_{ox}$  η διηλεκτρική σταθερά του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d το πάχος του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και A το εμβαδό του ηλεκτροδίου πύλης (της κάθε επαφής δηλαδή). Υπολογίζοντας την ποσότητα C<sub>ox</sub>d/ε<sub>0</sub> συναρτήσει του εμβαδού A για τις τρεις τιμές εμβαδών, από την αντίστοιχη ευθεία καμπύλη (Σχήμα 5.8) υπολογίσαμε την κλίση της που ισούται με την διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_{ox}$  όπως υποδεικνύει η μετατροπή της σχέσης (5.11):

$$\frac{C_{ox}d}{\epsilon_0} = \epsilon_{ox}A \quad (5.12)$$



**Σχήμα 5.8:** Προσδιορισμός της διηλεκτρικής σταθεράς του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  από την κλίση του  $C_{ox}d/\epsilon_0$  συναρτήσεως του  $A$ .

Προκύπτει ότι η κλίση  $s$  είναι 5.3, οπότε  $\epsilon_{ox}=5.3\pm 0.2$ . Στη συνέχεια θεωρούμε ότι υπάρχει ένα ενδιάμεσο στρώμα  $\text{SiO}_x$ , το οποίο είτε προέκυψε μετά τον καθαρισμό του Si με το διάλυμα HF, στο μικρό διάστημα που μεσολάβησε έως του το δείγμα εισαχθεί στον θάλαμο εναπόθεσης ALD, είτε λόγω οξειδωσης του υποστρώματος κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η ύπαρξη του  $\text{SiO}_x$  θα συνεισφέρει στην συνολική χωρητικότητα της δομής, με μια τιμή χωρητικότητας σε σειρά με την χωρητικότητα του οξειδίου. Επομένως η σχέση (5.11) τροποποιείται ως εξής:

$$C_{ox} = \epsilon_0 \frac{A}{d \left( \frac{1}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{\text{SiO}_x}}{d} \frac{1}{\epsilon_{\text{SiO}_x}} \right)} \Rightarrow \frac{C_{ox}d}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_{ox}}{1 + \beta \epsilon_{ox}} \cdot A \quad (5.13)$$

Όπου  $\beta = \frac{d_{\text{SiO}_x}}{d \cdot \epsilon_{\text{SiO}_x}}$ . Θεωρώντας  $d_{\text{SiO}_x}=1$  nm και  $\epsilon_{\text{SiO}_x}=3.9$  θα είναι  $\beta=0.033$  οπότε μέσω της σχέσης 5.13:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{ox}}{1 + \beta \epsilon_{ox}} = s &\Rightarrow \epsilon_{ox} = (1 + 0.033 \epsilon_{ox}) \cdot 5.3 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \epsilon_{ox} = 6.4 \pm 0.4 \end{aligned}$$

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη διεπιφανειακό  $\text{SiO}_x$  πάχους 1 nm, η διηλεκτρική σταθερά προκύπτει  $\epsilon_{ox}=6.4\pm 0.4$ . Το bulk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχει συνήθως  $\epsilon_{ox}=9$ . Στη βιβλιογραφία, οι μελέτες που αναφέρουν αποτελέσματα για την διηλεκτρική σταθερά  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD, παρουσιάζουν τιμές 7-8. Στις περισσότερες των περιπτώσεων αφορούν παχιά υμένα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (πάχη >60 nm) σε θερμοκρασίες εναπόθεσης >200 °C. Οι διαφορές οφείλονται στην διαφορετική δομή του bulk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (κρυσταλλικό) σε σχέση με το οξείδιο που κατασκευάζεται με ALD (άμορφο) και στην μικρότερη πυκνότητα που εμφανίζουν τα υμένα ALD σε σχέση με την πυκνότητα του συμπαγούς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι παρακάτω μελέτες αφορούν εργασίες με μικρότερα πάχη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι Henkel et al.<sup>10</sup> αναφέρουν την τιμή 6.2 για  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , πάχους 10 nm στους 200 °C θεωρώντας την ύπαρξη ενδιάμεσου στρώματος  $\text{SiO}_x$ , ενώ οι Groner et al.<sup>2</sup> αναφέρουν την τιμή 5.9 για  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 12 nm και 7.6 για πάχος >60 nm στους 177 °C, χωρίς να λάβουν υπόψη τους διεπιφανειακό οξείδιο. Επιπρόσθετα, οι τελευταίοι παρατήρησαν ότι με την αύξηση του

πάχους η διηλεκτρική σταθερά αυξάνεται και συγκεκριμένα μέχρι να φτάσει στην σταθερή τιμή των 7.6. Η εξάρτηση του  $\epsilon_{ox}$  από το πάχος, σύμφωνα με την τελευταία εργασία, οφείλεται στην ύπαρξη ενδιάμεσου στρώματος  $SiO_x$ , του οποίου η διηλεκτρική σταθερά συνεισφέρει σε μικρά πάχη. Σε μετέπειτα εργασία τους οι Groner et al.<sup>3</sup> για  $Al_2O_3$  πάχος 33 nm στους 177 °C υπολογίζουν μια τιμή διηλεκτρικής σταθεράς 7.5. Οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς που υπολογίστηκαν εδώ χωρίς και με την παρουσία  $SiO_x$ , συμφωνούν με τις τιμές στην βιβλιογραφία.

### 5.3 Παρατηρήσεις

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η επαρκής κάλυψη των αισθητήρων από το υμένιο  $Al_2O_3$ , το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως οξειδίο πύλης σε δομές πυκνωτών. Έγινε έτσι μια προσπάθεια να συσχετιστεί η δυνατότητα προστασίας του υμενίου ενάντια στην υγρασία σε διάφορα πάχη με την διηλεκτρική ποιότητα του οξειδίου. Η μείωση του ρεύματος διαρροής στους πυκνωτές για πάχη μεγαλύτερα των 13.5 nm σε θερμοκρασία εναπόθεσης 80 °C και των 11 nm στους 150 °C, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα για προστασία από την υγρασία, καθώς αποτελεί επιβεβαίωση της επίτευξης επαρκούς κάλυψης των νανοσωματιδίων σε αυτά τα πάχη. Η ανεπαρκής κάλυψη των νανοσωματιδίων σε μικρότερα πάχη, οφείλεται έως ένα βαθμό στην έντονη τοπική ανομοιομορφία του υμενίου των νανοσωματιδίων. Επιπρόσθετα ο υπολογισμός της διηλεκτρικής σταθεράς του οξειδίου συμφωνεί με κάποιες τιμές στην βιβλιογραφία. Τέλος η εύρεση πυκνότητας θετικού φορτίου στο οξειδίο χρήζει περαιτέρω μελέτης όσον αφορά την επίδραση της στην μεταβολή της αντίστασης των νανοσωματιδίων μετά την εναπόθεση ALD.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) H. Spahr, T. Bülow, C. Nowak, F. Hirschberg, J. Reinker, S. Hamwi, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, Impact of morphological defects on the electrical breakdown of ultra thin atomic layer deposition processed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, *Thin Solid Films*, 534, 172-176, 2013
- 2) M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette, S. M. George, Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates, *Thin Solid Films*, 413, 186–197, 2002
- 3) M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George, Low-temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition, *Chemistry of Materials*, **16**, 639-645, 2004
- 4) A. Hiraiwa, D. Matsumura, H. Kawarada, Space-charge-controlled field emission model of current conduction through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Journal of Applied Physics*, 119, 064505, 2016
- 5) T.-H. Chiang, J. F. Wager, Electronic conduction mechanisms in insulators, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65, 223-230, 2018
- 6) R. Rafael, E. Puyoo, C. Malhaire, Piezo-tunnel effect in Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al junctions elaborated by atomic layer deposition, *Journal of Applied Physics*, 122, 184501, 2017
- 7) D. Thomas, E. Puyoo, M. Le Berre, L. Militaru, S. Koneti, A. Malchère, T. Epicier, L. Roiban, D. Albertini, A. Sabac, F. Calmon, Investigation of the in-plane and out-of-plane electrical properties of metallic nanoparticles in dielectric matrix thin films elaborated by atomic layer deposition, *Nanotechnology*, 28, 455602, 2017
- 8) M. B.González, Joan Marc Rafi´, O. Beldarrain, M. Zabala, F. Campabadal, Charge trapping analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by atomic layer deposition using H<sub>2</sub>O or O<sub>3</sub> as oxidant, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 31, 01A101, 2013
- 9) G. Dingemans, M.W. M. Kessels, Status and prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 30, 040802, 2012
- 10) K. Henkel, H. Gargouri, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer Capacitance and conductance versus voltage characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers prepared by plasma enhanced atomic layer deposition at 25 °C ≤ T ≤ 200 °C, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 32, 01A107, 2014
- 11) J. M. Rafi´, M. Zabala, O. Beldarrain, F. Campabadal, Deposition temperature and thermal annealing effects on the electrical characteristics of atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on silicon, *Journal of The Electrochemical Society*, 158, G108-G114, 2011
- 12) N. Batra, J. Gope, Vandana, J. Panigrahi, R. Singh P. K. Singh, Influence of deposition temperature of thermal ALD deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on silicon surface passivation, *AIP Advances*, 5, 067113, 2015
- 13) K. Likharev, Single-electron devices and their applications, *Proceedings of the IEEE*, 87, 4, 1999
- 14) Y. Cai, J. Michels, J. Bachmann, C. Klinke, Metal nanoparticle transistor, *Journal of Applied Physics*, 114, 034311, 2013

