



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΗΤΑΣ ΜΕΛΙΟΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ZnO) ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ
ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

**Επιβλέποντες Καθηγητές: Κωνσταντίνος Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ
Χρήστος Τσάμης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος**

ΑΘΗΝΑ 2019

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και κ. Χρήστο Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τη διαρκή τους βοήθεια και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσαν να εργαστώ πάνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον και παράλληλα απαιτητικό θέμα που μου προσέφερε σημαντική εμπειρία στον ερευνητικό τομέα και στις εργαστηριακές τεχνικές της μικροηλεκτρονικής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Αριάδνη Κερασίδου, Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας και τον κ. Αχιλλέα Μπαρδάκα, Υποψήφιο Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη σημαντική συμβολή τους στην εξοικείωσή μου με τις εργαστηριακές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη διαρκή τους στήριξη κατά τα χρόνια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
ABSTRACT	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Νανοδομές Οξειδίου του Ψευδαργύρου	3
1.1 Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία	3
1.2 Νανοϋλικά και νανοδομές	4
1.3 Οξείδιο του ψευδαργύρου	6
1.4 Μέθοδοι σύνθεσης νανοδομών ZnO	8
1.4.1 Μέθοδος ατμού – υγρού – στερεού	9
1.4.2 Μέθοδος ατμού – στερεού	9
1.4.3 Υδροθερμική μέθοδος	10
1.5 Εφαρμογές νανοδομών του ZnO	11
1.5.1 Νανογεννήτριες	12
1.5.2 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου	13
1.5.3 Αισθητήρες Αερίων	14
1.5.4 Ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας	14
1.5.5 Δίοδοι εκπομπής φωτός υπεριώδους ακτινοβολίας	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Χημικοί Αισθητήρες	16
2.1 Εισαγωγή	16
2.2 Πλεονεκτήματα των αισθητήρων στη μικρο-κλίμακα	17
2.3 Χημική Ανίχνευση	17
2.4 Χαρακτηριστικά Χημικών Αισθητήρων	18
2.5 Κατηγορίες χημικών αισθητήρων	21
2.5.1 Ποτενσιομετρικοί αισθητήρες	21
2.5.2 Αμπερομετρικοί αισθητήρες	22
2.5.3 Αισθητήρες αγωγιμότητας	23
2.5.3.1 Αντίσταση επαφής	25
2.5.3.2 Αντίσταση όγκου	25
2.5.3.3 Αντίσταση επιφάνειας	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Σύνθεση Νανοδομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου	27
3.1 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης νανοραβδίων ZnO	27
3.1.1 Προετοιμασία και καθαρισμός των υποστρωμάτων	27
3.1.2 Επίστρωση του στρώματος πυρήνωσης	28
3.1.3 Διαδικασία ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO	30
3.2 Ανάπτυξη Νανοραβδίων ZnO	31
3.2.1 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του e-gel	32
3.2.2 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία ανόπτησης	35
3.2.3 Εξάρτηση από το είδος του υποστρώματος	41
3.2.4 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος ανάπτυξης	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Διατάξεων	63
4.1 Χημικοί αισθητήρες με διακλαδισμένα ηλεκτρόδια	63
4.1.1 Κατασκευή αισθητήρων IDE με νανοσωματίδια ZnO	64
4.1.2 Κατασκευή αισθητήρων IDE με νανοραβδία ZnO	67
4.2 Χημικοί αισθητήρες ενός νανοραβδίου ZnO	67
4.2.1 Μέθοδοι κατασκευής SN-FET ZnO	68
4.2.1.1 Αποκόλληση των νανοραβδίων από το υπόστρωμα	68
4.2.1.2 Τοποθέτηση νανοραβδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων	69
4.2.2 Αποτελέσματα	70
4.3 Χαρακτηρισμός Αισθητήρων IDE	72
4.3.1 Εισαγωγή	72
4.3.2 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας	73
4.3.2.1 Υγρασία	73
4.3.2.2 Πειραματική Διάταξη	74
4.3.2.3 Χαρακτηρισμός Διατάξεων	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Προοπτικές	89
Παράρτημα: Ανάλυση με λογισμικό ImageJ	91
Βιβλιογραφία	94

Περίληψη

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) αποτελεί είναι ημιαγωγικό υλικό με μεγάλο εύρος εφαρμογών στον τομέα της νανοτεχνολογίας και ειδικά της μικροηλεκτρονικής. Ο συνδυασμός των ηλεκτρικών, πιεζοηλεκτρικών και οπτοηλεκτρονικών το καθιστά ιδανικό για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων στη ναοκλίμακα. Οι νανοδομές του ZnO μπορούν να παρασκευαστούν με ένα πλήθος μεθόδων, με τον έλεγχο των παραμέτρων των οποίων είναι δυνατός ο έλεγχος των μορφολογικών χαρακτηριστικών των νανοδομών αυτών, με βάση την εκάστοτε εφαρμογή. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, οι νανοδομές του ZnO είναι ιδανικές για εφαρμογή σε μικρο-αισθητήρες, μία κατηγορία συσκευών που αναπτύσσεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια λόγω των διαρκών αυξανόμενων αναγκών για τέτοια συστήματα σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νανοραβδίων του ZnO με βάση την υδροθερμική μέθοδο και μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραγόντων στα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Οι παράγοντες των οποίων η επίδραση μελετήθηκε είναι η συγκέντρωση του διαλύματος e-gel, με την επίστρωση του οποίου δημιουργείται το στρώματα πυρήνωσης στα δείγματα, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η θερμική απόπτωση των δειγμάτων μετά την επίστρωση αυτή, το είδος του υποστρώματος και η συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης των νανοραβδίων. Το μήκος, η διάμετρος και η γωνία των νανοραβδίων με το υπόστρωμα φαίνεται να επηρεάστηκαν σημαντικά από τη συγκέντρωση του διαλύματος e-gel, τη θερμοκρασία απόπτωσης και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης, ενώ το είδος του υποστρώματος δε φάνηκε να επηρεάζει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών στον ίδιο βαθμό.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν χημικοί αισθητήρες με βάση τις νανοδομές του ZnO. Ειδικότερα, κατασκευάστηκαν αισθητήρες διακλαδισμένων ηλεκτροδίων (IDE) με α) νανοσωματίδια ZnO και β) νανοραβδία του ZnO. Ο χαρακτηρισμός των διατάξεων που κατασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον υγρασίας. Διαπιστώθηκε ότι οι αισθητήρες με νανοραβδία παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά με μικρότερο χρόνο απόκρισης και επιστροφής καθώς και μεγαλύτερη ευαισθησία. Όσον αφορά τους αισθητήρες με νανοραβδία ZnO, οι αισθητήρες που κατασκευάστηκαν με μικρότερο αριθμό επιστρώσεων του διαλύματος e-gel είναι αυτοί που παρουσιάζουν τις καλύτερες ιδιότητες.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a semiconducting material with a wide range of applications in the field of nanotechnology and especially microelectronics. The combination of its electrical, piezoelectric and optoelectronic properties makes it ideal for the manufacture of nanostructured electrical devices. The ZnO nanostructures can be synthesized by a variety of methods, controlling the parameters of which can lead to nanostructures with many different morphological characteristics, depending on the application. It is because of these properties that the ZnO nanostructures are ideal for micro-sensor applications, a category of devices that is rapidly growing in the recent years due to the continuously rising need for such systems in many aspects of everyday life.

In this work, ZnO nanowires were synthesized following the hydrothermal method and the effect of a number of parameters of the synthesis procedure to the final nanostructures was studied. The parameters of whom the effect was studied are the concentration of the e-gel solution used for the creation of the seeding layer on the samples by coating, the anneal temperature of the samples after the coating procedure, the substrate type and the precursor concentration of the growth solution. The length, the diameter and the angle of the nanowires with the substrate seem to have been strongly affected by the concentration of the e-gel solution, the anneal temperature and the precursor concentration of the growth solution, while the substrate type does not seem to affect the morphology of the nanowires in a similar way.

Subsequently, chemical sensors based on ZnO nanostructures were manufactured. The manufactured devices were interdigitated electrodes sensors (IDE) based on a) ZnO nanoparticles and b) ZnO nanowires. The devices were characterized by exposure to humidity. It was found that nanowire based sensors are generally better than nanoparticle based ones, with shorter response time and greater sensitivity. As far as ZnO nanowire based sensors are concerned, the sensors that were manufactured using a smaller number of e-gel solution coatings are the ones with better characteristics.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Νανοδομές Οξειδίου Του Ψευδαργύρου (ZnO)

1.1 Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία

Ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο χειρισμός και η κατασκευή υλικών και συσκευών στην κλίμακα των ατόμων ή μικρών ομάδων ατόμων. Η νανοκλίμακα μετριέται τυπικά σε νανόμετρα (10^{-9} μέτρα) και τα υλικά που κατασκευάζονται στην κλίμακα αυτή συνήθως παρουσιάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες λόγω των κβαντομηχανικών φαινομένων.

Η νανοτεχνολογία είναι ένα αρκετά διεπιστημονικό πεδίο καθώς εμπεριέχει αρχές της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της επιστήμης των υλικών και όλου του εύρους της μηχανικής. Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται ευρέως ως σύντομη αναφορά τόσο στο κομμάτι της επιστήμης όσο και στο κομμάτι της τεχνολογίας αυτού του ανερχόμενου πεδίου. Στενά καθορισμένη, η νανοεπιστήμη περιλαμβάνει μία βασική κατανόηση των φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων στην ατομική και στη σχεδόν ατομική κλίμακα. Επίσης, περιλαμβάνει τον ελεγχόμενο χειρισμό των ιδιοτήτων αυτών για την κατασκευή υλικών και λειτουργικών συστημάτων με μοναδικές δυνατότητες.

Σε αντίθεση με τις πρόσφατες προσπάθειες της μηχανικής, η φύση ανέπτυξε τη δική της «νανοτεχνολογία» κατά την πάροδο εκατομμυρίων ετών, αξιοποιώντας ένζυμα και καταλύτες για να οργανώσει με εξαιρετική ακρίβεια διαφορετικά είδη ατόμων και μορίων σε σύνθετες μικροσκοπικές δομές οι οποίες καθιστούν δυνατή την ύπαρξη ζωής. Αυτά τα φυσικά προϊόντα έχουν κατασκευαστεί με υψηλή αποδοτικότητα και διαθέτουν εντυπωσιακές δυνατότητες, όπως η δυνατότητα συλλογής ηλιακής ενέργειας, η μετατροπή αλάτων και νερού σε ζωντανά κύτταρα, η αποθήκευση και διαχείριση τεράστιου όγκου δεδομένων με τη χρήση δικτύων νευρικών κυττάρων, και η αντιγραφή δισεκατομμυρίων τμημάτων πληροφορίας αποθηκευμένης σε μόρια δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA).

Υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι για τις ποιοτικές διαφορές της συμπεριφοράς των υλικών στη νανοκλίμακα. Ο πρώτος, είναι τα κβαντομηχανικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα σε πολύ μικρές διαστάσεις και οδηγούν σε νέα πεδία της φυσικής και της χημείας. Ο δεύτερος, είναι ένα καθοριστικό χαρακτηριστικό της νανοκλίμακας, η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο των δομών αυτών. Αυτό σημαίνει πως κανένα άτομο δεν απέχει πολύ από κάποια επιφάνεια ή διεπιφάνεια και η συμπεριφορά των ατόμων σε αυτές τις θέσεις υψηλότερης ενέργειας έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του υλικού. Για παράδειγμα, η

αντιδραστικότητα ενός σωματιδίου μεταλλικού καταλύτη γενικά αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθός του. Ο μακροσκοπικός χρυσός είναι χημικά αδρανής, ενώ στη νανοκλίμακα ο χρυσός αποκτά υψηλή αντιδραστικότητα και καταλυτική δράση και η θερμοκρασία τήξης του μειώνεται. Επομένως, οι ιδιότητες των υλικών στη νανοκλίμακα εξαρτώνται και αλλάζουν με βάση το μέγεθος, τη σύσταση και τη δομή.¹

Οι πρώτες ιδέες γύρω από τη νανοεπιστήμη και τη νανοτεχνολογία εκφράστηκαν σε μία ομιλία με θέμα «There's Plenty of Room at the Bottom» από το φυσικό Richard Feynman σε μία συνάντηση της Αμερικανικής Κοινότητας Φυσικών στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Καλιφόρνια (CalTech), στις 29 Δεκεμβρίου του 1959, αρκετά πριν την πρώτη χρήση του όρου νανοτεχνολογία. Στην ομιλία του, ο Feynman περιέγραψε μία διεργασία στην οποία οι επιστήμονες θα μπορούσαν να χειριστούν και να ελέγξουν μεμονωμένα άτομα και μόρια. Περισσότερο από μία δεκαετία μετά, κατά τη διάρκεια των ερευνών του σχετικά με τις μηχανικές κατεργασίες υψηλής ακρίβειας, ο Καθηγητής Norio Taniguchi εισήγαγε τον όρο νανοτεχνολογία. Ωστόσο η σύγχρονη νανοτεχνολογία ξεκίνησε το 1981 με την εφεύρεση του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγος (Scanning Tunneling Microscope, STM).²

1.2 Νανοϋλικά και Νανοδομές

Σήμερα, νανοδομημένα υλικά έχουν αρχίσει να εμφανίζονται σε προϊόντα ευρείας χρήσης ενώ τεχνικές εργασίας στη νανοκλίμακα έχουν γίνει απαραίτητες στον τομέα της ηλεκτρονικής μηχανικής. Για παράδειγμα, δισεκατομμύρια μικροσκοπικών νανοϊνών, κάθε μία με μήκος περίπου 10 νανόμετρα, έχουν συνδεθεί μοριακά σε φυσικές και συνθετικές ίνες για να προσδώσουν στα ρούχα και σε άλλα είδη υφασμάτων προστασία από λεκέδες. Νανοκρύσταλλοι οξειδίου του ψευδαργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διαφανών αντιηλιακών που εμποδίζουν την υπεριώδη ακτινοβολία και νανοκρύσταλλοι αργύρου έχουν ενσωματωθεί σε επιδέσμους για να τους προσδώσουν αντιβακτηριδιακή δράση και για να εμποδίσουν πιθανές μολύνσεις.