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΡΟΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

#### 6.1 Αισθητήρες ροής

##### 6.1.1 Εμπορικοί αισθητήρες ροής

Μια άλλη κατηγορία αισθητήρων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην τεχνολογία είναι οι αισθητήρες που μετρούν την ροή κάποιου ρευστού. Συνήθως η μέτρηση του ρυθμού ροής γίνεται μέσω της μέτρησης της ταχύτητας του ρευστού σε έναν γνωστής διατομής αγωγό. Η ροή ορίζεται ως ρυθμός μεταβολής μάζας  $Q_m = dm/dt$  του ρευστού ή ρυθμός μεταβολής όγκου  $Q_v = dV/dt$ . Συνηθέστερα η ροή εννοείται ως ροή μάζας. Θα ισχύει επομένως:

$$Q_m = \frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} \Rightarrow Q_m = \rho Au \quad (6.1)$$

Όπου  $\rho$  η πυκνότητα,  $u$  η ταχύτητα του ρευστού και  $A$  το εμβαδό διατομής του αγωγού διέλευσης του ρευστού.

Οι κυριότερες κατηγορίες αισθητήρων ροής είναι οι εξής:

- i. Μέτρησης διαφορικής πίεσης (differential pressure)
- ii. Ροή θετικής μετατόπισης (positive displacement)
- iii. Μαγνητικοί
- iv. Υπερηχητικοί
- v. Αισθητήρες που βασίζονται στην δημιουργία δινών (vortex shedding)
- vi. Θερμικοί

Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά κάποιες από αυτές τις κατηγορίες. Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων διαφορικής πίεσης βασίζεται στην μέτρηση μιας διαφοράς πίεσης. Αυτή η διαφορά πίεσης ενισχύεται τεχνητά μέσω της αλλαγής της κινητικής ενέργειας του ρευστού που προκαλεί ένα πρωτεύον στοιχείο και η διάφορα της πίεσης μετράται από ένα δευτερεύον στοιχείο. Η μεταβολή της πίεσης είναι ανάλογη της ρίζας της ροής μάζας. Για την μέτρηση ροής του νερού οι συσκευές αυτές μετρούν συνήθως είτε ταχύτητα πίεσης, είτε την πτώση πίεσης κατά μήκος ενός εμποδίου στην πορεία του υγρού. Ένα παράδειγμα είναι ο σωλήνας Venturi, ο οποίος αποτελείται από έναν αγωγό, του οποίου η διατομή του στενεύει σε κάποιο σημείο δημιουργώντας μεγάλη διαφορά πίεσης. Οι διατάξεις Venturi χρησιμοποιούνται σε μεγάλης διατομής αγωγούς. Μια άλλη πιο συχνά

χρησιμοποιούμενη διάταξη αποτελείται από ένα στέλεχος με οπή στο κέντρο της διατομής του αγωγού (concentric orifice plate) που περιορίζει το ρευστό και δημιουργεί την επιθυμητή διαφορά πίεσης.

Οι αισθητήρες υπερήχων βασίζονται στην αλλαγή συχνότητας ενός υπερηχητικού παλμού λόγω της διέλευσης ενός ρευστού (φαινόμενου Doppler). Ο παλμός συγκεκριμένης συχνότητας ταξιδεύει στο υγρό και ο σκεδαζόμενος παλμός λόγω της κίνησης του υγρού εμφανίζει μετατόπιση συχνότητας, η οποία είναι ανάλογη της ταχύτητας του υγρού. Αντίστοιχα στους οπτικούς αισθητήρες, μετράται η μετατόπιση στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης από το υγρό μονοχρωματικής δέσμης laser που διαδίδεται κάθετα στον άξονα του αγωγού. Τέλος οι θερμικοί αισθητήρες μετρούν την μεταφορά θερμότητας που λαμβάνει χώρα κατά την διέλευση ενός υγρού, όταν αυτό θερμαίνεται τοπικά. Σε δύο σημεία του αγωγού γίνεται μέτρηση της θερμοκρασίας  $\Delta T$ . Η ροή μπορεί τότε να υπολογιστεί από την σχέση:

$$Q_m = \frac{R_H}{c_l} \Delta T \quad (6.2)$$

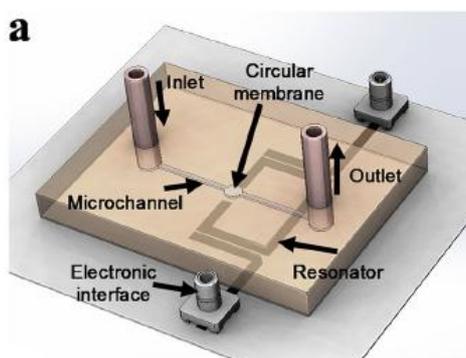
Όπου  $c_l$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του ρευστού και  $R_H$  ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας. Γενικότερα η σχέση μεταξύ της διαφοράς θερμοκρασίας και της ροής είναι πιο πολύπλοκη, οπότε για κάθε διαφορετικό υγρό απαιτείται η πειραματική εύρεση της πραγματικής σχέσης μεταξύ τους.

### 6.1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση στους αισθητήρες ροής με εφαρμογές σε μικροροϊκά κανάλια

Τα τελευταία χρόνια έχει τραβήξει έντονα το επιστημονικό ενδιαφέρον η ενσωμάτωση όλο και περισσότερων διατάξεων ανίχνευσης, ανάλυσης και επεξεργασίας σε μικρότερο χώρο, π.χ. σε ένα κύκλωμα, για την υλοποίηση αυτού που αποκαλείται «Εργαστήριο σε Ψηφίδα» (Lab on a Chip, LoC). Οι διατάξεις αυτές επιχειρούν, εκτός των άλλων, να συγκεντρώσουν την συλλογή, ανάλυση και επεξεργασία βιολογικών υγρών για την έγκαιρη διάγνωση κάποιας ασθένειας ή την μικροβιολογική ανάλυση σε μια επιφάνεια. Με αυτό τον τρόπο θα επιτυγχάνεται η σμίκρυνση των διαγνωστικών εργαλείων και η μείωση του κόστους και του χρόνου της ανάλυσης/διάγνωσης. Τέτοιες διατάξεις ενσωματώνουν κανάλια διατομής της τάξης των  $\mu\text{m}$ , για την μεταφορά πολύ μικρών ποσοτήτων ρευστών. Τα κανάλια αυτά ονομάζονται μικροροϊκά ή μικρορευστονικά (microfluidic). Ένα από τα μεγέθη που χρειάζεται να μετρηθεί σε ένα μικροροϊκό κανάλι είναι και η ροή, οπότε για τον λόγο αυτό απαιτείται η σμίκρυνση των αισθητήρων ροής.

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων ροής που αναπτύσσονται στην έρευνα για μέτρηση πολύ μικρών ροών ποικίλει. Οι Bricher et al.<sup>1</sup> αναφέρουν την οπτική ανίχνευση της παραμόρφωσης ενός προβόλου, που προκαλείται από τη διέλευση ενός υγρού.

Παρατηρώντας την αλλαγή συχνότητας ταλάντωσης του προβόλου, ο οποίος είναι τοποθετημένος στην πορεία διέλευσης του ρευστού, μέσω μιας ανακλώμενης δέσμης laser, μπορούν να μετρούν το ιξώδες και την πυκνότητα μάζας του ρευστού. Οι Arjmandi et al.<sup>2</sup> σχεδίασαν μια διάταξη ηλεκτροδίων των οποίων η ηλεκτρική εμπέδηση μεταβάλλεται όταν διέρχεται το ρευστό από τον χώρο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ενώ έχει μέγιστη ευαισθησία στο εύρος συχνοτήτων διέγερσης ~100 Hz-100 kHz. Αναφέρουν μέτρηση τιμών ροής μέχρι 20 nL/min. Στην εργασία τους οι Zarifi et al.<sup>3</sup>, μέσω κατασκευής ενός ταλαντωτή μικροκυμάτων (microwave resonator) εκτός του μικροροϊκού καναλιού, ανιχνεύουν την στρωτή (laminar) ροή ενός ρευστού. Η διέλευση του ρευστού πάνω από μια κυκλική μεμβράνη, έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση της και κατ' επέκταση την αλλαγή της ενεργούς διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου, αλλάζοντας την συχνότητα και το πλάτος ταλάντωσης της διάταξης. Η διακριτική του ικανότητα αναφέρεται στα 0.5μL/min, ενώ παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά έως τα 150 μL/min. Το πλεονέκτημα αυτού του αισθητήρα είναι ότι δεν απαιτεί ενσωμάτωση μέσα στο κανάλι.



**Σχήμα 6.1:** Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης μικροκυματικού ταλαντωτή ανίχνευσης ροής σε μικροροϊκό σύστημα που προτείνεται στην εργασία των Zarifi et al., Scientific Report, 2018.<sup>3</sup>

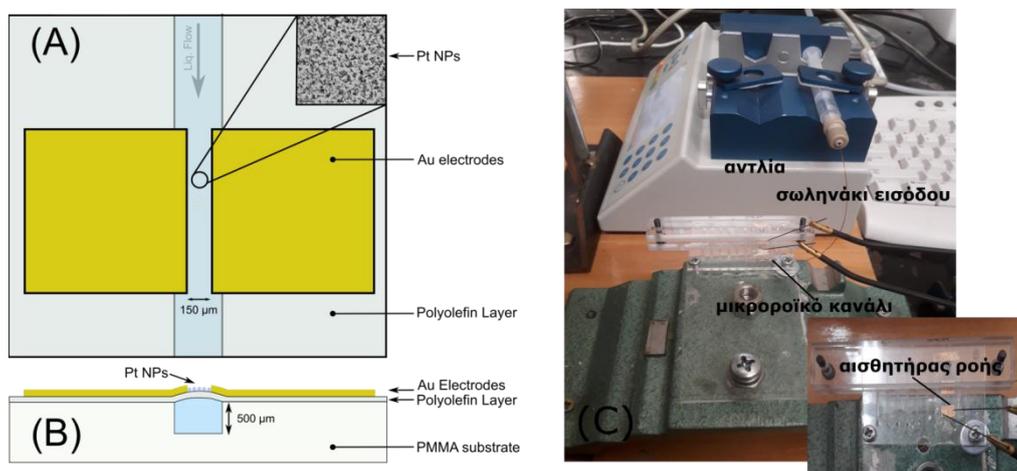
Στην εργασία τους οι Belgroune et al.<sup>4</sup> ανέπτυξαν έναν πρόβολο από σύνθετο πιεζοηλεκτρικό PDMS, ενσωματωμένο στο εσωτερικό μικροροϊκών καναλιών με διαφορετικές τιμές βάθους. Με την διέλευση του υγρού μέσα στο κανάλι ο πρόβολος παραμορφώνεται και η αντίσταση του αλλάζει ανάλογα με την τιμή της ροής λόγω της άσκησης διαφορετικής τιμής πίεσης. Οι ροές για τις οποίες δοκίμασαν τους αισθητήρες ήταν ιδιαίτερα υψηλές της τάξης του 1 ml/min. Στην ίδια εργασία βελτιστοποίησαν το πάχος του προβόλου και το ύψος του καναλιού ως προς την μέγιστη απόκριση στην ροή. Αντίστοιχα οι Nezhad et al.<sup>5</sup> μετρούν την απόκλιση ενός προβόλου στο εσωτερικό του καναλιού κάθετα στη ροή του ρευστού, μέσω δέσμης laser σε ελάχιστη τιμή ροής τα 200 μL/min. Επιπρόσθετα οι Dong et al. έχοντας αναπτύξει εύκαμπτους αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένους σε νανοσωματίδια σε προηγούμενη μελέτη τους<sup>7</sup>, επιχείρησαν να τους ενσωματώσουν σε μικροροϊκό κανάλι για την ανίχνευση της ροής ρευστού αλλά και φυσαλίδων αέρα και μικρο-σωματιδίων στο εσωτερικό του ρευστού<sup>8</sup>.

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων αυτών βασίζεται στην αλλαγή αντίστασης ενός υμενίου νανοσωματιδίων Pd που βρίσκονται πάνω σε στρώμα γραφενίου, όταν το υπόστρωμα τους παραμορφώνεται. Ο αισθητήρας τους ενσωματώθηκε στο τοίχωμα του καναλιού που ήταν φτιαγμένο από PDMS, κοντά στο σύνορο του τοιχώματος με τον κενό

χώρο του καναλιού. Με αυτό τον τρόπο ο αισθητήρας παρέμενε προστατευμένος, ήταν όμως σε θέση να ανιχνεύει την παραμόρφωση των τοιχωμάτων λόγω της διέλευσης του υγρού. Με αυτό τον τρόπο διαπιστώνεται η ανίχνευση τιμών ροής από 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  έως 2000  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Οι μέγιστες μεταβολές της αντίστασης που παρατήρησαν μεταβάλλοντας τη γεωμετρία του καναλιού ήταν της τάξης του 20% για ροή 80  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Παρατηρείται ότι η ιδιότητα της ροής του ρευστού να παραμορφώνει τα τοιχώματα ή κάποιο εμπόδιο στην πορεία του, χρησιμοποιείται ως αρχή λειτουργίας αισθητήρων που μπορούν να ανιχνεύσουν αυτήν την παραμόρφωση. Στην επόμενη ενότητα, βασιζόμενοι στους αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο, περιγράφουμε την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό ενός αισθητήρα ροής.

## 6.2 Αισθητήρας ροής βασισμένος σε νανοσωματίδια σε μικροροϊκό κανάλι

Η ιδέα του αισθητήρα παραμόρφωσης που χρησιμοποιείται ως αισθητήρας ανίχνευσης της ροής ενός ρευστού, βασίζεται στην παραμόρφωση ενός εύκαμπτου, πολυμερικού υποστρώματος πάνω στο οποίο έχει κατασκευαστεί ο αισθητήρας, το οποίο σφραγίζει το πάνω μέρος του μικροροϊκού καναλιού. Για το σκοπό αυτό σε επιφάνειες πολυολεφίνης (polyolefin) εναποτέθηκαν νανοσωματίδια Pt μέσω ιοντοβολής σε επιφανειακή κάλυψη συγκρίσιμη με αυτήν στους αισθητήρες παραμόρφωσης ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Πάνω από τα νανοσωματίδια εναποτέθηκε ζεύγος μεταλλικών επαφών μέσω μιας μάσκας σκίασης (shadow mask), οι οποίες απείχαν μεταξύ τους περίπου 150  $\mu\text{m}$ . Οι επαφές αποτελούνταν από 5 nm Ti και 40 nm Au που εναποτέθηκαν με εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων και είχαν μέγεθος 2 mm x 4 mm. Η δημιουργία ηλεκτροδίων μέσω shadow mask προτιμήθηκε λόγω της απαιτούμενης υψηλής θερμοκρασίας της οπτικής λιθογραφίας στην οποία η πολυολεφίνη δεν αντέχει. Επίσης είναι μια ευκολότερη και γρηγορότερη μέθοδος, καθώς παρακάμπτεται το στάδιο της λιθογραφίας. Το μοτίβο των ηλεκτροδίων φαίνεται στην σχηματική αναπαράσταση του Σχήματος 6.2. Στη συνέχεια, με το υπόστρωμα πολυολεφίνης, το οποίο περιέχει στην μια του όψη κόλλα, σφραγίστηκε το πάνω μέρος ενός μικροροϊκού καναλιού, έτσι ώστε ο αισθητήρας να βρίσκεται στην εξωτερική πλευρά του πάνω μέρους του καναλιού (Σχήμα 6.2(A, B)). Τα μικροροϊκά κανάλια είχαν δύο γεωμετρίες, η μία γεωμετρία αφορούσε κανάλια μήκους 2 cm, πλάτους 1 mm και βάθους 500  $\mu\text{m}$  από plexiglass και η δεύτερη κανάλια μήκους 3 cm, πλάτους 2 mm και βάθους 40  $\mu\text{m}$  από υλικό PCB. Επιπρόσθετα η μεμβράνη της πολυολεφίνης και το στρώμα κόλλας έχουν πάχος περίπου 50  $\mu\text{m}$  το καθένα. Οι διατάξεις των μικροροϊκών καναλιών κατασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».



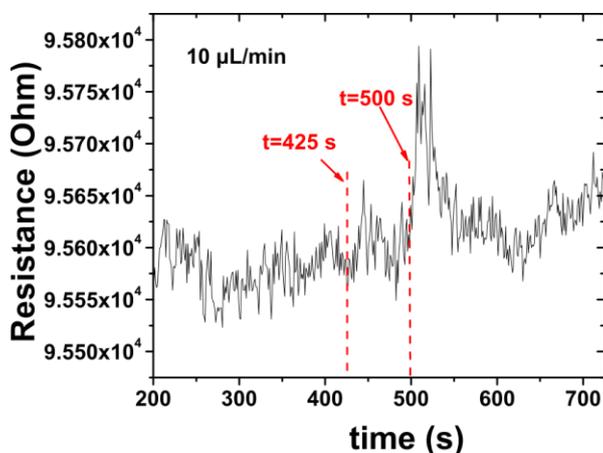
**Σχήμα 6.2:** Σχηματική αναπαράσταση του αισθητήρα ροής που σφραγίζει το μικροροϊκό κανάλι σε προοπτική (A) κάτοψης και (B) κάθετης τομής του μικροροϊκού καναλιού. (C) Η πειραματική διάταξη χαρακτηρισμού του αισθητήρα ροής και στην ένθετη εικόνα, ο αισθητήρας πάνω στο κανάλι από plexiglass.