Οι μελλοντικές εφαρμογές είναι αναρίθμητες. Η νανοτεχνολογία μπορεί να δώσει τη δυνατότητα κατασκευής ελαφρύτερων και μεγαλύτερης αντοχής υλικών που θα απαιτούν λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή τους σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, θα παράγουν μικρότερο όγκο αποβλήτων σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές παραγωγής και θα παρέχουν την προοπτική μεγαλύτερης απόδοσης στην κατανάλωση καυσίμων για χερσαίες, θαλάσσιες, εναέριας και διαστημικές μεταφορές. Νανοεπιστρώσεις τόσο για αδιαφανείς όσο και για

ημιδιαφανείς επιφάνειες, είναι πιθανό να τους προσδώσουν αντοχή σε διάβρωση, μηχανικές καταπονήσεις και ακτινοβολία. Νανοδομημένες ηλεκτρονικές, μαγνητικές και μηχανικές συσκευές και συστήματα με εξαιρετικές δυνατότητες επεξεργασίας πληροφοριών μπορεί να κατασκευαστούν, καθώς και χημικοί, φωτοχημικοί και βιολογικοί αισθητήρες. Νέα φωτοηλεκτρικά υλικά θα επιστρέψουν την κατασκευή αποδοτικών κελιών συλλογής ηλιακής ενέργειας και υβριδικές συσκευές μοριακών ημιαγωγών ίσως γίνουν οι κινητήριες δυνάμεις της νέας επανάστασης της εποχής της πληροφορίας. Οι πιθανές βελτιώσεις στους τομείς της υγείας, της ασφάλειας, της ποιότητας ζωής και της προστασίας του περιβάλλοντος είναι τεράστιες.

Με τη χρήση των διεργασιών της νανοτεχνολογίας, η συμβατική βιομηχανική παραγωγή μπορεί να αποκλίνει από την πορεία των μεταλλευτικών και χημικών εργαστηρίων του παρελθόντος. Οι πρώτες ύλες θα προέρχονται από άτομα χημικών στοιχείων που βρίσκονται σε αφθονία (άνθρακας, υδρογόνο, πυρίτιο) και με ακριβείς χειρισμούς θα κατασκευάζονται νανοδομημένα υλικά που θα παρουσιάζουν τις απαραίτητες ιδιότητες για την εκάστοτε εφαρμογή. Για παράδειγμα, άτομα άνθρακα μπορούν να συνδεθούν με πληθώρα γεωμετρικών συνδυασμών για την κατασκευή ινών, σωλήνων, μοριακών επιστρώσεων ή καλωδίων, και όλα με ανώτερη αναλογία αντοχής προς βάρος από ένα άλλο υλικό του άνθρακα, το διαμάντι. Επιπλέον, τέτοιες διεργασίες υλικών δεν απαιτούν καμινάδες, βιομηχανικό εξοπλισμό υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης ή έντονη ανθρώπινη εργασία. Αντίθετα, μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε με σύνθεση νέων δομών χρησιμοποιώντας συνδυαστικά χημικούς καταλύτες και συνθετικά ένζυμα, είτε κατασκευάζοντας τις δομές αυτές με βάση νέες τεχνικές βασισμένες στο σχεδιασμό και την αυτό-συναρμολόγηση των υλικών στη νανοκλίμακα σε χρήσιμα προκαθορισμένα σχέδια.

Η νανοτεχνολογία τελικά ενδέχεται να επιστρέψει στον άνθρωπο να κατασκευάσει σχεδόν κάθε είδος υλικού ή προϊόντος που δύναται να κατασκευαστεί με βάση τους νόμους της φυσικής και της χημείας. Ενώ τέτοιες δυνατότητες ίσως φαίνονται αρκετά απομακρυσμένες από τη σύγχρονη πραγματικότητα, ακόμη και η προσέγγιση της δεξιοτεχνίας της φύσης ως προς τις ενεργειακά αποδοτικές κατασκευές θα ήταν επαναστατική.

Επίσης επαναστατική θα είναι η κατασκευή μηχανικών διατάξεων στη νανοκλίμακα με σκοπό την ενσωμάτωσή τους σε μικρο- και μακροσκοπικά συστήματα. Για ακόμη μία φορά, η φύση δείχνει το δρόμο για την κατασκευή γραμμικών και περιστροφικών μοριακών κινητήρων. Αυτές οι βιολογικές μηχανές διεκπεραιώνουν εργασίες όπως η συστολή των μυών και η

μετακίνηση μικρών φορτίων μάζας στα κύτταρα ενώ τροφοδοτούνται από το ανακυκλώσιμο καύσιμο της τριφωσφορικής αδενosίνης. Η επιστημονική κοινότητα έχει μόλις αρχίσει να διαμορφώνει εργαλεία για την κατασκευή συστημάτων σε τόσο μικρή κλίμακα, με τη μεγαλύτερη πρόοδο να πραγματοποιούνται στον τομέα των ηλεκτρονικών και μαγνητικών συστημάτων επεξεργασίας και αποθήκευσης πληροφορίας. Οι τομείς της ενεργειακής απόδοσης και αυτο-επισκευής των βιολογικών συστημάτων τώρα αρχίζουν να γίνονται κατανοητοί.

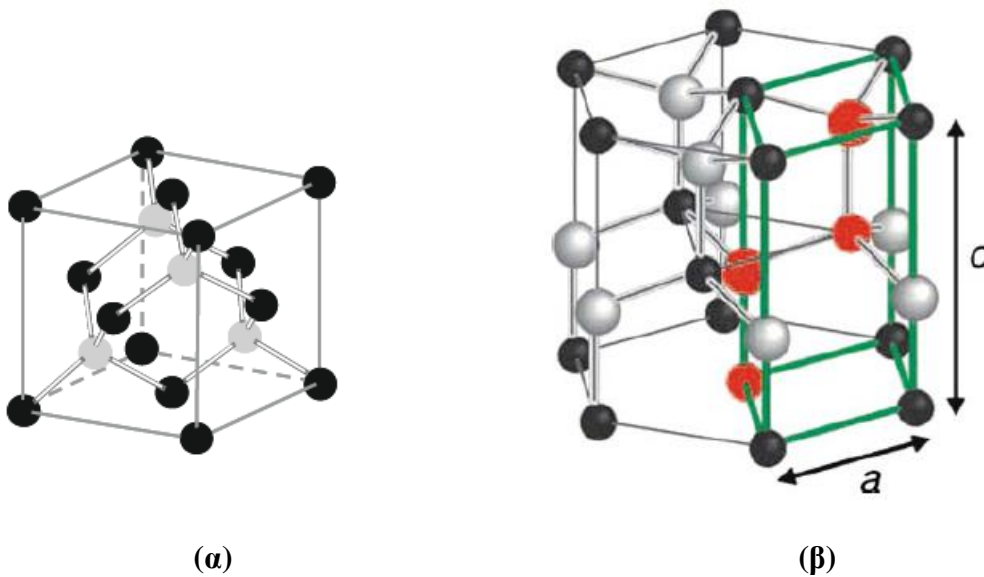
Ο πιθανός αντίκτυπος των διεργασιών, των συσκευών και των προϊόντων της νανοτεχνολογίας αναμένεται να είναι εκτεταμένος και να επηρεάσει σχεδόν κάθε τεχνολογία πληροφορίας, πηγή ενέργειας, αγροτικό προϊόν, ιατρική συσκευή, φαρμακευτική τεχνολογία και κάθε υλικό που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Ταυτόχρονα, οι διαστάσεις των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων στους ημιαγωγούς συνεχίζουν να συρρικνώνονται, με τα ελάχιστα μεγέθη πλέον να ανήκουν στη νανοκλίμακα. Παρομοίως, τα μαγνητικά υλικά μνήμης, που αποτελούν τη βάση των σκληρών δίσκων, έχουν πετύχει αρκετά μεγαλύτερη πυκνότητα μνήμης σας αποτέλεσμα της νανοδόμησης και της εκμετάλλευσης των νέων μαγνητικών φαινομένων στη νανοκλίμακα. Τα δύο τελευταία πεδία εκπροσωπούν μία ακόμη μεγάλη τάση, την εξέλιξη κριτικών στοιχείων της μικροτεχνολογίας στην περιοχή της νανοτεχνολογίας για τη βελτίωση της απόδοσης. Αυτές οι τεράστιες αγορές καθοδηγούνται από την ταχεία πρόοδο της τεχνολογίας της πληροφορίας.¹

1.3 Οξείδιο του Ψευδαργύρου

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι μια ένωση, που χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός, μεταξύ του ψευδαργύρου ($_{30}Zn$, ομάδα II_B) και του Οξυγόνου ($_{8}O$, ομάδα VI_A). Οι δεσμοί του ZnO στην κρυσταλλική του μορφή περιλαμβάνουν έναν sp^3 υβριδισμό των ηλεκτρονιακών τροχιακών, ο οποίος οδηγεί σε τέσσερα ισάξια ηλεκτρονιακά τροχιακά που τοποθετούνται στο χώρο σε τετραεδρική δομή. Στον ημιαγωγό κρύσταλλο που προκύπτει, τα δεσμικά sp^3 τροχιακά αποτελούν τη ζώνη σθένους ενώ η ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται από τα αντιδεσμικά τροχιακά.

Η τετραεδρική γεωμετρία των τροχιακών καθορίζει την κρυσταλλική δομή του ZnO . Κάθε ιόν Zn είναι συνδεδεμένο με τέσσερα ιόντα O σε τετραεδρικό σχηματισμό και το ανάποδο. Αυτή η γεωμετρική διαμόρφωση, η οποία είναι γνωστή από τα στοιχεία της ομάδας IV_A, όπως C (αδάμας), Si και Ge , είναι επίσης συνήθης για τις ενώσεις II-VI και III-V. Χαρακτηρίζεται ως ομοιοπολικός δεσμός, παρόλο που οι δεσμοί ενδέχεται να έχουν σημαντικό βαθμό πόλωσης

όταν πρόκειται για ιόντα με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα. Η τετραεδρική γεωμετρία χαρακτηρίζεται από μικρή πλήρωση χώρου και ουσιαστικά σταθεροποιείται από την γωνιακή ακαμψία των sp^3 υβριδικών τροχιακών. Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, τα γειτονικά τετράεδρα σχηματίζουν εναλλασσόμενα επίπεδα, στην περίπτωση του ZnO κάθε ένα αποτελείται από ένα επίπεδο ψευδαργύρου και ένα επίπεδο οξυγόνου. Γενικά αυτός ο σχηματισμός τετραέδρων μπορεί να οδηγήσει σε κυβική δομή σφαλερίτη (τύπου zinc-blende) ή σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη (τύπου wurzite), ανάλογα με τη σειρά των εναλλασσόμενων επιπέδων.



Εικόνα 1.1: (α) Κυβική κρυσταλλική δομή σφαλερίτη (zinc-blende), (β) Εξαγωνική κρυσταλλική δομή βουρτσίτη (wurzite).

Η φυσική κρυσταλλική δομή του ZnO είναι η εξαγωνική δομή του βουρτσίτη. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, έχει σταθερές πλέγματος $a=b=0.3249(6)$ nm και $c=0.52042(20)$ nm. Η ειδική πυκνότητας μάζας είναι $d=5.675$ gcm^{-3} . Ο δεσμός του ZnO είναι ισχυρά πολωμένος λόγω της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου, η οποία φτάνει 3.5 στην κλίμακα Pauling, σε αντίθεση με τη σχετικά χαμηλή τιμή ηλεκτραρνητικότητας του ψευδαργύρου, 0.91. Στην ισχυρή πολικότητα του δεσμού οφείλεται η προτίμηση της δομής του βουρτσίτη αντί για τη δομή του σφαλερίτη, η οποία προκύπτει για τετραεδρικά προσανατολισμένους δεσμούς με χαμηλότερη πολικότητα.³

Το ZnO μελετήθηκε για πρώτη φορά το 1912. Με την έναρξη της εποχής των ημιαγωγών μετά την ανακάλυψη του τρανζίστορ, πραγματοποιήθηκαν συστηματικές έρευνες πάνω στη χρήση του ZnO ως ημιαγωγίμο υλικό. Το 1969, ανακαλύφθηκαν οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του

ZnO, οι οποίες οδήγησαν στην πρώτη ηλεκτρονική εφαρμογή του ZnO ως λεπτό υμένιο σε διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Wave, SAW).

Σήμερα, η έρευνα σχετικά με τη χρήση του ZnO ως ημιαγωγικό υλικό έχει αναζωπυρωθεί μετά από έντονες διερευνητικές περιόδους τις δεκαετίες του 1950 και του 1970. Από το 1990 παρατηρείται μεγάλη αύξηση στον αριθμό των επιστημονικών δημοσιεύσεων με θέμα το ZnO. Το ανανεωμένο παρατηρούμενο ενδιαφέρον στο ZnO ως οπτοηλεκτρονικό υλικό έχει ως αφετηρία αναφορές σχετικά με την αγωγιμότητα τύπου p, τα τρανζίστορ λεπτών υμενίων οξειδίων και τη σημαντική πρόοδο στον τομέα κατασκευής νανοδομών.