Δοκιμάστηκε η ανίχνευση ροής D.I. νερού. Ο έλεγχος της ροής επιτυγχάνονταν μέσω μιας αντλίας (Fusion 200 two-channel syringe pump, Chemyx), η οποία είχε προσαρμοσμένη μια σύριγγα για την διοχέτευση του υγρού στην είσοδο του μικροροϊκού καναλιού. Η μεταφορά του νερού μέχρι το κανάλι γίνονταν μέσω ενός λεπτού σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 160  $\mu\text{m}$ . Ο σωλήνας σφράγιζε στην οπή εισόδου του μικροροϊκού καναλιού με την χρήση μια φλάντζας. Στην έξοδο του καναλιού, μια αντίστοιχη οπή επέτρεπε την απορροή του νερού. Η βάση του μικροροϊκού καναλιού στηριζόταν σε κάποιο ύψος για την ελεύθερη απορροή του νερού. Η μεμβράνη που σφράγιζε το κανάλι είχε κατασκευασμένους πάνω της 2 αισθητήρες, δηλαδή δύο ζεύγη ηλεκτροδίων. Η πειραματική διάταξη, στην περίπτωση των μικροροϊκών καναλιών από plexiglass, απεικονίζεται στο Σχήμα 6(C). Τέλος η καταγραφή της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου γινόταν με το μετρητικό Keithley 2400.

Κατά την πειραματική διαδικασία, επιτρέπαμε την διέλευση του νερού σε διάφορες τιμές ροής και καταγράφαμε την αντίσταση του αισθητήρα. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ροές από 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  έως 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Παρατηρήθηκαν δύο συμπεριφορές του αισθητήρα ροής με την διέλευση του νερού. Στην πρώτη περίπτωση, κατά την πρώτη διέλευση του μετώπου του υγρού κάτω από τον αισθητήρα, εμφανίζονταν μια τοπική αύξηση της αντίστασης και κατά την απομάκρυνση του μετώπου, η αντίσταση του αισθητήρα επανέρχονταν στα επίπεδα της αρχικής αντίστασης. Μετά την διακοπή της ροής αυτή η τιμή δεν έδειχνε κάποια περαιτέρω μείωση. Επομένως, η τιμή της αντίστασης μετά την διέλευση του μετώπου του υγρού και αφού πλέον το κανάλι είχε γεμίσει από το υγρό, δεν έδειχνε να ισορροπεί σε μια μέση τιμή πάνω από την μέση τιμή της αντίστασης πριν την διέλευση του υγρού.

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα αντίστασης-χρόνου για τιμές ροής 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , όπου διακρίνεται η στιγμιαία αύξηση της αντίστασης. Η έναρξη της ροής γίνεται την χρονική στιγμή  $t=425$  s, ενώ το μέτωπο της ροής παρατηρείται να περνάει κάτω από τον αισθητήρα για  $t=500$  s. Η μεταβολή της αντίστασης ήταν της τάξης του 0.1%. Σε κάποιες περιπτώσεις κατά την απορροή του νερού από το κανάλι, η αντίσταση παρουσίαζε αύξηση της αντίστασης μέχρι μια σταθερή τιμή. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε όταν δημιουργούνταν μια σταγόνα στην έξοδο του καναλιού και όση ώρα υπήρχε ροή μέσα στο κανάλι. Κατά την αύξηση της διαμέτρου της σταγόνας η αντίσταση παρατηρήθηκε να

αυξάνει. Για ορισμένο χρονικό διάστημα αποκτούσε μια σταθερή τιμή και όταν η σταγόνα λόγω βαρύτητας έσταζε, η αντίσταση παρατηρήθηκε να πέφτει. Αυτή η συμπεριφορά ενδεχομένως οφείλεται στην άσκηση επιπλέον πίεσης λόγω συσσώρευσης της σταγόνας, η οποία παραμορφώνει τον αισθητήρα προκαλώντας αύξησης της αντίστασης του, ενώ όταν η σταγόνα πέφτει η πίεση αυτή απελευθερώνεται και ο αισθητήρας επανέρχεται σε μια θέση ισορροπίας.

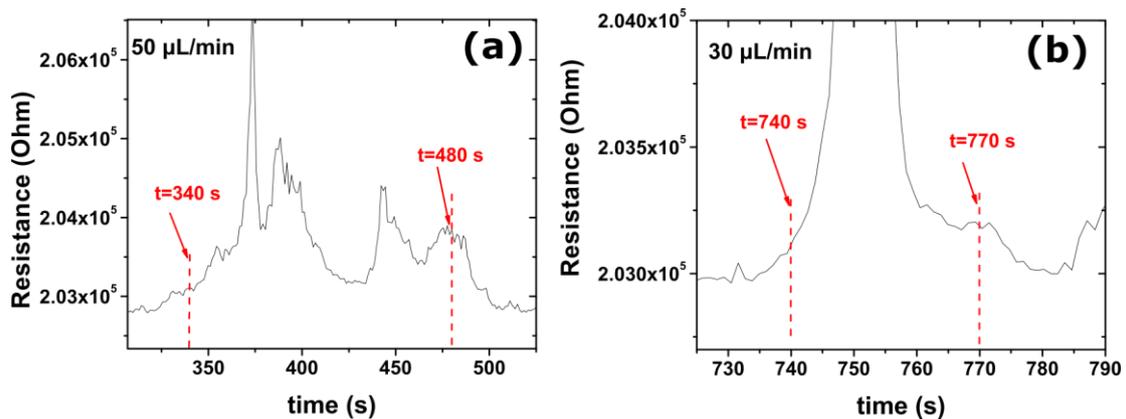


Σχήμα 6.3: Διάγραμμα αντίστασης-χρόνου αισθητήρα ροής για τιμή ροής 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

Στην δεύτερη περίπτωση, μεταβάλλοντας συνεχόμενα την ροή μέσα στο κανάλι, παρατηρήθηκε για το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών τιμών ροής, η μεταβολή της αντίστασης ενός αισθητήρα. Παρόλα αυτά, στο χρονικό διάστημα που η ροή ήταν σταθερή, η συμπεριφορά της αντίστασης του αισθητήρα είχε έντονες διακυμάνσεις. Στο Σχήμα 6.4 φαίνονται τα διαγράμματα αντίστασης-χρόνου για διαδοχικές τιμές ροής σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Στο διάγραμμα (a), καθώς στο κανάλι υπάρχει ήδη ροή των 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , την χρονική στιγμή  $t=340$  s η ροή αυξάνεται στα 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Στην συνέχεια παρατηρείται μια έντονη αυξομείωση της αντίστασης και η τιμή της ισορροπεί σε ένα επίπεδο πάνω από την αρχική τιμή. Για  $t=480$  s η ροή διακόπτεται και η αντίσταση αρχίζει να πέφτει έως ότου φτάσει περίπου στα αρχικά επίπεδα. Στο διάγραμμα (b) φαίνεται η αντίσταση του αισθητήρα μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και ενώ έχει μηδενιστεί η ροή, μέχρι την στιγμή  $t=740$  s, όπου εφαρμόζεται ροή 30  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Η αντίσταση αυξομειώνεται ξανά και όταν για  $t=770$  s η ροή διακόπτεται, τότε αυτή μειώνεται.

Στα ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα εφαρμόστηκαν και άλλες τιμές ροής που παραλείπονται, ενώ μεταξύ των διαδοχικών ροών, υπήρχε διακοπή της ροής για περίπου 30 sec-60 sec μέχρι την έναρξη της επόμενης. Αυτός ο αισθητήρας παρουσίασε έντονες διακυμάνσεις κατά την διάρκεια της κάθε τιμής ροής, ενώ φαίνεται ότι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα δεκάδων sec ισορροπεί σε μια τιμή μεγαλύτερη της αρχικής τιμής χωρίς ροή στο κανάλι, μέχρι αυτή να διακοπεί. Οι αρχικές έντονες διακυμάνσεις για κάθε νέα τιμή ροής που εφαρμόζεται, ενδεχομένως να οφείλονται σε μια μεταβατική κατάσταση του αισθητήρα, μέχρι να ισορροπήσει. Παρόλα αυτά, οι τιμές των διακυμάνσεων της αντίστασης είναι μεγάλες, περίπου 1% και ενδεχομένως δεν οφείλονται στην ροή του υγρού. Επιπρόσθετα αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε ελάχιστες φορές, ενώ συχνότερη ήταν η πρώτη συμπεριφορά που αναφέρθηκε. Όσον αφορά το πρώτο μοτίβο συμπεριφοράς, θα

περίμενε κανείς ότι η μεμβράνη, καθ' όλη την διάρκεια της ροής του νερού παραμένει παραμορφωμένη και τότε ο αισθητήρας θα έπρεπε να παρουσιάζει μια σταθερή μεγαλύτερη αντίσταση, μέχρι αυτή η ροή να διακοπεί και η μεμβράνη να επανέλθει στο αρχικό της μήκος. Η ροή δημιουργεί μια βαθμίδα πίεσης μέσα στο κανάλι, συνεπώς, ανάλογα με την θέση του αισθητήρα κατά μήκος του καναλιού, θα πρέπει αυτός να δέχεται μια μόνιμη παραμόρφωση. Η κακή εφαρμογή της κόλλας της μεμβράνης στο πάνω μέρος του καναλιού, ή και η επίδραση του νερού στην κόλλα και η μερική αποκόλληση της μεμβράνης μετά την διέλευση του νερού, ενδέχεται να επηρεάζουν την δυνατότητα του αισθητήρα να αποκρίνεται με έναν πιο προβλέψιμο τρόπο στην ροή και να συνεισφέρουν στην μείωση της ευαισθησίας τους μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Σε κάποιες περιπτώσεις ο αισθητήρας δείχνει να «ανιχνεύει» μονάχα την διέλευση του υγρού για πρώτη φορά, όταν στο κανάλι δεν υπάρχει υγρό και να μην αποκρίνεται σε όλη την διάρκεια εφαρμογής της ροής.

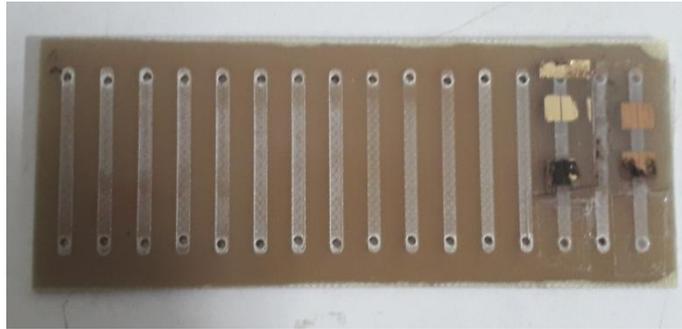


**Σχήμα 6.4:** Διαγράμματα αντίστασης-χρόνου ενός αισθητήρα παραμόρφωσης σε μικροροϊκό κανάλι plexiglass, στα χρονικά διαστήματα διέλευσης ροής νερού με διαδοχικές τιμές (a) 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  και (b) 30  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

Η επιβολή πολύ μικρών παραμορφώσεων λόγω της ροής, τις οποίες ο αισθητήρας δεν μπορεί να διακρίνει, ενδεχομένως να είναι άλλη μια πηγή μειωμένης απόκρισης του αισθητήρα. Η πίεση του ρευστού αυξάνεται με την μείωση του βάθους του καναλιού όπως προκύπτει από την σχέση της πτώσης πίεσης σε ένα κανάλι με συμπιεστά τοιχώματα:<sup>8</sup>

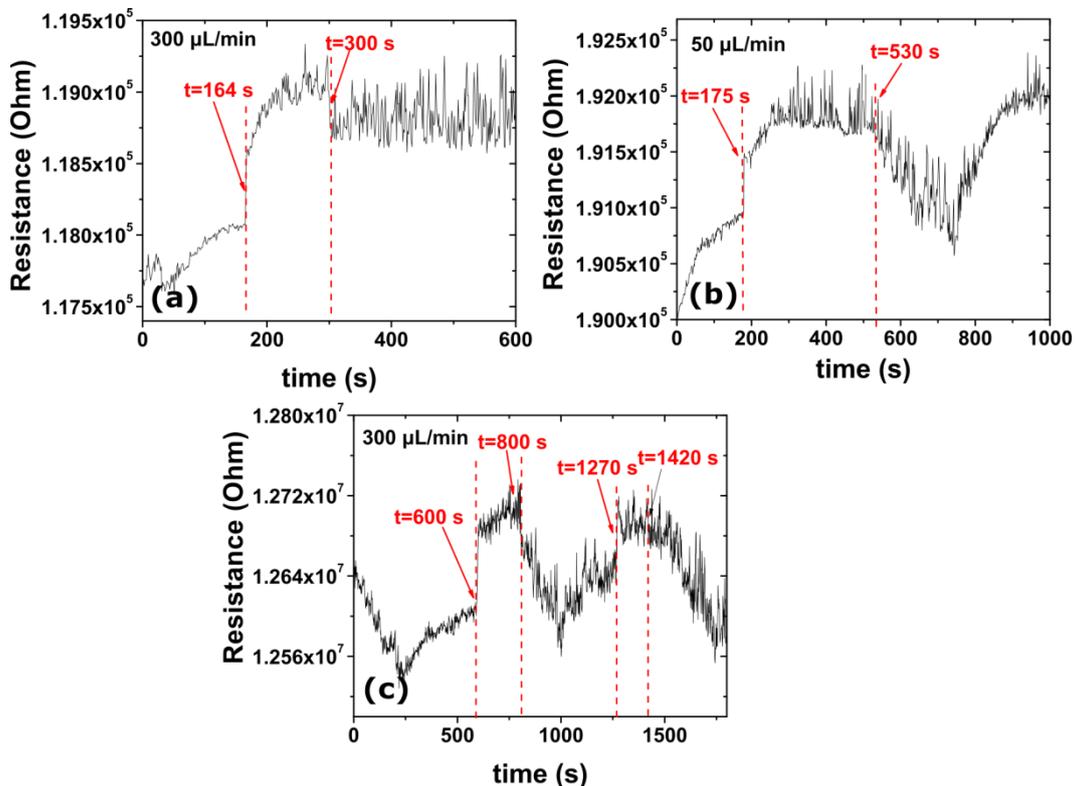
$$-\frac{\partial p(x)}{\partial x} = Q \frac{12\mu}{h_0^3 w} \left(1 + a \frac{p(x)w}{Eh_0}\right)^{-3} \quad (6.3)$$

Όπου  $Q$  η ροή,  $\mu$  ο συντελεστής ιξώδους νευτωνικού ρευστού,  $h_0$ ,  $w$  το βάθος και πλάτος του καναλιού αντίστοιχα,  $a$  μια σταθερά,  $E$  το μέτρο ελαστικότητας των τοιχωμάτων και  $p(x)$  η κατανομή της πίεσης κατά μήκος του καναλιού στον άξονα  $x$ . Επομένως η παραμόρφωση αναμένεται να αυξάνεται με τη μείωση του βάθους. Για το λόγο αυτό, οι αισθητήρες δοκιμάστηκαν να προσαρμοστούν στα μικροροϊκά κανάλια από υλικό PCB με μικρότερο βάθος. Εκτός από τη γεωμετρία και το υλικό του καναλιού είναι διαφορετικό. Η πολυολεφίνη φαίνεται να έχει καλύτερη πρόσφυση πάνω στο PCB σε σχέση με το plexiglass και αυτός είναι ένας λόγος που δοκιμάστηκε το συγκεκριμένο υλικό. Η διάταξη με τα μικροροϊκά κανάλια από PCB φαίνεται στο Σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5: Διάταξη μικροροϊκών καναλιών σε PCB.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν αφού το κανάλι είχε γεμίσει με νερό. Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα αντίστασης χρόνου για δύο διαφορετικούς αισθητήρες πάνω στο κανάλι από PCB για τιμές ροής 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  και 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ .



Σχήμα 6.6: Διαγράμματα αντίστασης-χρόνου δύο αισθητήρων σε μικροροϊκό κανάλι PCB, κατά την εφαρμογή ροής νερού: (a) ροή 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  (b) ροή 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  και (c) ροή 300  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Τα διαγράμματα (a) και (b) αφορούν τον ίδιο αισθητήρα.