Κύρια κινητήρια δύναμη της έρευνας του ZnO ως ημιαγωγικού υλικού είναι η προοπτική της χρήσης του ως ημιαγωγό ευρέως ενεργειακού διακένου για συσκευές εκπομπής φωτός και διαφανείς ηλεκτρονικές διατάξεις ή ηλεκτρονικές διατάξεις υψηλών θερμοκρασιών. Το ZnO έχει ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου (exciton binding energy) 60 meV, η οποία είναι υψηλότερη της χαρακτηριστικής θερμικής ενέργειας στους 300 K (26 meV). Επομένως, αναμένονται μηχανισμοί ηλεκτρονιοδέσμευσης σε θερμοκρασία δωματίου για συσκευές εκπομπής φωτός βασισμένες σε ZnO.

1.4 Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοδομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου

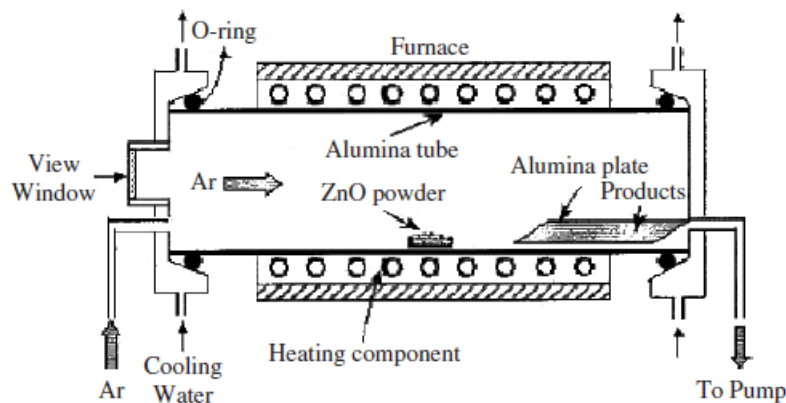
Λόγω του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος σχετικά με νανοδομές ZnO και τις πιθανές εφαρμογές τους, έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι σύνθεσης των νανοδομών αυτών. Κάθε μέθοδος ανάπτυξης νανοδομών χαρακτηρίζεται από διαφορετικά περιθώρια ευελιξίας και με έλεγχο των κατάλληλων παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει νανοδομές με διαφορετικά γεωμετρικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Συνήθως η σύνθεση των νανοδομών πραγματοποιείται είτε με βάση το μηχανισμό ατμού – στερεού ή το μηχανισμό ατμού – υγρού – στερεού, οι οποίοι πραγματοποιούνται σε κάμνο με σωλήνα χαλαζία, είτε με τη χρήση κάποιου διαλύματος. Στην κατηγορία των μεθόδων σύνθεσης νανοδομών σε διάλυμα ανήκει και η υδροθερμική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νανοδομών ZnO στην παρούσα εργασία. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι κύριες μέθοδοι σύνθεσης.

1.4.1 Μηχανισμός Ατμού – Υγρού – Στερεού

Κατά το μηχανισμό ατμού – υγρού – στερεού (VLS), η σύνθεση των νανοδομών πραγματοποιείται σε υπόστρωμα στο οποίο διασπείρονται με τη μορφή λεπτού υμενίου ή νανοσωματιδίων, καταλυτικά σωματίδια. Ως καταλυτικά σωματίδια χρησιμοποιούνται πολύτιμα μέταλλα. Οι αντιδρώντες ουσίες και το υπόστρωμα τοποθετούνται εντός του σωλήνα χαλαζία του καμίνου και καθώς η θερμοκρασία στον κάμινο αυξάνεται, τα καταλυτικά σωματίδια του υποστρώματος τήκονται. Η τήξη των καταλυτικών σωματιδίων οδηγεί στην άνοδο σταγονιδίων, μέσα στις οποίες διαλύονται τα ατμοποιημένα αντιδρώντα, δημιουργώντας ένα εύτηκτο σύστημα. Όταν ο καταλύτης φτάνει σε σημείο κορεσμού, το αντιδρών παγώνει σχηματίζοντας έναν κρύσταλλο ψευδαργύρου μεταξύ του υποστρώματος και του καταλύτη. Έτσι δημιουργείται η βάση για το τελικό νανοραβδίο, ενώ η διάμετρός του εξαρτάται από τις διαστάσεις του σταγονιδίου καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή του.⁵

1.4.2 Μηχανισμός Ατμού – Στερεού

Κατά το μηχανισμό ατμού – στερεού, οι αντιδρώντες ουσίες εισάγονται στο σωλήνα χαλαζία του καμίνου υπό τη μορφή σκόνης. Καθώς ο κάμινος θερμαίνεται, η σκόνη εξατμίζεται και η φάση ατμού που δημιουργείται συμπυκνώνεται υπό συγκεκριμένες στο προϊόν με τα επιθυμητά γεωμετρικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η τεχνική αυτή διαθέτει αρκετές παραμέτρους οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος. Οι παράμετροι αυτοί είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το φέρον αέριο και το υπόστρωμα που χρησιμοποιούνται εντός του θαλάμου της σύνθεσης. Οι παράμετροι αυτοί επιλέγονται και ρυθμίζονται τόσο πριν όσο και κατά τη διάρκεια της διεργασίας.⁶

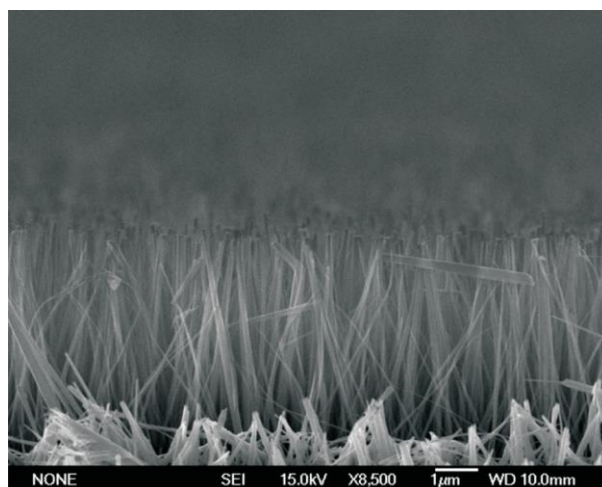
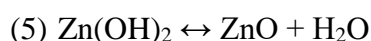
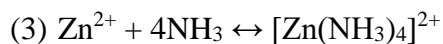
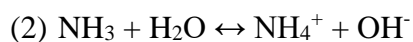
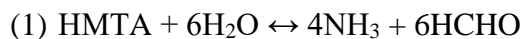


Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση καμίνου με σωλήνα χαλαζία

1.4.3 Υδροθερμική Μέθοδος

Η μέθοδος διαλύματος, γνωστή και ως υγρή χημική μέθοδος, είναι μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους σύνθεσης νανοδομών ZnO, συμπεριλαμβανομένων και των νανοραβδίων ZnO. Η μέθοδος διαλύματος περιγράφει κάθε μέθοδο σύνθεσης ZnO η οποία πραγματοποιείται εντός κάποιου διαλύματος ή υγρού. Τα διαλύματα μπορεί να είναι από αλκοολικά έως υδατικά, με τα τελευταία να είναι τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα. Κάθε μέθοδος σύνθεσης στην οποία χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα χαρακτηρίζεται υδροθερμική διεργασία ή υδροθερμική μέθοδος.

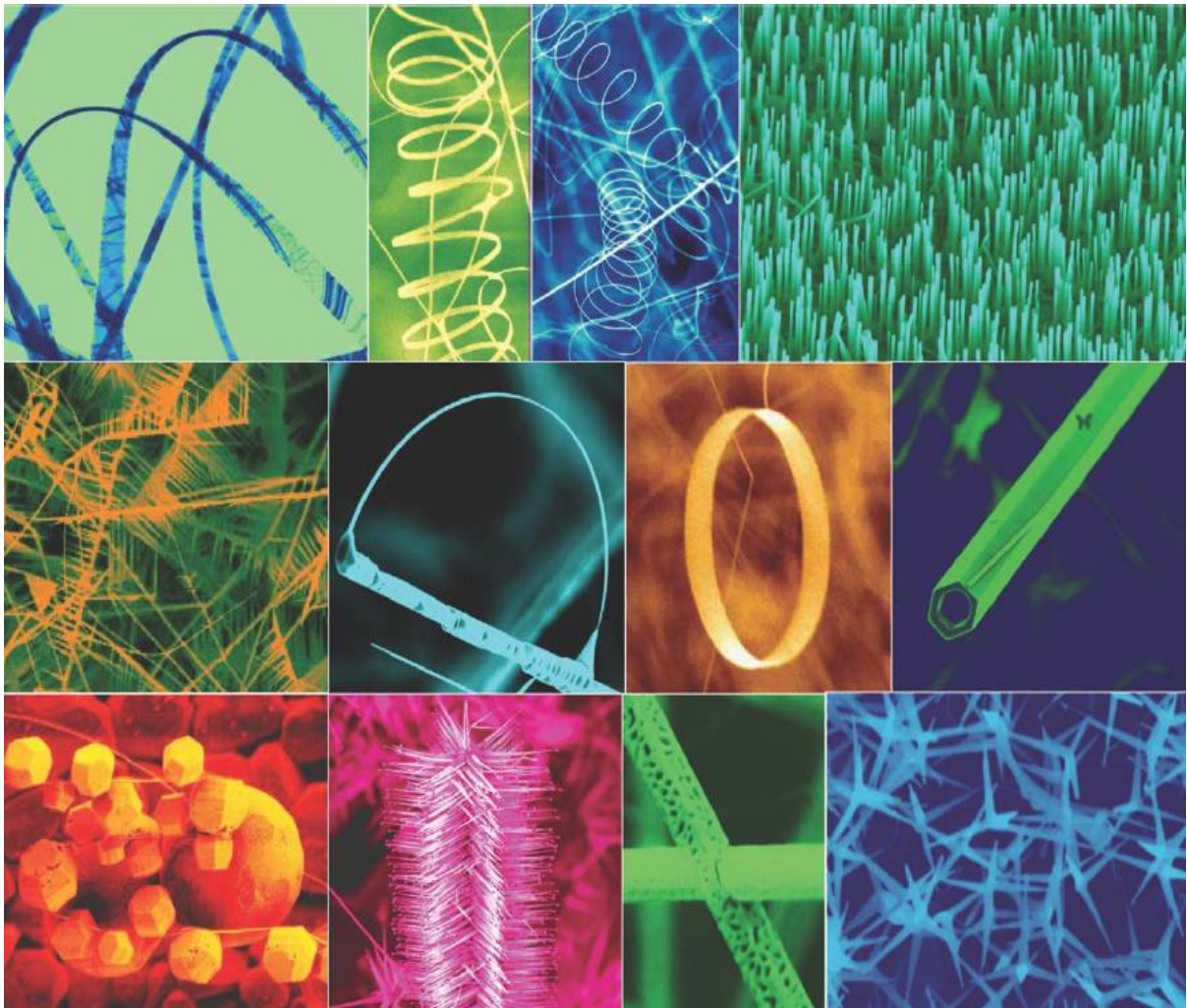
Η πιο συνήθης υδροθερμική μέθοδος για σύνθεση νανοραβδίων ZnO περιλαμβάνει ως αντιδρώντα νιτρικό ψευδάργυρο με έξι κρυσταλλικά νερά ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA). Ο νιτρικός ψευδάργυρος παρέχει ιόντα Zn^{2+} ενώ το νερό παρέχει ιόντα O^{2-} απαραίτητα για τη σύνθεση. Ο ρόλος της εξαμεθυλενοτετραμίνης δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ακόμα, αλλά είναι γνωστό πως συμβάλει στη σύνθεση των nanowires και δρα ως ρυθμιστή του pH. Η σύνθεση του ZnO μπορεί να γίνει κατανοητή από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Εικόνα 1.3. Εικόνα SEM νανοραβδίων ZnO αναπτυγμένα κάθετα σε υπόστρωμα

1.5 Εφαρμογές των Νανοδομών του ZnO

Το ZnO είναι ένα από τα σημαντικότερα υλικά για εφαρμογές στο πεδίο της νανοτεχνολογίας. Χαρακτηρίζεται από υψηλή ευελιξία και χρηστικότητα, καθώς η διαφοροποίηση των συνθηκών ανάπτυξης των νανοδομών του μπορεί να οδηγήσει σε δομές με διαφορετικά μορφολογικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Η δομή βουρτσίτη του ZnO και οι τρεις κύριες διευθύνσεις ανάπτυξης, $\langle 0001 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$ και $\langle 2110 \rangle$ επιτρέπουν την ανάπτυξη μίας ευρείας γκάμας νανοδομών ZnO. Για το λόγο αυτό, το ZnO αποτελεί την περισσότερο πολυποίκιλη κατηγορία νανοδομών μεταξύ όλων των μονοδιάστατων νανοδομών, συμπεριλαμβανομένων και των νανοσωλήνων άνθρακα. Παραδείγματα νανοδομών ZnO παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.4.