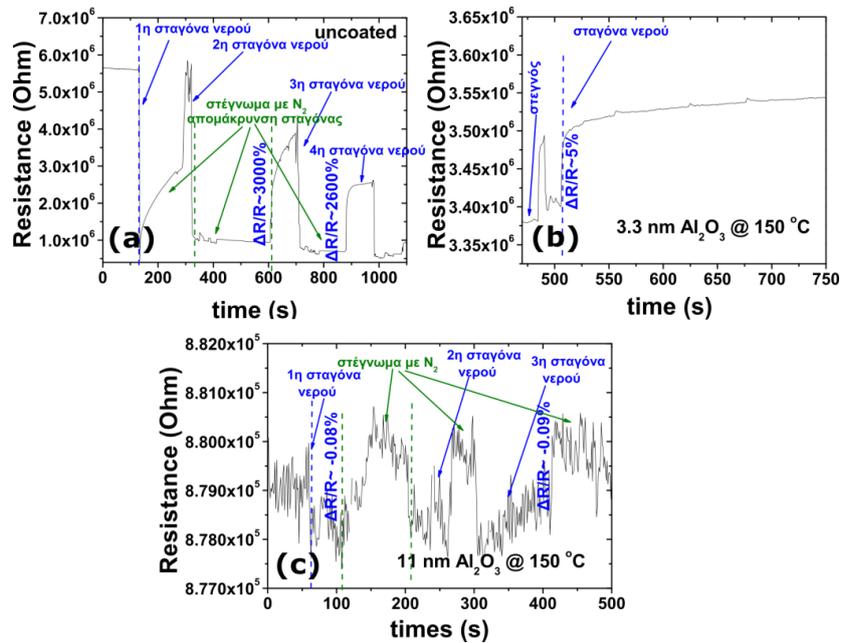
Στο διάγραμμα (a) η ροή με τιμή 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  ξεκινά για  $t=164$  s και σταματάει για  $t=300$  s. Παρότι η αντίσταση αυξάνει με την δημιουργία ροής στο κανάλι και σταθεροποιείται σε μια μεγαλύτερη τιμή σε όλη την διάρκεια της ροής, κατά την παύση της ροής η αντίσταση δεν επανέρχεται στα επίπεδα της αρχικής τιμής. Στο διάγραμμα (b) την χρονική στιγμή  $t=175$  s εφαρμόζεται ροή 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  και για  $t=530$  s αυτή διακόπτεται. Στο διάγραμμα (c) που αφορά διαφορετικό αισθητήρα, εφαρμόζεται ροή 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  την χρονική στιγμή  $t=600$  s, ενώ αυτή

διακόπτεται για πρώτη φορά για  $t=800$  s. Την χρονική στιγμή  $t=1270$  s εφαρμόζεται ξανά ροή  $300 \mu\text{L}/\text{min}$ , η οποία διακόπτεται για  $t=1420$  s. Και σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει διακριτή αύξηση της αντίστασης κατά την διάρκεια της ροής και μείωση της αντίστασης όταν η ροή διακοπεί. Η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης ως προς την αρχική τιμή έπαιρνε τιμές από 0.4% έως 0.8%. Μετά την διακοπή της ροής μεσολαβεί πάντα ένα χρονικό διάστημα μέχρι η αντίσταση να επιστρέψει στα αρχικά επίπεδα. Όμως στο διάγραμμα (c), την δεύτερη φορά που εφαρμόζεται ροή, ο αισθητήρας αποκρίνεται στην διακοπή μετά από 150 s και η πτώση της αντίστασης είναι αργή. Μεσολαβεί ένα διάστημα περίπου 200 s ώστε η αντίσταση να μειωθεί στα αρχικά επίπεδα.

Αυτή η καθυστέρηση θα μπορούσε να οφείλεται στην αργή επαναφορά της παραμορφωμένης μεμβράνης λόγω της κόλλας που έχει το πίσω της μέρος, το οποίο έρχεται σε επαφή με το νερό, αλλά και την ύπαρξη κάποιας μικρής διαφοράς πίεσης, αφότου η ροή έχει σταματήσει. Επίσης παρατηρήθηκε ότι με την έναρξη της ροής αυξάνεται ο θόρυβος της μέτρησης, ενώ αυτός παραμένει υψηλός και μετά την διακοπή της ροής, όταν δηλαδή η αντλία δεν δουλεύει. Η μικρότερη τιμή ροής που ανιχνεύτηκε ήταν τα  $50 \mu\text{L}/\text{min}$ . Περισσότερες μετρήσεις είναι αναγκαίες για την επαλήθευση των προηγούμενων αποτελεσμάτων, αλλά και τον προσδιορισμό της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ροής. Μελλοντικά θα μπορούσαν οι αισθητήρες να μετρηθούν σε κανάλια με μικρότερη διατομή (με μικρότερο πλάτος), ώστε αυτό να συνεισφέρει στην μεγαλύτερη παραμόρφωση της μεμβράνης και άρα την μεγαλύτερη μεταβολή της αντίστασης. Επίσης η επίτευξη καλύτερης πρόσφυσης της μεμβράνης με το μικροροϊκό κανάλι θα μπορούσε να μελετηθεί, ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο μερικής αποκόλλησης της μεμβράνης κατά την ροή του νερού.

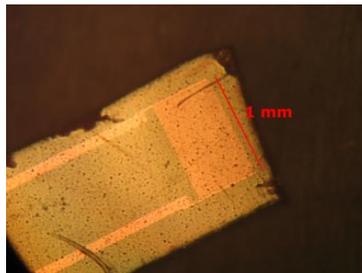
### 6.3 Πρόταση για αισθητήρα ροής εμβαπτισμένο στο μικροροϊκό κανάλι

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης επικαλυμμένοι με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δοκιμάστηκαν σε υδάτινο περιβάλλον. Ρίπτοντας μια σταγόνα D.I. νερού όγκου  $1 \mu\text{L}$  στην επιφάνεια ακάλυπτων αισθητήρων και αισθητήρων με πάχη  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 nm και 11 nm, παρατηρήθηκε η μεταβολή της αντίστασης τους. Η σταγόνα κάλυπτε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων, ενώ η ρίψη της επαναλήφθηκε μερικές φορές, στεγνώνοντας τους αισθητήρες ενδιάμεσα με καθαρό άζωτο. Στο Σχήμα 6.7, παρατηρείται ότι η ρίψη της σταγόνας σε ακάλυπτους αισθητήρες επιφέρει δραματική μεταβολή στην αντίστασης του, με μεταβολές της τάξης του 1000%. Στους αισθητήρες παραμόρφωσης με 3.3 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους  $150^\circ\text{C}$ , η ρίψη της σταγόνας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης κατά 5%, ενώ στους αισθητήρες παραμόρφωσης με 11 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους  $150^\circ\text{C}$  η μεταβολή ήταν 0.09%. Σε αντίθεση με τις δύο πρώτες περιπτώσεις, η μεταβολή της αντίστασης για το οξειδίο πάχους 11 nm ήταν αρνητική μετά την ρίψη της σταγόνας. Διαπιστώθηκε με αυτό τον τρόπο η επαρκής προστασία των νανοσωματιδίων από σταγόνες νερού μέσω του  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το γεγονός ότι το υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$  καλύπτει όλη την επιφάνεια του αισθητήρα και άρα τα δακτυλωτά ηλεκτρόδια, εμποδίζει επίσης το βραχυκύκλωμα μεταξύ τους λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του νερού.



**Σχήμα 6.7:** Εξέλιξη της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου κατά την διάρκεια επαναλαμβανόμενων ρίψεων σταγόνων νερού πάνω σε αισθητήρες παραμόρφωσης (a) χωρίς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 3.3 nm στους 80 °C και (c) με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάχους 11 nm στους 150 °C.

Βασισμένοι στο ενδεχόμενο ότι οι αισθητήρες παραμόρφωσης προστατευμένοι με λεπτά υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  θα μπορούσαν να λειτουργήσουν σε υδατινό περιβάλλον, προτείνουμε μελλοντικά την χρήση του αισθητήρα παραμόρφωσης ως στοιχείου ανίχνευσης της παραμόρφωσης που θα ασκεί η ροή του υγρού στο υπόστρωμα του, όταν αυτός θα τοποθετείται κάθετα στο υγρό. Κατασκευάζοντας έναν πρόβολο από εύκαμπτο υλικό (π.χ. πολυϊμίδιο), με την δομή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων που θα καλύπτονται από τα νανοδομημένα και το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 6.8) και εμβαπτίζοντας τον κάθετα στην ροή του ρευστού, θα μπορεί να ανιχνευθεί η παραμόρφωση του προβόλου από την μεταβολή αντίστασης. Η μεταβολή αυτή δεν θα οφείλετε στην αλληλεπίδραση των νανοδομημάτων με το υγρό λόγω του προστατευτικού υμενίου. Για το λόγο αυτό απαιτούνται πειράματα διερεύνησης των διαστάσεων του προβόλου ώστε να μην παρεμποδίζεται πλήρως η ροή αλλά και μια μελέτη για επιπλέον προστατευτικά στρώματα (π.χ. υδρόφοβα πολυμερή) πάνω από το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για την εξασφάλιση της μακροχρόνιας προστατευτικής ικανότητας του υμενίου σε υδατινό περιβάλλον.



**Σχήμα 6.8:** Πρόβολος από πολυϊμίδιο με αισθητήρα ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων διάκενου 5  $\mu\text{m}$ .