Εικόνα 1.4. Συλλογή νανοδομών του ZnO που μπορούν να παραχθούν με έλεγχο των παραμέτρων ανάπτυξης

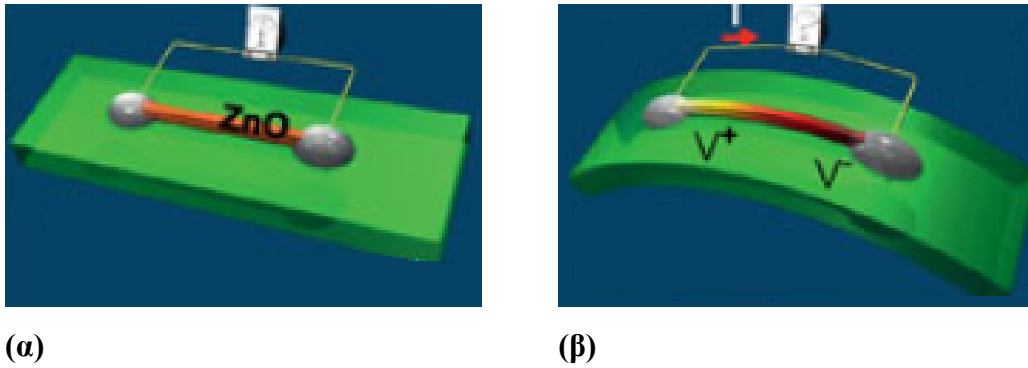
Το ZnO διαθέτει τρία κύρια πλεονεκτήματα. Είναι ένας ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό διάκενο (3.37 eV) και υψηλή ενέργεια δέσμευσης εξιτονίου (60 meV), και ένα σημαντικό λειτουργικό οξείδιο που παρουσιάζει υπεριώδη εκπομπή και διάφανη αγωγιμότητα. Είναι ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για την κατασκευή ηλεκτρομηχανικών αισθητήρων και μετατροπέων. Τέλος, το ZnO είναι βιο-ασφαλές και βιοσυμβατό, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιοϊατρικές εφαρμογές χωρίς την απαίτηση επικαλύψεων.

Το ZnO χρησιμοποιείται ήδη σε πολλές νανοτεχνολογικές εφαρμογές όπως φωτο-ανιχνευτές, ηλιακές κυψέλες διόδους εκπομπής φωτός και λέιζερ, λόγω της υπεριώδους εκπομπής και φωτοευαισθησίας που παρουσιάζει. Ως ημιαγωγός αποτελεί ιδανικό υλικό για μικροηλεκτρονικές διατάξεις και μικρομηχανικούς αισθητήρες αερίων, ενώ λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου δύναται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας μέσω νανογεννητριών. Κάποιες από τις σημαντικότερες εφαρμογές των νανοδομών του ZnO παρουσιάζονται αναλυτικότερα παρακάτω.

1.5.1 Νανογεννήτριες

Οι νανογεννήτριες είναι συσκευές στη μικρο-/νανοκλίμακα που έχουν την ιδιότητα να παράγουν ενέργεια από το περιβάλλον. Συγκεκριμένα η λειτουργία των συσκευών αυτών στηρίζεται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και δίνει τη δυνατότητα χρήσης της καθημερινής δραστηριότητας των ανθρώπων ως μηχανική ενέργεια σε μικρή κλίμακα, η οποία μετατρέπεται μέσω της συσκευής σε ηλεκτρική. Κατά το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, όταν ορισμένα υλικά υποστούν μηχανική τάση συσσωρεύεται σε αυτά ηλεκτρικό φορτίο.

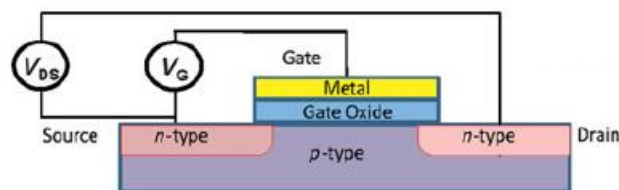
Το ZnO αποτελεί ιδανικό υλικό για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Ένα νανοραβδίο ZnO συνδεδεμένο με παράλληλο τρόπο σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα μίας νανογεννήτριας, για τη λειτουργικότητα της οποίας απαιτείται η ύπαρξη επαφής Schottky σε τουλάχιστον μία άκρη του νανοραβδίου. Όσο δεν ασκείται μηχανική τάση στο νανοραβδίο, αυτό παραμένει σε κατάσταση ισορροπίας. Μόλις ασκηθεί σε αυτό μηχανική τάση, η ηλεκτρική τάση που δημιουργείται λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου οδηγεί σε διαφορά στα επίπεδα Fermi στις δύο επαφές στα άκρα του νανοραβδίου.



Εικόνα 1.5. Νανογεννήτρια βασισμένη σε νανοραβδίο ZnO **(α)** σε κατάσταση ισορροπίας και **(β)** όταν ασκείται μηχανική τάση

1.5.2 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου

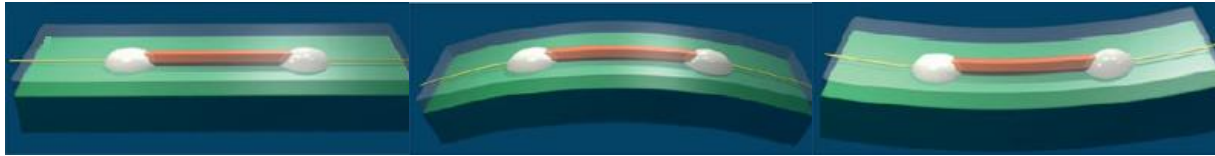
Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου κατασκευάζονται με τη χρήση μεμονωμένων νανοραβδίων. Μεγάλες δεσμίδες νανοραβδίων οξειδίου του πυριτίου ή οξειδίου του ψευδαργύρου διασπείρονται σε αιθανόλη με τη βοήθεια υπερήχων, έως ότου διαχωριστούν. Τα αιωρήματα αιθανόλης που προκύπτουν ξηραίνονται πάνω σε υπόστρωμα SiO₂/Si και χαρακτηρίζονται με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης σε λειτουργία μη επαφής. Στην περίπτωση των νανοραβδίων ZnO, το τρανζίστορ επίδρασης πεδίου κατασκευάζεται εναποθέτοντας τα διασκορπισμένα νανοραβδία επάνω σε προκαθορισμένες διατάξεις ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από χρυσό. Το πάχος του στρώματος οξειδίου του πυριτίου είναι 120 nm και το ηλεκτρόδιο του υποστρώματος κατασκευάζεται με εξάτμιση του χρυσού στην πλευρά του πυριτίου στο υπόστρωμα.



Εικόνα 1.6. Σχηματική απεικόνιση τρανζίστορ επίδρασης πεδίου οξειδίου μετάλλου

Αν χρησιμοποιηθεί πολυμερικό υπόστρωμα αντί για Si/SiO₂, μπορεί να κατασκευαστεί ένα πιεζοτρονικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Τα άκρα ενός νανοραβδίου, τα οποία αντιστοιχούν στα ηλεκτρόδια πηγής και εκροής του τρανζίστορ, στερεώνονται πάνω στο υπόστρωμα, και στη συνέχεια όταν ασκείται στο τρανζίστορ μηχανική τάση, δημιουργείται ηλεκτρική τάση

λόγω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Η ηλεκτρική τάση που δημιουργείται μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική αν ασκείται εφελκυστική ή θλιπτική τάση στο νανοραβδίον.



(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 1.7. Σχηματική απεικόνιση πιεζοτρονικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (α) σε κατάσταση ισορροπίας, (β) κατά την άσκηση εφελκυστικής τάσης και (γ) κατά την άσκηση θλιπτικής τάσης

1.5.3 Αισθητήρες Αερίων

Τα αγωγιμομετρικά λεπτά υμένα μέταλλου-ημιαγωγού αποτελούν τις περισσότερο ελπιδοφόρες συσκευές μεταξύ των χημικών αισθητήρων στερεάς κατάστασης, λόγω μικρών διαστάσεων, χαμηλού κόστους, μικρής ενεργειακής κατανάλωσης, επιτόπου λειτουργίας και υψηλής συμβατότητας με τις τεχνικές μικροηλεκτρονικής. Η αρχή λειτουργίας ανίχνευσης των αισθητήρων αερίων, κατασκευασμένων με βάση οξείδια μετάλλων, στηρίζεται στη μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιφανειακών συμπλόκων (όπως O^- , O_2^- , H^+ και OH^-) και των μορίων των αερίων που πρόκειται να ανιχνευθούν.

Οι μονοδιάστατες νανοδομές του ZnO , όπως τα νανοραβδία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητο υλικό σε έναν αισθητήρα αερίων λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτουν. Αέρια που μπορούν να ανιχνευθούν από αισθητήρες βασισμένους σε νανοραβδία ZnO είναι το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, η αμμωνία και το μοριακό υδρογόνο.

1.5.4 Ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας

Η κύρια αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, κατά το οποίο τα ηλεκτρικά φορτία που δημιουργούνται από ένα φωτόνιο διαχωρίζονται από μία p-n γέφυρα ή ένα φράγμα Schottky. Τα νανοραβδία ZnO έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές παραγωγής ανιχνευτών υπεριώδους ακτινοβολίας, δομή και η απόκριση των οποίων έχει βελτιωθεί σημαντικά με την πάροδο των χρόνων. Η ευαισθησία ενός φωτο-αισθητήρα, βασισμένου σε νανοραβδία ZnO , μπορεί να βελτιωθεί

σημαντικά με τον έλεγχο του φράγματος Schottky. Η κύρια αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, κατά το οποίο τα ηλεκτρικά φορτία που δημιουργούνται από ένα φωτόνιο διαχωρίζονται από μία p-n γέφυρα ή ένα φράγμα Schottky.

Αν το φράγμα Schottky είναι πολύ υψηλό ή πολύ χαμηλό, το φωτο-ρεύμα και επομένως η απόκριση του φωτο-αισθητήρα μειώνονται σημαντικά. Ρυθμίζοντας κατάλληλα το φράγμα Schottky, μέσω άσκησης μηχανικής τάσης, η ευαισθησία του φωτο-αισθητήρα μπορεί ενισχυθεί σημαντικά. Συγκεκριμένα η απόκριση μπορεί να ενισχυθεί κατά 530%, 190%, 9% και 15% σε υπεριώδη ακτινοβολία ισχύος 4.1 pW, 120.0 pW, 4.1 nW και 180.4 nW αντίστοιχα.

1.5.5 Δίοδοι εκπομπής φωτός υπεριώδους ακτινοβολίας

Λόγω του ενεργειακού διακένου του, το ZnO είναι ένας πολλά υποσχόμενος ημιαγωγός για εφαρμογή σε διόδους εκπομπής φωτός και λέιζερ υπεριώδους ακτινοβολίας. Ορισμένες ιδιότητες του ZnO είναι μάλιστα καλύτερες από αυτές άλλων ευρέως χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών με μεγάλο ενεργειακό διάκενο όπως το GaN και το SiC. Οι ιδιότητες αυτές αφορούν έντονη φωταύγεια διέγερσης σε συνδυασμό με υψηλή ενέργεια δέσμησης εξιτονίου της τάξεως των 60 meV.

Ωστόσο, παρά τη μεγάλη πρόοδο που έχει συντελεστεί τα τελευταία χρόνια στην τεχνολογία των νανοδομών ZnO, συνεχίζουν να υπάρχουν προβλήματα στην κατασκευή ποιοτικών νανοδομών ZnO p-τύπου που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Για το σκοπό αυτό προς το παρόν χρησιμοποιούνται κράματα ημιαγωγών ZnO n-τύπου και AlGaIn p-τύπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Χημικοί Αισθητήρες

2.1 Εισαγωγή

Παραδοσιακά, η ανίχνευση άγνωστων χημικών ουσιών πραγματοποιείται σε ένα αναλυτικό εργαστήριο με τη χρήση σύνθετου εξοπλισμού που μπορεί να περιλαμβάνει, για παράδειγμα, φασματόμετρο μάζας, χρωματογράφο, ακτίνες χ και τεχνολογίες υπέρυθρων ακτινών. Αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ ακριβείς και πιθανότατα ικανές να ανιχνεύσουν τις περισσότερες κατηγορίες άγνωστων χημικών ουσιών με μεγάλο βαθμό εμπιστοσύνης. Ωστόσο, τα αναλυτικά όργανα αυτά, συνήθως έχουν υψηλό κόστος κτήσης και λειτουργείας και ο χειρισμός τους πρέπει να γίνεται μόνο από κατάλληλα εκπαιδευμένο προσωπικό.

Επιπλέον οι σύγχρονες μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής καθιστούν απαραίτητη την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα σε πραγματικό χρόνο, τόσο για την ασφάλεια των εργαζομένων εντός του χώρου παραγωγής, όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος από τις εκπομπές βλαβερών αερίων. Ειδικά σχεδιασμένοι αισθητήρες με υψηλή ευαισθησία και επιλεκτικότητα σε συγκεκριμένα αέρια απαιτούνται τόσο για εφαρμογές περιβαλλοντικής προστασίας όσο και για θέματα εθνικής ασφάλειας.

Παράλληλα οι αισθητήρες τείνουν να ενσωματωθούν στην καθημερινότητα του σύγχρονου ανθρώπου και μέρα με τη μέρα γίνονται όλο και πιο σημαντικοί. Στη σύγχρονη εποχή οι αισθητήρες δε χρησιμοποιούνται μόνο από εργασία υψηλής τεχνολογίας ή μεγάλες βιομηχανικές μονάδες. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές κατηγορίες αισθητήρων που χρησιμοποιούνται από όλους κάθε μέρα, πολλές φορές χωρίς αυτό να γίνεται καν αντιληπτό. Αισθητήρες υπάρχουν στα αυτοκίνητα και τις οικιακές συσκευές, έως και σε ηλεκτρονικές συσκευές ευρείας κατανάλωσης όπως τα κινητά τηλέφωνα.

Για τους όλους αυτούς τους λόγους, καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια για την ανάπτυξη ανιχνευτικών συστημάτων χαμηλού κόστους στη μικροκλίμακα που θα στοχεύουν σε συγκεκριμένους δείκτες. Στο συγκεκριμένο τομέα έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές πρόοδοι με αποτέλεσμα τέτοια συστήματα να είναι διαθέσιμα, ωστόσο συχνά αυτού του τύπου οι αισθητήρες παρουσιάζουν προβλήματα ευαισθησίας, επιλεκτικότητας, σταθερότητας και επαναληψιμότητας.

2.2 Πλεονεκτήματα των αισθητήρων στη μικρο-κλίμακα

Η μικροηλεκτρονική είναι μία υποκατηγορία του πεδίου της ηλεκτρονικής και περιλαμβάνει το σχεδιασμό, την ανάπτυξη και την κατασκευή πολύ μικρών ηλεκτρονικών συσκευών και κυκλωμάτων. Οι συσκευές αυτές βασίζονται σε ημιαγωγούς και χρησιμοποιούν πολλά ηλεκτρικά στοιχεία αντίστοιχα με αυτά που βρίσκονται σε τυπικά ηλεκτρικά κυκλώματα όπως τρανζίστορ, πυκνωτές, διόδους και αντιστάτες. Κατά τις περασμένες δεκαετίες αναπτύχθηκε μεγάλος αριθμός μικρο-αισθητήρων για κάθε εφαρμογή ανίχνευσης όπως θερμοκρασία, πίεση, χημικά είδη, μαγνητικά πεδία, ακτινοβολία κλπ. Οι αισθητήρες αυτοί κατόρθωσαν να ξεπεράσουν σε θέμα λειτουργικότητας τους αντίστοιχους στη μακρο-κλίμακα.

Τα μικροσυστήματα προσφέρουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά μακρο-συστήματα σε τομείς όπως το κόστος παραγωγής, αφού για την κατασκευή τους απαιτούνται μικρότερες ποσότητες πρώτων υλών και είναι δυνατή η ταυτόχρονη παραγωγή πολλών διατάξεων. Επίσης υπερτερούν ως προς το κόστος λειτουργίας, με ενεργειακές απαιτήσεις που επιτρέπουν την κατασκευή αυτόνομων συστημάτων. Τέλος, συχνά χαρακτηρίζονται από μικρότερους χρόνους απόκρισης και υψηλότερη μετρητική αξιοπιστία σε σχέση με τα συμβατικά μετρητικά συστήματα.

2.3 Χημική Ανίχνευση

Ένας χημικός αισθητήρας είναι μία συσκευή που έχει τη δυνατότητα μετατροπής μίας χημικής ποσότητας σε ηλεκτρικό σήμα, με την αξιοποίηση του οποίου λαμβάνεται μία πληροφορία που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η μετρούμενη χημική ποσότητα. Η χημική ανίχνευση, η οποία πραγματοποιείται από τον αισθητήρα, αποτελεί το πρώτο βήμα αυτής της διαδικασίας απόκτησης πληροφορίας κατά την οποία γίνεται γνωστή η χημική σύνθεση ενός συστήματος σε πραγματικό χρόνο. Αυτό πραγματοποιείται μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ της επιλεκτικής στοιβάδας του αισθητήρα και του μετρούμενου χημικού είδους.

Τα χημικά είδη ή χημικές ουσίες υπάρχουν στο περιβάλλον υπό τη μορφή μιγμάτων σε στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Καθώς το μίγμα αυτό έρχεται σε επαφή με τον αισθητήρα, το μετρούμενο χημικό είδος αλληλεπιδρά συνήθως χημικά με το ημιαγωγικό υλικό της επιλεκτικής στοιβάδας του αισθητήρα. Η αλληλεπίδραση αυτή που μπορεί να είναι κάποια επιφανειακή χημική αντίδραση είτε και προσρόφηση του μετρούμενου χημικού είδους από το υλικό της επιλεκτικής

στοιβάδας, οδηγεί στη μεταβολή κάποιας ηλεκτρικής ιδιότητας του ημιαγώγιμου υλικού αυτού, η οποία δύναται να μετρηθεί. Το δεύτερο βήμα της διαδικασίας είναι η ενίσχυση και η απεικόνιση του ηλεκτρικού σήματος.

Συνδεδεμένος με τον αισθητήρα, υπάρχει κάποιος μετασχηματιστής, όπως ένας ενισχυτής ή ένας μετατροπέας σήματος που πραγματοποιεί μία πρώτη επεξεργασία στο λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα πριν την είσοδο του τελευταίου στον επεξεργαστή. Ο επεξεργαστής τροποποιεί κατάλληλα το λαμβανόμενο ηλεκτρικό σήμα ώστε να είναι δυνατή η αποθήκευση και η απεικόνισή του. Παράδειγμα του σταδίου αυτού είναι η μετατροπή ηλεκτρικού σήματος σε οπτικό για την απεικόνιση σε οθόνη ή σε μαγνητικό για την αποθήκευσή του.

Η ενίσχυση του ηλεκτρικού σήματος είναι απαραίτητη σε περιπτώσεις που παρά τη μεγάλη επιλεκτικότητα του αισθητήρα προς το επιθυμητό χημικό είδος, η ισχύς της αλληλεπίδρασης του αισθητήρα με το χημικό είδος είναι χαμηλή. Η χαμηλή αυτή ισχύς έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη πιθανότητα παραμόρφωσης του σήματος και επομένως οδηγεί σε αδυναμία μέτρησης. Άρα η επιλεκτικότητα του αισθητήρα καθορίζεται από κάποια χημική αλληλεπίδραση, όμως η ενίσχυση του σήματος πρέπει να παρέχεται από ένα φυσικό μετατροπέα.

Η σύνδεση της επιφάνειας χημικής αλληλεπίδρασης με το φυσικό τμήμα του αισθητήρα είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στη συνολική επίδοση του αισθητήρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η πολύ επιλεκτική αρχική αλληλεπίδραση μπορεί να καταστραφεί από τη χρήση ακατάλληλου μηχανισμού μετατροπής. Ο επακόλουθος χειρισμός του σήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετούς τρόπους με διαφορετικό βαθμό πολυπλοκότητας. Ωστόσο με τόσους διαφορετικούς αισθητήρες είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός συγκριτικού συστήματος παραμέτρων για την εκλογή κάθε φορά του κατάλληλου αισθητήρα για την εκάστοτε εργασία. Οι παράμετροι αυτοί συνοψίζονται στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα.^{7,8]}

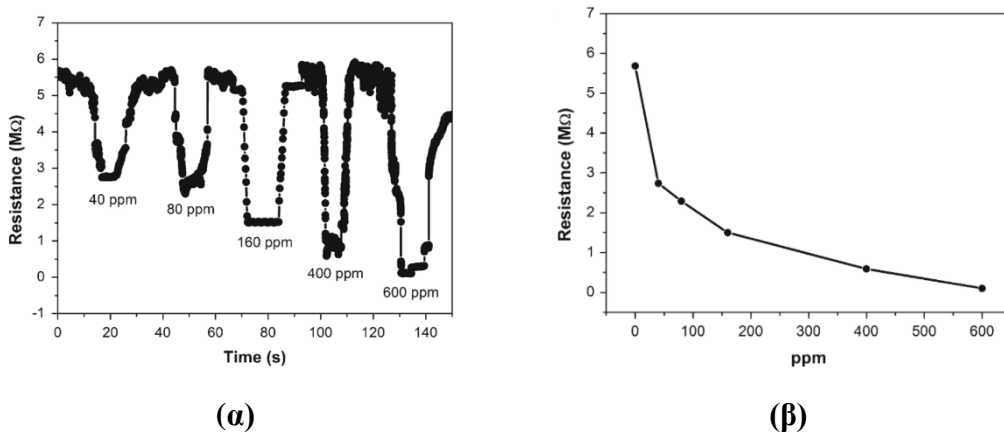
2.4 Χαρακτηριστικά Χημικών Αισθητήρων

Οι περισσότεροι χημικοί αισθητήρες μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση γενικά κριτήρια όλων των αισθητήρων όπως σταθερότητα, αξιοπιστία, επαναληψιμότητα, χρόνος απόκρισης και εύρος. Ειδικά στην περίπτωση της χημικής ανίχνευσης τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά είναι η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία. Επειδή οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την ποιοτική αλλά και την ποσοτική ταυτοποίηση μιας χημικής ουσίας, πρέπει να είναι

επιλεκτικοί και ευαίσθητοι ταυτόχρονα ως προς το επιθυμητό είδος-στόχο σε ένα μείγμα χημικών ειδών.

Η επιλεκτικότητα περιγράφει το βαθμό στον οποίο ο αισθητήρας είναι ικανός να αλληλεπιδράσει μόνο με το επιθυμητό είδος-στόχο, με μικρή ή και καθόλου παρεμβολή από τα άλλα χημικά είδη. Επομένως, για την αξιολόγηση της επίδοσης ενός χημικού αισθητήρα, είναι πολύ σημαντική η ποσοτικοποίηση της επιλεκτικότητάς του. Οι περισσότεροι αισθητήρες δεν είναι υψηλά επιλεκτικοί ως προς ένα χημικό είδος, αλλά αποκρίνονται σε πολλά διαφορετικά χημικά είδη με διαφορετικό βαθμό ευαισθησίας. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιοι τύποι αισθητήρων με την ικανότητα να είναι πολύ επιλεκτικοί, επειδή βασίζονται σε επιλεκτικά υλικά ή μηχανισμούς.

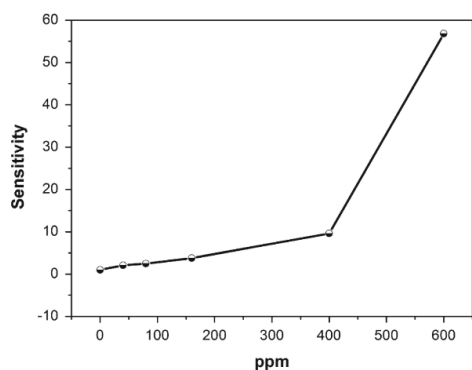
Η ευαισθησία περιγράφει την ελάχιστη μεταβολή συγκέντρωσης που μπορεί να ανιχνευθεί επιτυχημένα και επανειλημμένα από μία συσκευή. Ο υπολογισμός της ευαισθησίας ενός χημικού αισθητήρα μπορεί να γίνει με την κατασκευή καμπύλων βαθμονόμησης με χρήση πρότυπων χημικών σε γνωστές συγκεντρώσεις. Η χημική ευαισθησία θα προκύψει από την κλίση της γραφικής παράστασης της χημικής συγκέντρωσης προς την απόκριση του αισθητήρα.



Εικόνα 2.1. Μεταβολή της αντίστασης **(α)** με το χρόνο για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης και **(β)** με τη συγκέντρωση για αισθητήρα αιθανόλης βασισμένο σε νανοραβδίο ZnO

Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό για έναν αισθητήρα είναι η ακρίβεια, που στην πραγματικότητα ορίζεται ως ανακρίβεια. Η ανακρίβεια προσδιορίζεται ως το μέτρο της μεγαλύτερης απόκλισης μίας τιμής που καταγράφεται στον αισθητήρα από την ιδανική ή την

πραγματική τιμή. Η απόκλιση μίας ιδανικής συνάρτησης μεταφοράς μπορεί να περιγραφεί ως



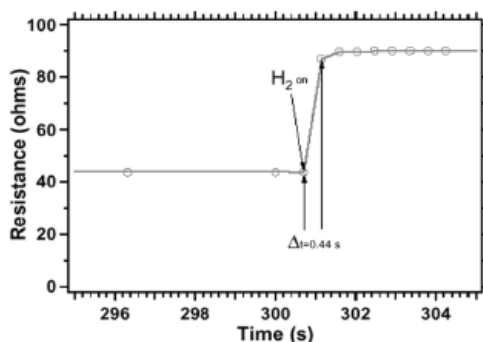
Εικόνα 2.2. Μεταβολή της ευασθησίας με τη συγκέντρωση για αισθητήρα αιθανόλης βασισμένο σε νανοραβδίο ZnO

η διαφορά της τιμής που καταγράφεται στην έξοδο με την τιμή εισόδου. Η ακρίβεια ενός αισθητήρα συνήθως ρυθμίζεται κατά τη βαθμονόμησή του.

Η διακριτική ικανότητα είναι ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή ενός αισθητήρα. Το χαρακτηριστικό αυτό περιγράφει την ελάχιστη τιμή που μπορεί να καταγράψει ο αισθητήρας αυτός.

Συνήθως η διακριτική ικανότητα του αισθητήρα ορίζεται ως τριπλάσια της τυπικής απόκλισης, ενώ εξαρτάται σημαντικά από το θόρυβο που εισάγεται στη μέτρηση από το ίδιο το όργανο μέτρησης αλλά και άλλους εξωγενείς παράγοντες.

Εξίσου σημαντικός παράγοντας για την αξιολόγηση ενός αισθητήρα είναι ο χρόνος απόκρισης. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται από τη χρονική στιγμή μεταβολής της αλλαγής της συγκέντρωσης του μετρούμενου χημικού είδους έως τη χρονική στιγμή που ο αισθητήρας αντιλαμβάνεται τη μεταβολή αυτή και λαμβάνει το 90% της τελικής τιμής.