## 6.4 Παρατηρήσεις

Οι αισθητήρες ροής που αναπτύχθηκαν βασίζονται στην αλλαγή της αντίστασης λόγω παραμόρφωσης μιας εύκαμπτης μεμβράνης νανοσωματιδίων, η οποία προκαλείται λόγω άσκησης πίεσης του ρευστού που διέρχεται κάτω από την μεμβράνη. Η γεωμετρία του μικροροϊκού καναλιού παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα ανίχνευσης της ασκούμενης πίεσης που προκαλεί καθορισμένη τιμή ροής νερού, αλλά και στον τρόπο απόκρισης των αισθητήρων. Διαπιστώθηκε ότι η μείωση του βάθους του καναλιού από 500 μm στα 40 μm, έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα κατά την διάρκεια της ροής και μια πιο προβλεπόμενη συμπεριφορά. Επίσης το υλικό από το οποίο κατασκευάζονται τα κανάλια, ενδέχεται να παίζει ρόλο, καθώς τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα, όταν η μεμβράνη των αισθητήρων κολλήθηκε πάνω σε PCB, από ότι όταν κολλήθηκε πάνω σε plexiglass. Αυτό ίσως οφείλεται στην καλύτερη πρόσφυση της πολυολεφίνης πάνω στο PCB. Με αυτό τον τρόπο δοκιμάστηκε ελάχιστη τιμή ροής 50 μL/min και την παραμόρφωση που δημιουργήσε, κατάφερε να ανιχνεύσει ο αισθητήρας. Περισσότερες μετρήσεις είναι αναγκαίο να διεξαχθούν στις ήδη υπάρχουσες, αλλά και σε γεωμετρίες μικρότερης διατομής καναλιών για την εύρεση της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ροής που μπορεί να ανιχνευθεί. Επίσης η προσομοίωση της παραμόρφωσης της μεμβράνης λόγω της ασκούμενης πίεσης θα μπορούσε να εκτιμήσει τις ελάχιστες τιμές ροής για τις οποίες ο αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει την αντίστοιχη παραμόρφωση.

## ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 6<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- i. J. Wilson, Sensor Technology Handbook, Elsevier, USA, 2005
- ii. J. W. Gardner, Microsensors: Principles and Applications, Willey, USA, 1994

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1) B. A. Bircher, L. Duempelmann, K. Renggli, H. P. Lang, C. Gerber, N. Bruns, T. Braun, Real-time viscosity and mass density sensors requiring microliter sample volume based on nanomechanical resonators, *Analytical Chemistry*, 85, 8676-8683, 2013
- 2) N. Arjmandi, C. Liu, Willem Van Roy, L. Lagae, G. Borghs, Method for flow measurement in microfluidic channels based on electrical impedance spectroscopy, *Microfluidics and Nanofluidics*, 12, 17-23, 2012
- 3) M. H. Zarifi, H. Sadabadi, S. H. Hejazi, M. Daneshmand, A. Sanati-Nezhad, Noncontact and nonintrusive microwave-microfluidic flow sensor for energy and biomedical engineering, *Scientific Reports*, 8, 139, 2018
- 4) N. Belgroune, A. Hassen-Bey, A. L. S. Hassen-Bey, A. Tahraoui, B. Y. Majlis, M. E. A. Benamar, R. Serhane, *Microsystems Technology*, 23, 1275-, 2017
- 5) A. S. Nezhad, M. Ghanbari, C. G. Agudelo, M. Packirisamy, R. B. Bhat, A. Geitmann, PDMS Microcantilever-based flow sensor integration for lab-on-a-chip, *IEEE Sensors Journal*, 13, 601-609, 2013
- 6) A. V. Zaretski, S. E. Root, A. Savchenko, E. Molokanova, A. D. Printz, L. Jibril, G. Arya, M. Mercola, D. J. Lipomi, Metallic nanoislands on graphene as highly sensitive transducers of mechanical, biological, and optical signals, *Nano Letters*, 16, 1375–1380, 2016
- 7) C. Dhong, S. J. Edmunds, J. Ramírez, L. V. Kayser, F. Chen, J. V. Jokerst, D. J. Lipomi, Optics-free, non-contact measurements of fluids, bubbles, and particles in microchannels using metallic nano-islands on graphene, 18, 5306-5311, 2018
- 8) T. Gervais, J. El-Ali, A. Guenther, K. F. Jensen, Flow-induced deformation of shallow microfluidic channels, *Lab on a Chip*, 6, 500-507, 2006

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

#### 7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκαν αισθητήρες παραμόρφωσης βασισμένοι σε ένα 2Δ υμένιο μεταλλικών νανοσωματιδίων Pt αλλά και αισθητήρες βασισμένοι σε μικρο-σύρματα νανοσωματιδίων μήκους δεκάδων  $\mu\text{m}$  και πλάτους 100 nm-500 nm. Χαρακτηρίστηκε η ευαισθησία τους και βρέθηκε μεγαλύτερη από τους εμπορικούς αισθητήρες μεταλλικού υμενίου, γεγονός που αποδίδεται στην αλλαγή κλίμακας των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου στο υμένιο νανοσωματιδίων. Διαπιστώθηκε ότι με την μείωση των διαστάσεων του αισθητήρα, από το υμένιο μεγαλύτερων διαστάσεων στα λεπτά σύρματα νανοσωματιδίων, ο αισθητήρας παραμένει λειτουργικός, η ευαισθησία του όμως είναι συγκρίσιμη με αυτή του αισθητήρα με το μεγάλο υμένιο, ενώ παρουσιάζει χειρότερη διακριτική ικανότητα και αστάθεια κατά την διάρκεια της μέτρησης. Οι αισθητήρες παραμόρφωσης χαρακτηρίστηκαν σε περιβάλλον μεταβαλλόμενης υγρασίας και βρέθηκε ότι η αντίσταση και η ευαισθησία τους επηρεάζεται έντονα από την υγρασία του περιβάλλοντος χώρου. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν λεπτά υμένια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μέσω της τεχνικής ALD ως προστατευτικά στρώματα πάνω από την επιφάνεια του αισθητήρα.

Μελετήθηκε η προστασία τους ενάντια στην υγρασία για διάφορα πάχη και θερμοκρασίες εναπόθεσης. Βρέθηκε η ύπαρξη ενός κρίσιμου πάχους πάνω από το οποίο, η μεταβολή αντίστασης των αισθητήρων είναι  $<1\%$ , όταν η σχετική υγρασία μεταβάλλεται από 0.5% έως 75%. Το κρίσιμο πάχος ήταν περίπου 13.5 nm για την θερμοκρασία εναπόθεσης 80 °C και περίπου 6 nm για τους 150 °C και 220 °C. Επιπρόσθετα, η κάλυψη των αισθητήρων παραμόρφωσης με το υμένιο είχε ως αποτέλεσμα, ως επί το πλείστον, την μείωση του παράγοντα ευαισθησίας  $g$ , χωρίς όμως να επηρεάζεται η λειτουργικότητα του, ενώ η σταθερότητα της μέτρησης του αισθητήρα ενισχύθηκε. Η παρουσία του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είχε επίσης ως αποτέλεσμα την βελτίωση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των αισθητήρων, ενώ η προστατευτική ικανότητα των αισθητήρων παρατηρήθηκε ότι διαρκεί για διάστημα αρκετών μηνών, αλλά και μετά το πέρας τουλάχιστον 1000 κύκλων καταπόνησης σε παραμόρφωση έως  $\varepsilon=0.057\%$ .

Ο συνδυασμός δομικού και ηλεκτρικού χαρακτηρισμού με τις τεχνικές TEM, XPS και ηλεκτρικών μετρήσεων πυκνωτών αντίστοιχα, οδήγησε στο συμπέρασμα της ανομοιομορφής κάλυψης των νανοσωματιδίων μέχρι ορισμένο πάχος σε κάθε θερμοκρασία εναπόθεσης. Επίσης διαπιστώθηκε η βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε αυξανόμενη θερμοκρασία, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με έναν προτεινόμενο στην βιβλιογραφία μηχανισμό διεύθυνσης της υγρασίας. Προσδιορίστηκε επίσης η πυκνότητα του φορτίου στο εσωτερικό του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και η διηλεκτρική του σταθερά και τα δύο αυτά μεγέθη βρέθηκαν να συμφωνούν με κάποιες από τις μελέτες στη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά η διερεύνηση των

διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υμενίων ALD είναι ένα ανοιχτό ακόμα κεφάλαιο στην έρευνα και αυτό το αποδεικνύει η διάσταση αποτελεσμάτων στην βιβλιογραφία.

Η ύπαρξη μικρής πυκνότητας φορτίου ενδέχεται να μην επηρεάζει την μεταφορά του φορτίου στο υμένιο των νανοσωματιδίων, όμως είναι κάτι το οποίο χρειάζεται καλύτερη διερεύνηση. Τέλος, αναπτύχθηκε μια καινούργια γεωμετρία αισθητήρων παραμόρφωσης για την χρήση τους στην ανίχνευση ροής ενός ρευστού σε μικροροϊκό κανάλι. Χρησιμοποιήθηκε D.I. νερό σε μικροροϊκά κανάλια διατομής 1000  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  από plexiglass και διατομής 2000  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  από PCB για την ανίχνευση ροής, όμως η συμπεριφορά των αισθητήρων δεν ήταν σταθερή, επομένως απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός πειραμάτων και βελτιστοποίηση των διαστάσεων των καναλιών. Στην περίπτωση των καναλιών από PCB με μικρότερο βάθος, η συμπεριφορά του αισθητήρα ήταν πιο προβλέψιμη και υπήρχε διακριτή μεταβολή της αντίστασης κατά την διάρκεια της ροής με ελάχιστη τιμή 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Οι αισθητήρες έδειχναν να ανιχνεύουν την παραμόρφωση της μεμβράνης κατά την διάρκεια της εφαρμογής ροής.