Εικόνα 2.3. Απεικόνιση του τρόπου υπολογισμού του χρόνου απόκρισης κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του μετρούμενου χημικού είδους (H_2)

Τέλος, απαραίτητα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα είναι η σταθερότητα, η αξιοπιστία και η επαναληψιμότητα των μετρήσεών του. Η επαναληψιμότητα προσδιορίζει την ικανότητα του αισθητήρα να μη μεταβάλλει την ένδειξη του όταν η συγκέντρωση του μετρούμενου χημικού

είδους παραμένει σταθερή. Αντίστοιχα, ως σταθερότητα και αξιοπιστία ορίζεται η ικανότητα του αισθητήρα να λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

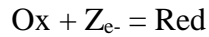
2.5 Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων

Οι αισθητήρες που μετρούν απευθείας τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός χημικού είδους – στόχου ή την επίδραση του είδους – στόχου στις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός άλλου υλικού, αποτελούν συνήθως τους οικονομικότερους εμπορικά διαθέσιμους ανιχνευτές. Με τη χρήση αυτών των αισθητήρων, η ανίχνευση μπορεί να είναι είτε μία αντιστρεπτή αλληλεπίδραση είτε μία μη αντιστρεπτή αλληλεπίδραση η οποία θα οδηγήσει στην αποσύνθεση του χημικού είδους. Οι συσκευές αυτές, καθώς και τα ηλεκτρονικά συστήματα που υποστηρίζουν τη λειτουργία τους, έχουν συνήθως απλό σχεδιασμό και τα τελικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απαιτητικές εφαρμογές.^[7]

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι η μεγαλύτερη και η παλαιότερη κατηγορία χημικών αισθητήρων. Κάποιοι έχουν φτάσει σε εμπορική ωριμότητα ενώ άλλοι βρίσκονται ακόμα σε διάφορα στάδια διαμόρφωσης και σχεδιασμού. Ο χαρακτηρισμός «ηλεκτροχημικοί αισθητήρες» είναι αρκετά αόριστος καθώς στην κατηγορία αυτή ανήκει ένα πολύ μεγάλο εύρος αισθητήρων, από ηλεκτρόδια ενζύμων και αισθητήρες οξειδίου υψηλής θερμοκρασίας έως κυψέλες καυσίμου και αισθητήρες επιφανειακής αγωγιμότητας. Κάθε ένας από αυτούς τους αισθητήρες εντάσσεται στην ευρεία έννοια της λέξης «ηλεκτροχημεία» ως η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρισμού και χημείας. Τρεις κύριες κατηγορίες ηλεκτροχημικών αισθητήρων, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω, είναι οι ποτενσιομετρικοί αισθητήρες, οι οποίοι μετρούν ηλεκτρική τάση, οι αμπερομετρικοί αισθητήρες, οι οποίοι μετρούν ένταση ρεύματος, και οι αισθητήρες αγωγιμότητας, οι οποίοι μετρούν αγωγιμότητα.⁸

2.5.1 Ποτενσιομετρικοί Αισθητήρες

Οι αισθητήρες αυτοί χρησιμοποιούν την επίδραση της συγκέντρωσης ισορροπίας της οξειδοαγωγικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Στη διεπιφάνεια αυτή μπορεί να προκύψει μία ηλεκτρική τάση λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης που παρουσιάζεται παρακάτω. Με Ox συμβολίζεται το οξειδωτικό μέσο, Z_e είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση και Red το προϊόν που ανάγεται.



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια (στη συγκεκριμένη περίπτωση στο ηλεκτρόδιο καθόδου διότι πρόκειται για καθοδική αντίδραση) και για αυτό ονομάζεται half-cell αντίδραση. Σε θερμοδυναμικές συνθήκες οιονεί ισορροπίας μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση του Nernst, η οποία γράφεται ως εξής:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*}$$

Όπου C_O^* και C_R^* οι συγκεντρώσεις οξειδωτικού και αναγωγικού αντίστοιχα, n ο αριθμός ηλεκτροδίων που μεταφέρεται, F η σταθερά του Faraday, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και E_0 η τάση του ηλεκτροδίου σε κανονικές συνθήκες. Σε έναν ποτενσιομετρικό αισθητήρα πραγματοποιούνται δύο half-cell αντιδράσεις ταυτόχρονα σε κάθε ηλεκτρόδιο. Ωστόσο, μόνο η μία από αυτές τις δύο αντιδράσεις περιλαμβάνει το είδος – στόχο που πρόκειται να ανιχνευθεί.

Η μέτρηση της τάσης του κελιού ενός ποτενσιομετρικού αισθητήρα πραγματοποιείται σε συνθήκες μηδενικού ρεύματος και οιονεί ισορροπίας, επομένως συνήθως απαιτείται ενισχυτής υψηλής εμπέδησης εισόδου και χαμηλού bias current. Το σημαντικότερο εξάρτημα όλων των ιοντικών ποτενσιομετρικών αισθητήρων είναι μία επιλεκτική ιοντοεναλλακτική μεμβράνη. Η μεμβράνη αυτή καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο ο αισθητήρας αποκρίνεται στο ιόν – στόχο κατά την παρουσία άλλων ιοντικών συστατικών σε ένα δείγμα. Η μεμβράνη δημιουργεί μία μη πολωμένη διεπιφάνεια με το διάλειμμα.⁷

Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται σε συνθήκες μηδενικού ρεύματος, επομένως αυτές είναι οι συνθήκες λειτουργίας της συγκεκριμένης κατηγορίας αισθητήρων. Από την οπτική της μεταφοράς φορτίου, υπάρχουν δύο ειδών ηλεκτροχημικών διεπιφανειών, οι ιδανικά πολωμένες διεπιφάνειες και οι μη πολωμένες διεπιφάνειες. Οι ιδανικά πολωμένες επιφάνειες είναι μόνο θεωρητικές και επομένως δεν υπάρχουν χημικοί αισθητήρες βασισμένοι σε αυτές. Εξετάζεται μόνο η περίπτωση μη πολωμένων επιφανειών, στην οποία τουλάχιστον ένα φορτισμένο είδος μετακινείται μεταξύ των δύο φάσεων.⁸

2.5.2 Αμπερομετρικοί Αισθητήρες

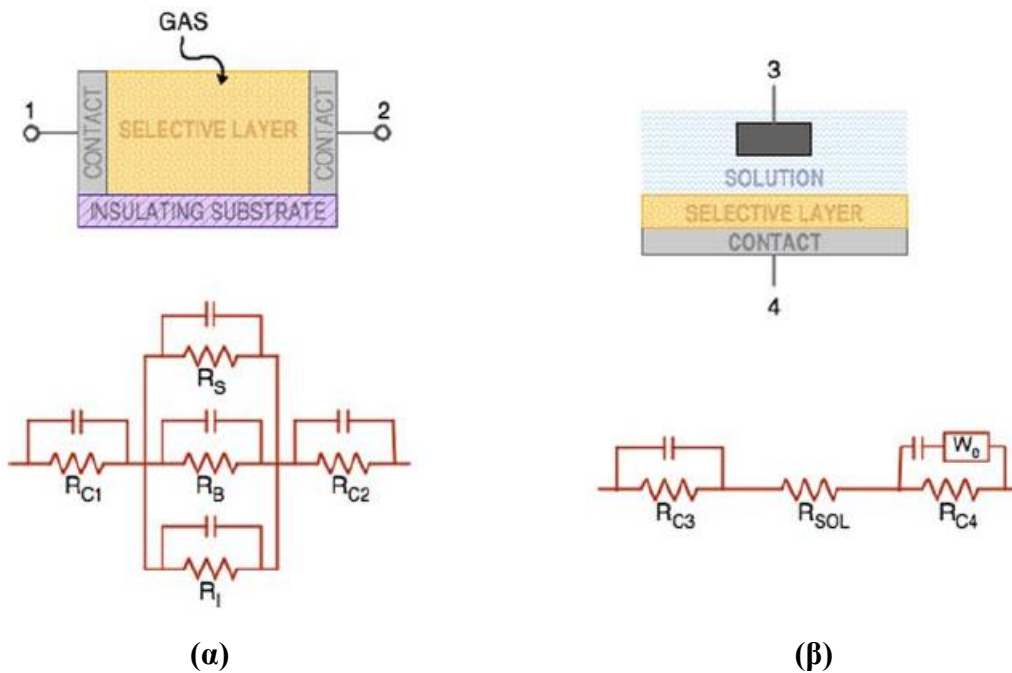
Στην περίπτωση των αμπερομετρικών αισθητήρων, το ηλεκτρόδιο πολώνεται από μία προκαθορισμένη τάση και μετριέται το λαμβανόμενο ρεύμα ηλεκτρόλυσης. Υπό

συγκεκριμένες συνθήκες επιτυγχάνεται κορεσμός και το περιοριστικό ρεύμα είναι αντίστοιχο της πραγματικής συγκέντρωσης. Σε αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρικό ρεύμα είναι μία έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης. Το ηλεκτρόδιο δε βρίσκεται απαραίτητα σε θερμοδυναμική ισορροπία με τον αναλύτη και δεν είναι απαραίτητη η επίτευξη αυτής τη ισορροπίας. Επομένως, ο χρόνος απόκρισης ενός αμπεριμετρικού αισθητήρα είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο ενός ποτενσιομετρικού αισθητήρα. Επιπλέον ο αισθητήρας αυτός παρέχει μεγάλη ποσοτική ακρίβεια ως προς τη μετρούμενη συγκέντρωση και μπορεί να σχεδιαστεί στη ναοκλίμακα ευκολότερα από έναν ποτενσιομετρικό.⁹

2.5.3 Αισθητήρες Αγωγιμότητας

Οι αισθητήρες που κατασκευάζονται στην παρούσα εργασία, με τις μεθόδους που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια, ανήκουν στην κατηγορία των αισθητήρων αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την αντίσταση και συνδέεται με την ένταση και την τάση σύμφωνα με το γενικευμένο νόμο του Ohm. Μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το 1 Siemens, που είναι η αντίστροφη μονάδα μέτρησης του 1 Ohm. Η αγωγιμότητα δεν πρέπει να συγχέεται με την ειδική αγωγιμότητα που αποτελεί μία φυσική ιδιότητα των υλικών και έχει ως μονάδα μέτρησης το $1 \text{ Siemens}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Οι αισθητήρες των οποίων η μέτρηση στηρίζεται στην αγωγιμότητα αποκαλούνται και χημικοί αντιστάτες (chemiresistors) και η κατασκευή τους είναι αρκετά απλή, σε αντίθεση με την ερμηνεία των αποκρίσεών τους και το μηχανισμό λειτουργίας τους. Οι χημικοί αντιστάτες αποτελούν κατά βάση ηλεκτροχημικές συσκευές και επομένως η ερμηνεία των αποτελεσμάτων τους και η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού τους πρέπει να πραγματοποιηθεί με βάση γενικούς κανόνες λειτουργίας ηλεκτροχημικών κελιών.



Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση χημικών αντιστατών και των ισοδύναμων κυκλωμάτων τους, **(α)** παράλληλη διάταξη, **(β)** μετρητής εμπέδησης

Οι αισθητήρες αγωγιμότητας είναι συνήθως διπολικές συσκευές, όμως μπορεί να διαθέτουν διαφορετικές διαμορφώσεις και επομένως διαφορετικά διαγράμματα ισοδύναμων κυκλωμάτων, όπως στις Εικόνες 2.4.(α) και (β). Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από μία σειρά αντιστάσεων και χωρητικοτήτων. Το μετρούμενο χημικό είδος αλληλεπιδρά με την επιλεκτική στοιβάδα (selective layer) και η απόκριση του αισθητήρα προκύπτει από τη μεταβολή των ισοδύναμων αντιστάσεων. Για το σκοπό αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη η αντίσταση επαφής (R_c) μεταξύ των ηλεκτροδίων και της επιλεκτικής στοιβάδας, η αντίσταση όγκου (R_b) και η επιφανειακή αντίσταση (R_s) της επιλεκτικής στοιβάδας, και η αντίσταση διεπαφής (R_i) που είναι τοποθετημένη στη διεπιφάνεια επιλεκτικής στοιβάδας και μονωτικού υποστρώματος. Η συνολική μεταβολή της αντίστασης μετριέται από τα άκρα της διάταξης.

Στην περίπτωση που οι μετρήσεις των αισθητήρων πραγματοποιούνται υπό συνεχές ρεύμα, όπως στην περίπτωση της διάταξης της εικόνας 2.4.(α), η απόκριση του αισθητήρα προκύπτει από τη μεταβολή των αντιστάσεων επιφάνειας (R_s), επαφής (R_c) και όγκου (R_b), αγνοώντας τις χωρητικότητες του ισοδύναμου κυκλώματος. Στην περίπτωση διατάξεων όπως αυτή που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.4.(β), οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος και η απόκριση λαμβάνεται από τη μεταβολή των χωρητικοτήτων. Σε αυτή την περίπτωση ανήκουν οι αισθητήρες εμπέδησης.

2.5.3.1 Αντίσταση επαφής

Στους περισσότερους αισθητήρες αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από μέταλλο, επομένως ηλεκτρικά αγωγία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των τύπων επαφών που μπορεί να υπάρχουν σε έναν αισθητήρα σε επαφές μετάλλου – μετάλλου, επαφές μετάλλου – μονωτή – μετάλλου, επαφές μετάλλου – ημιαγωγού και επαφές μετάλλου – μονωτή – ημιαγωγού. Οι επαφές μετάλλου – μετάλλου είναι συνήθως ωμικές με αποτέλεσμα η αντίσταση επαφής να μη μεταβάλλεται λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων.

Αν ως επιλεκτική στοιβάδα χρησιμοποιείται κάποιος ημιαγωγός, είναι πιθανό να δημιουργηθεί φράγμα Schottky στην επαφή μετάλλου – ημιαγωγού, το οποίο θα επιτρέψει τη μεταβολή της αντίστασης λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων. Το ρεύμα που διέρχεται από μία δίοδο Schottky είναι μία σημαντικά μη γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χημική ανίχνευση. Η μέτρηση πραγματοποιείται εφαρμόζοντας μία τιμή ηλεκτρικής τάσης στη διάταξη και καταγράφοντας τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος κατά την έκθεση στο μετρούμενο χημικού είδος.

2.5.3.2 Αντίσταση όγκου

Η αντίσταση όγκου (σ) εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φορέων ηλεκτρικού φορτίου και την κινητικότητά τους, κάθε μία από τις οποίες μπορεί να μεταβληθεί κατά την έκθεση στο μετρούμενο χημικό είδος. Κατά την έκθεση της επιλεκτικής στοιβάδας σε κάποιο μετρούμενο χημικό είδος, π.χ. κάποιο αέριο, το αέριο εισέρχεται στο εσωτερικό της στοιβάδας και στη συνέχεια δημιουργεί σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου με τη στοιβάδα. Η διαδικασία αυτή επηρεάζει τη συνολική αγωγιμότητα. Στην περίπτωση ενός εξωγενούς ημιαγωγού, η συνολική αγωγιμότητα καθορίζεται από τη συνδυασμένη προσφορά των οπών και την ηλεκτροδίων όπως περιγράφεται από την παρακάτω γενική εξίσωση:

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

Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, όπου $C_n = C_p = C_i$, η εξίσωση απλοποιείται:

$$\sigma = eC_i(\mu_p + \mu_n)$$

όπου μ_p και μ_n η κινητικότητα των θετικών και των αρνητικών φορέων ηλεκτρικού φορτίου αντίστοιχα.

2.5.3.3 Αντίσταση επιφάνειας

Η μεταβολή, λόγω χημικής δράσης, της αγωγιμότητας επιφάνειας είναι η αρχή λειτουργίας κάποιων από τους πιο πετυχημένους εμπορικά χημικούς αισθητήρες, τους αισθητήρες υψηλής θερμοκρασίας ημιαγώγιμου οξειδίου. Ο λόγος της εμπορικής τους επιτυχίας είναι ότι η επίδοση και το κόστος τους είναι αντίστοιχα με τις πρακτικές ανάγκες πολλών εφαρμογών, ειδικά αυτών στην αυτοκινητοβιομηχανία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Σύνθεση Νανοδομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου

3.1 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης νανοραβδίων ZnO

Η σύνθεση των νανοραβδίων ZnO πραγματοποιήθηκε με χρήση της υδροθερμικής μεθόδου, όπως αυτή περιγράφηκε στο κεφάλαιο 1. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων τόσο στο στάδιο της δημιουργίας του στρώματος πυρήνωσης στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στο στάδιο της ανάπτυξης των νανοραβδίων πάνω στο ήδη επιστρωμένο υπόστρωμα. Συνολικά προέκυψαν 24 δείγματα, τα οποία διαχωρίζονται σε 4 σειρές δειγμάτων. Παρακάτω παρουσιάζεται η αναλυτική πειραματική διαδικασία για τα δείγματα αυτά.

3.1.1 Προετοιμασία και καθαρισμός των υποστρωμάτων

Για τη μελέτη της ανάπτυξης των νανοραβδίων ZnO χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υποστρωμάτων : α) δισκία Si και β) δισκία Si με θερμικό οξείδιο στην επιφάνεια. Αρχικά, τα δισκία Si καθαρίστηκαν με υγρό χημικό καθαρισμό χρησιμοποιώντας το διάλυμα piranha. Το διάλυμα αυτό αποτελείται από ένα μίγμα θειικού οξέος (H_2SO_4 , 98%) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%). Ο καθαρισμός αυτός αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα διότι αφαιρεί οργανικά υπολείμματα από την επιφάνεια των δισκίων διατηρώντας τα επιφανειακά μικροσωματίδια σε επιτρεπτό επίπεδο ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω επεξεργασία των δισκίων σε συνθήκες καθαρού χώρου. Συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Ποτήρι ζέσεως από Quartz τοποθετείται στην ειδική εστία με απαγωγό. Το διάλυμα piranha είναι ισχυρά οξειδωτικό και αντιδρά εξωθερμικά κατά την ανάμειξη των αντιδρώντων. Στο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 500ml H_2O_2 και 500ml H_2SO_4 με τη συγκεκριμένη σειρά.
- Τα δισκία τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα από quartz και τοποθετήθηκαν στο διάλυμα για 20 λεπτά.
- Στη συνέχεια τα υποστρώματα ξεπλύθηκαν με καθαρό νερό (DI) και στεγνώθηκαν σε ειδική συσκευή καθαρισμού και ξήρανσης με ροή αζώτου.

Τα υποστρώματα Si αποθηκεύτηκαν στον καθαρό χώρο και κάποια από αυτά επιλέχθηκαν για την διαδικασία της ξηρής θερμικής οξείδωσης. Τα δισκία τοποθετήθηκαν με ειδικό δειγματοφορέα στο φούρνο οξείδωσης όπου αέριο οξυγόνο σε θερμοκρασία 1050 °C αντιδρά

με το Si για το σχηματισμό SiO₂ στην επιφάνειά του. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά ελεγχόμενη με αποτέλεσμα την ανάπτυξη οξειδίου υψηλής ποιότητας, καθαρότητας και χαμηλής τραχύτητας. Η ανάπτυξη διήρκησε 80 λεπτά με τελικό πάχος οξειδίου 100nm. Αξίζει να σημειωθεί πως μετά των καθαρισμό piranha και λόγω του οξειδωτικού του χαρακτήρα στην επιφάνεια των δισκίων αναπτύσσεται ένα λεπτό υμένιο SiO₂, της τάξης των 3 - 5 nm το οποίο μετατρέπει την επιφάνεια του δισκίου από υδρόφοβη σε υδρόφιλη το οποίο αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιτυχημένη επίστρωση του στρώματος πυρήνωσης. Τέλος, τα δισκία κόπηκαν σε 4 κομμάτια (τεταρτημόρια) και η διαδικασία καθαρισμού piranha επαναλήφθηκε πριν τη διαδικασία επίστρωσης του στρώματος πυρήνωσης.

3.1.2 Επίστρωση του στρώματος πυρήνωσης

Το στρώμα πυρήνωσης αποτελεί το λεπτό υμένιο ZnO το οποίο εναποτίθεται στα υποστρώματα και αποτελεί τη βάση πάνω στην οποία θα πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των νανοραβδίων. Η διαδικασία δημιουργίας των σημείων πυρήνωσης (seeds) πραγματοποιείται με τη θερμική αποσύνθεση του οξικού ψευδαργύρου (zinc acetate dihydrate) στο υπόστρωμα μέσω θερμικής ανόπτησης με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού υμενίου από νανομετρικούς κρυστάλλους ZnO. Η θερμοκρασία ανόπτησης αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα δημιουργίας του στρώματος πυρήνωσης καθώς επηρεάζει την κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων ZnO από τα οποία ξεκινάει η ανάπτυξη των νανοραβδίων.

Στη συγκεκριμένη εργασία, το στρώμα πυρήνωσης δημιουργήθηκε με μέθοδο της φυγοκέντρωσης ή αλλιώς spin-coating στα υποστρώματα Si και Si/SiO₂ που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Η χρήση της μεθόδου spin-coating προϋποθέτει την δημιουργία ενός διαλύματος γέλης (sol-gel) το οποίο περιέχει αιθανόλη (C₂H₆O) της εταιρίας Carlo Erba Reagents (NORMAPUR AnalaR) και ένυδρο οξικό ψευδάργυρο (Zn(CH₃COO)₂*2H₂O) της εταιρίας Merck, σχηματίζοντας ένα κολλοειδές διάλυμα που ονομάζεται e-gel (λόγω του διαλύτη). Αναλυτικότερα, η διαδικασία παρασκευής του e-gel είναι η ακόλουθη:

- Αρχικά, επιλέγουμε ένα γυάλινο μπουκάλι κατάλληλου όγκου (80ml) το οποίο ξεπλένεται με ακετόνη, 2-προπανόλη και DI και τοποθετείται στο φούρνο σε θερμοκρασία 120 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Είναι σημαντικό να αφαιρεθεί όλη η υγρασία.

- Στο γυάλινο μπουκάλι προστίθεται ποσότητα αιθανόλης (40ml) και στη συνέχεια προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ώστε να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση.
- Στο μπουκαλάκι εισάγεται μαγνητικός αναδευτήρας και τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα με μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 130 °C ώστε η εσωτερική θερμοκρασία διαλύματος να φτάσει τους 60 °C και αναδεύεται για 60 λεπτά.
- Μετά τη θέρμανση το διάλυμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και στη συνέχεια είναι έτοιμο για χρήση.

Η επίστρωση του e-gel πραγματοποιήθηκε στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του «ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος» με την ακόλουθη διαδικασία (Εικόνα 3.1):

- Αρχικά γίνεται η ρύθμιση του φυγόκεντρου (spinner) στα 1000 rpm (17 rps) για 30 δευτερόλεπτα ενώ η συγκράτηση του δείγματος πραγματοποιείται με τη χρήση κενού.
- Με μια σύριγγα αντλείται ικανοποιητική ποσότητα διαλύματος, γίνεται αφαίρεση του αέρα και τοποθετείται φίλτρο (0.45 μm pores) στο ρύγχος της σύριγγας. Εκχύνεται ποσότητα διαλύματος ικανή να καλύψει ολόκληρη την επιφάνεια του δείγματος.
- Ο spinner ενεργοποιείται δημιουργώντας ένα λεπτό υμένιο με ταυτόχρονη απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του διαλύτη.
- Μετά τη φυγοκέντρωση το υπόστρωμα τοποθετείται για ανόπτηση σε θερμαντική πλάκα για 10 λεπτά (150 ή 500 °C).
- Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τόσες φορές όσες χρειάζεται για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού επιστρώσεων



Εικόνα 3.1. Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία επίστρωσης του στρώματος πυρήνωσης.

3.1.3 Διαδικασία ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO

Τα επιστρωμένα με το e-gel δείγματα θα τοποθετηθούν στη συνέχεια στο διάλυμα στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη των νανοραβδίων. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Το διάλυμα που χρησιμοποιείται παρασκευάζεται με ανάμιξη ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου της εταιρίας Sigma-Aldrich και εξαμεθυλοτετραμίνης της εταιρίας Panreac σε καθαρό νερό και σε ισομοριακή αναλογία. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο τοποθετείται η ποσότητα του απιονισμένου νερού και προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα του νιτρικού ψευδαργύρου.



Εικόνα 3.2. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των νανοραβδίων

Πραγματοποιείται ανάδευση με γυάλινη ράβδο μέχρι την πλήρη διάλυση του αντιδρώντος. Στη συνέχεια προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα εξαμεθυλοτετραμίνης και γίνεται ανάδευση με τη χρήση της γυάλινης ράβδου. Στο διάλυμα εισάγεται μαγνητικός αναδευτήρας και αυτό τοποθετείται στο θερμοαντλιοφόρο έως ότου φτάσει τη θερμοκρασία των 87°C. Όταν το διάλυμα φτάσει τους 87°C, εισάγονται σε αυτό τα δείγματα. Η εισαγωγή των δειγμάτων στο διάλυμα πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικού δειγματοφορέα, ενώ η επιστρωμένη πλευρά των δειγμάτων πρέπει να είναι στραμμένη προς τον πάτο του ποτηριού ζέσεως. Το ποτήρι ζέσεως σκεπάζεται με πώμα στο οποίο είναι προσαρμοσμένος

αισθητήρας θερμοκρασίας για την καταγραφή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και κάθετος ψυκτήρας για την αποφυγή απομάκρυνσης των υδρατμών. Η ανάπτυξη των νανοραβδίων διαρκεί 4 ώρες, μετά το πέρας των οποίων τα δείγματα εκπλένονται με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται με αέριο άζωτο (N₂).

3.2 Ανάπτυξη Νανοραβδίων ZnO

Κατά την ανάπτυξη των νανοραβδίων εξετάστηκε η επίδραση διάφορων παραγόντων της πειραματικής διαδικασίας που επηρεάζουν τη μορφολογία των δομών με στόχο την εύρεση μιας ιδανικής συνθήκης σύνθεσης για τη δημιουργία των αισθητήρων. Η επίδραση των συνθηκών αυτών στις δομές παρουσιάζεται αναλυτικά στα επόμενα υποκεφάλαια. Η μελέτη της μορφολογίας των νανοραβδίων που αναπτύχθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope) της εταιρίας JEOL. Λήφθηκαν εικόνες κάτοψης και εγκάρσιας τομής των δειγμάτων για τη μελέτη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των νανοδομών. Σε ορισμένα δείγματα που δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη νανοδομών, λήφθηκαν μόνο εικόνες κάτοψης οι οποίες επιβεβαιώνουν αυτή την παρατήρηση. Η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συνέβαλε στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση διαφόρων παραγόντων στην μορφολογία των τελικών νανοδομών, ενώ με βάση τις εικόνες αυτές πραγματοποιήθηκε σύγκριση των νανοραβδίων και εκλογή των ιδανικών συνθηκών ανάπτυξής τους.