## 7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η βελτίωση της μακροχρόνιας συμπεριφοράς των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε νανοσωματίδια και η διερεύνηση του τρόπου προστασίας τους από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος είναι κρίσιμα ζητήματα στην κατεύθυνση μετατροπής τους σε προϊόντα. Η μακροχρόνια σταθερότητα του παράγοντα ευαισθησίας  $g$  των αισθητήρων παραμόρφωσης πρέπει να μελετηθεί στην περίπτωση προστασίας τους με  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , καθώς και η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στο ίδιο το υμένιο. Η τεχνική ALD επιτρέπει την εναπόθεση καλής ποιότητας διηλεκτρικών στρωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες  $<100$   $^\circ\text{C}$  με καλές ιδιότητες φραγμού στην υγρασία, γεγονός που την κάνει συμβατή με την τροποποίηση της επιφάνειας πολυμερών τα οποία δεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Καθώς τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά ενσωματώνονται σε όλο και περισσότερες εφαρμογές, η μελέτη της επίδρασης των υμενίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω σε εύκαμπτους αισθητήρες παραμόρφωσης είναι ένα αναγκαίο πεδίο έρευνας. Η ανθεκτικότητα του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και η ικανότητα προστασίας των αισθητήρων σε μεγάλες παραμορφώσεις, που μπορούν να εφαρμοστούν σε εύκαμπτα πολυμερή, είναι κάτι που πρέπει να μελετηθεί στο μέλλον. Το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως ενδιάμεσο προστατευτικό στρώμα των αισθητήρων παραμόρφωσης πριν την ενσωμάτωση του αισθητήρα σε κάποιο υλικό συσκευασίας (π.χ. κάποιο πολυμερές), το οποίο θα τους προστατεύει από χτυπήματα, χημικά, νερό.

Απαιτείται επίσης η μελέτη περαιτέρω σμίκρυνσης των αισθητήρων παραμόρφωσης βασισμένων σε λεπτά σύρματα νανοσωματιδίων, ώστε να κατασκευαστούν σύρματα με πλάτος κάτω των 50 nm μέσω λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης. Πειράματα σε συνδυασμό με προσομοίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υμενίου και των νανο-συρμάτων νανοσωματιδίων απαιτούνται για τον προσδιορισμό του θεωρητικού κατωφλίου αγωγιμότητας και της βέλτιστης επιφανειακής κάλυψης των νανοσωματιδίων ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ευαισθησία στην παραμόρφωση. Επιπρόσθετα θα μπορούσαν να κατασκευαστούν δομές τρανζίστορ νανοσωματιδίων με οξείδιο πύλης το λεπτό υμένιο  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ώστε να διαπιστωθεί εάν το φορτίο του οξειδίου επιδρά στην μεταφορά φορτίου στο υμένιο νανοσωματιδίων. Όσον αφορά τους αισθητήρες ροής, θα απαιτούνταν μια μελέτη μέσω προσομοίωσης της επίδρασης των διαστάσεων του καναλιού και του πάχους της μεμβράνης στην αναπτυσσόμενη πίεση και άρα την παραμόρφωση της μεμβράνης. Αυτό θα βοηθούσε ώστε να προσδιοριστεί το εύρος ανίχνευσης ροών του αισθητήρα στο οποίο θα προκαλούνταν ανιχνεύσιμες παραμορφώσεις. Η κατασκευή των υπαρχόντων αισθητήρων είναι απλή και συμβατή με την τεχνολογία πυριτίου, γεγονός που θα τους καθιστούσε στο μέλλον ενσωματώσιμους σε εφαρμογές Lab on a Chip για την παρακολούθηση της ροής ενός ρευστού σε μικροροϊκό κανάλι. Οι αισθητήρες παραμόρφωσης με το προστατευτικό στρώμα  $Al_2O_3$  που αναπτύχθηκαν σε αυτήν της εργασία, θα μπορούσαν, με την τροποποίηση της γεωμετρίας τους, να ενσωματωθούν ως πρόβολοι στο εσωτερικό μικροροϊκών καναλιών κάθετα στην ροή του ρευστού, ώστε να αυξηθεί η ευαισθησία στην μέτρηση της ροής και να παρατηρηθεί η μακροχρόνια συμπεριφορά του  $Al_2O_3$  σε υδάτινο περιβάλλον. Πειράματα πάνω σε αυτήν την κατεύθυνση είναι επίσης ανάγκη να πραγματοποιηθούν.

## ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

### Περιοδικά

1. **L. Patsiouras**, E. Skotadis, N. Gialama, C. Drivas, S. Kennou, K. Giannakopoulos, D. Tsoukalas, *Atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as humidity barrier coatings for nanoparticle-based strain sensors*, Nanotechnology, 29, 465706, 2018
2. L. Madianos, E. Skotadis, **L. Patsiouras**, M. K. Filippidou, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas. *Nanoparticle based gas-sensing array for pesticide detection*, Journal of Environmental Chemical Engineer, 6, 6641-6646, 201
3. L. Madianos, G. Tsekenis, E. Skotadis, **L. Patsiouras**, D. Tsoukalas, *A highly sensitive impedimetric aptasensor for the selective detection of acetamiprid and atrazine based on microwires formed by platinum nanoparticles*, Biosensors and Bioelectronics, 101, 268-274, 2017
4. L. Madianos, E. Skotadis, G. Tsekenis, **L. Patsiouras**, M. Tsigkourakos, D. Tsoukalas, *Impedimetric nanoparticle aptasensor for selective and label free pesticide detection*, Microelectronic Engineering, 185, 39-45, 2017
5. E. Skotadis, G. Tsekenis, M. Chatzipetrou, **L. Patsiouras**, L. Madianos, P. Bousoulas, I. Zergioti, D. Tsoukalas, *Heavy metal ion detection using DNAzyme-modified platinum nanoparticle networks*, Sensors and Actuators B Chemical, 239, 962-969, 2016.
6. E. Skotadis, K. Voutyras, M. Chatzipetrou, G. Tsekenis, **L. Patsiouras**, L. Madianos, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, D. Tsoukalas, *Label-free DNA biosensor on resistance change of nanoparticle assemblies*, Biosensors and Bioelectronics, 81, 388-394, 2016

### Συνέδρια

1. **L. Patsiouras**, E. Aslanidis, N. Gialama, E. Moutoulas, E. Skotadis, S. Kennou, D. Tsoukalas, *Humidity barrier coatings for nanoparticle-based strain sensors deposited by atomic layer deposition*, oral presentation at 44<sup>th</sup> International Conference on Micro- and Nano-Engineering, 24-27/9/2018, Copenhagen, Denmark
2. E. Skotadis, L. Madianos, **L. Patsiouras**, M. K. Filippidou, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas, *Nanoparticle Gas-sensor for organophosphate pesticide detection*, poster presentation at 44<sup>th</sup> International Conference on Micro- and Nano-Engineering, 24-27/9/2018, Copenhagen, Denmark
3. I. Michelakaki, M. Tsigkourakos, **L. Patsiouras**, N. Boukos, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, D. Tsoukalas, *Hafnium nanoparticles and Hafnium nanoparticle*

*films formed in vacuum by inert gas condensation and energetic deposition*, poster presentation at 44<sup>th</sup> International Conference on Micro- and Nano-Engineering, 24-27/9/2018, Copenhagen, Denmark

4. **L. Patsiouras**, E. Aslanidis, E. Moutoulas, N. Gialama, E. Skotadis, S. Kennou, D. Tsoukalas, *Protection of Pt nanoparticle strain sensors against humidity by atomic layer deposition*, poster presentation at 33<sup>rd</sup> Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 17-19/9/2018, Nicosia, Cyprus
5. E. Skotadis, L. Madianos, **L. Patsiouras**, D. Tsoukalas, *Pesticide gas-sensors based on Platinum nanoparticles*, poster presentation at 33<sup>rd</sup> Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 17-19/9/2018, Nicosia, Cyprus
6. E. Aslanidis, **L. Patsiouras**, E. Moutoulas, E. Skotadis, S. Kennou, D. Tsoukalas, *Humidity protected Platinum nanoparticles strain sensor using alumina coating*, poster presentation at Micro and Nano 2018 Conference, 5-7/11/2018, Thessaloniki, Greece
7. E. Skotadis, N. Gialama, **L. Patsiouras**, S. Kennou D. Tsoukalas. *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating of nanoparticle networks via ALD: effect on strain-sensing performance*, poster presentation at 2017 Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS), 3-5/4/2017, Athens, Greece
8. E. Skotadis, G. Tsekenis, M. Chatzipetrou, **L. Patsiouras**, L. Madianos, P. Bousoulas, I. Zergioti, D. Tsoukalas, *Environmental monitoring using dnazyme-modified platinum nanoparticle networks*, poster presentation at 42<sup>nd</sup> International Conference on Micro- and Nano-Engineering, 19-23/9/2016, Vienna, Austria