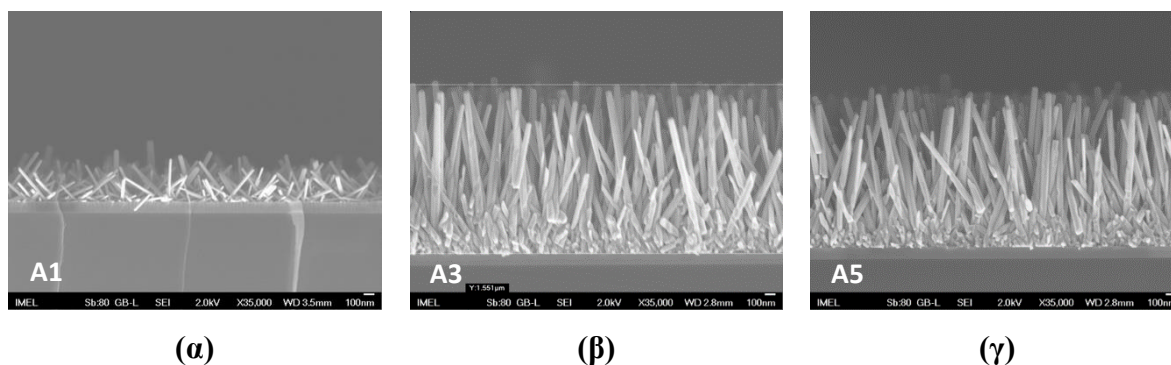
Για τη λήψη γεωμετρικών δεδομένων των δειγμάτων νανοραβδίων ZnO από τις εικόνες που λήφθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό επεξεργασίας εικόνας ImageJ. Το λογισμικό ImageJ επιτρέπει τη μέτρηση των εικονοστοιχείων του αρχείου εικόνας και στη συνέχεια την αντιστοίχιση αυτών στην επιθυμητή μονάδα μέτρησης. Για το σκοπό αυτό, πριν τη διεξαγωγή μετρήσεων σε μία εικόνα, ρυθμίζεται η αντιστοιχία εικονοστοιχείων σε νανόμετρα με βάση την αναγραφόμενη κλίμακα κάθε εικόνας. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης λαμβάνονται τρεις τύποι μετρήσεων. Τα ύψη των νανοραβδίων, οι γωνίες που αυτά σχηματίζουν με το υπόστρωμα και οι διαμέτροί τους. Οι μετρήσεις υψών και γωνιών λαμβάνονται από τις εικόνες εγκάρσιων τομών των δειγμάτων ενώ οι μετρήσεις των διαμέτρων από τις εικόνες κάτοψης. Από τη στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων αυτών προκύπτουν οι μέσοι όροι και οι κατανομές συχνότητας των προαναφερθέντων μεγεθών, οι οποίες συμβάλουν στην εξαγωγή διαπιστώσεων και συμπερασμάτων σχετικά με την ανάπτυξη των νανοραβδίων.

3.2.1 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του e-gel

Στο συγκεκριμένο πείραμα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel στη μορφολογία των δομών αναφορικά με το μήκος, τη διάμετρο και τη γωνία τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν έχουν ως υπόστρωμα Si/SiO₂, η επίστρωση του διαλύματος e-gel έχει πραγματοποιηθεί μία φορά και η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων μετά την επίστρωση έχει γίνει στους 150°C. Η σύνθεση των νανοραβδίων έχει πραγματοποιηθεί με συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM στους 87°C. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων για το διάλυμα e-gel, 10, 20 και 40 mM. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων του πειράματος.

Πίνακας 3.1: Πειραματικές συνθήκες

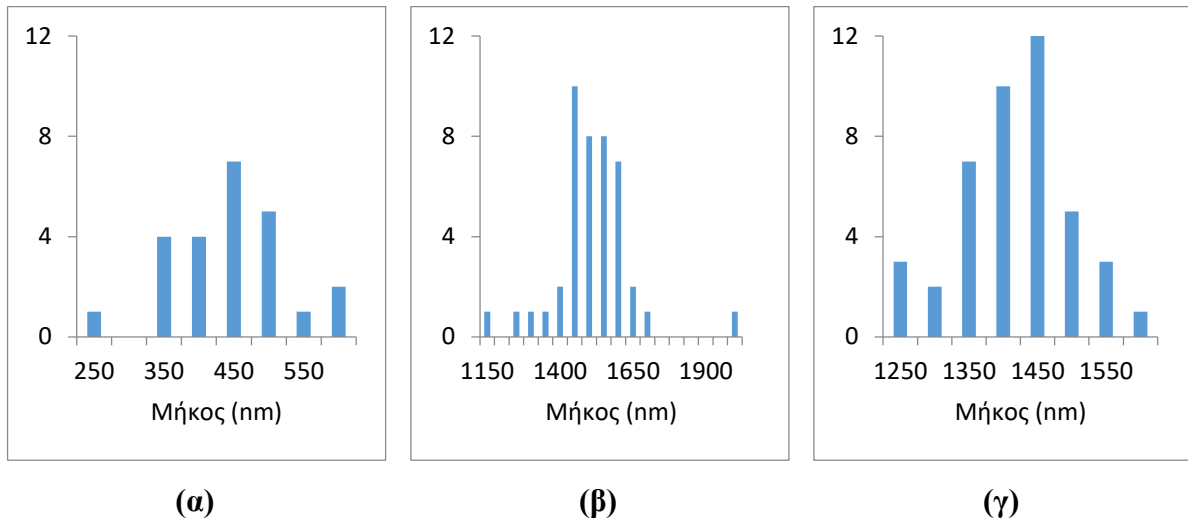
Συγκέντρωση e-gel (mM)	Συγκέντρωση διαλύματος ανάπτυξης	Θερμοκρασία ανόπτησης (°C)	Ονομασία Δείγματος
10	Ισομοριακή συγκέντρωση 40mM	150	A1
20		150	A3
40		150	A5



Εικόνα 3.3.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150 °C

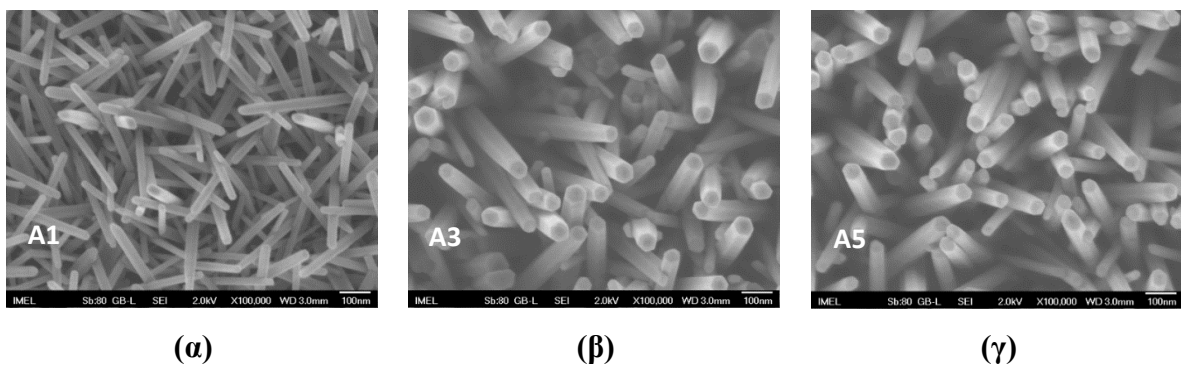
Όπως φαίνεται παραπάνω από τις Εικόνες 3.3.(α), (β) και (γ), τα μήκη των νανοραβδίων στο δείγμα με συγκέντρωση e-gel 10 mM είναι αρκετά μικρότερα από αυτές στα δείγματα με συγκέντρωση e-gel 20 mM και 40 mM. Τα μήκη των δειγμάτων A3 και A5 δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές, ωστόσο τα A3 και A5 παρουσιάζουν σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερο μήκος νανοραβδίων σε σχέση με το A1. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις κατανομές των συχνοτήτων

των μηκών που παρουσιάζονται παρακάτω στα Διαγράμματα 3.1.(α), (β) και (γ), οι οποίες βοηθούν στην παρατήρηση του μέσου μήκους των νανοραβδίων. Σε όλα τα δείγματα το μήκος των νανοραβδίων δείχνει να συγκεντρώνεται γύρω από μία μέση τιμή. Τα μέσα μήκη των νανοραβδίων είναι 418.39 nm, 1489.91 nm και 1393.07 nm για τα δείγματα A1, A3 και A5 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.1.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C

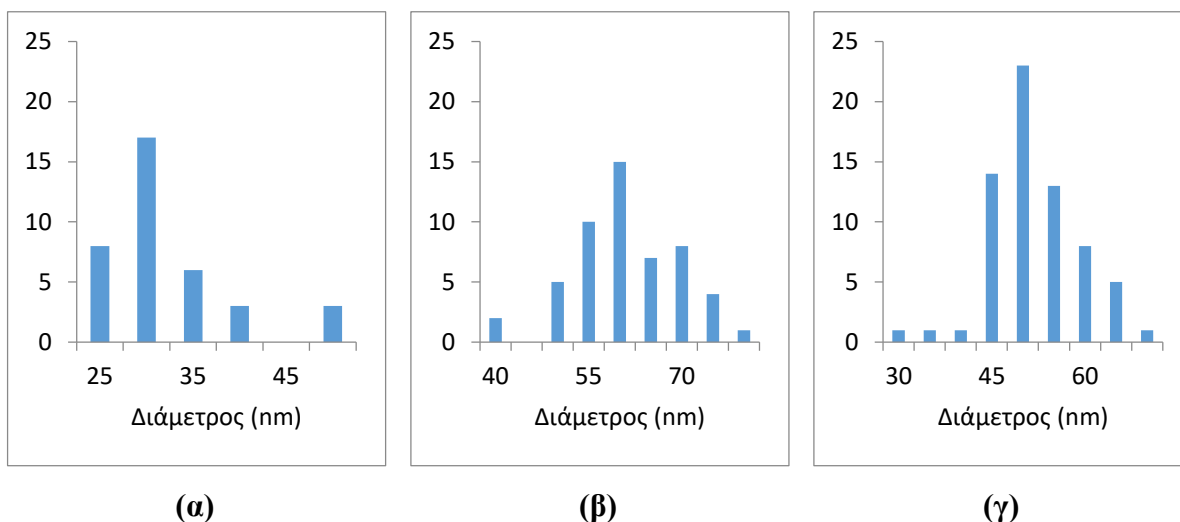
Παράλληλα, οι Εικόνες 3.4.(α), (β) και (γ) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις διαμέτρους των νανοραβδίων. Για ακόμη μία φορά παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ του δείγματος A1 και των δειγμάτων A3 και A5. Τα A3 και A5 παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερες διαμέτρους από το A1.



Εικόνα 3.4.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C

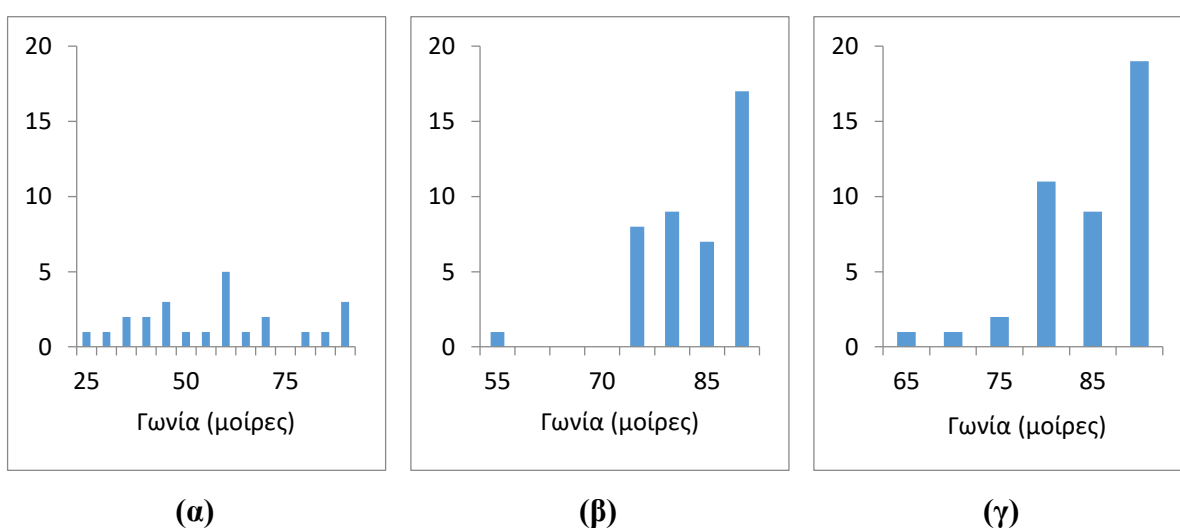
Οι κατανομές των συχνοτήτων των μηκών που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 3.2.(α), (β) και (γ) επιβεβαιώνουν την παραπάνω παρατήρηση. Συγκεκριμένα, οι μέσες διαμέτροι των νανοραβδίων είναι 29.79 nm, 58.64 nm και 49.58 nm για τα δείγματα A1, A3 και A5

αντίστοιχα. Ωστόσο, συνολικά το δείγμα A5 παρουσιάζει την καλύτερη και τη σταθερότερη συμπεριφορά.



Διάγραμμα 3.2.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C

Οι Εικόνες 3.2.1.1.(α), (β) και (γ), εκτός από πληροφορίες για το μήκος των νανοραβδίων, παρέχουν και πληροφορίες σχετικά με τη γωνία που σχηματίζουν τα νανοραβδία με το υπόστρωμα. Η γωνία αυτή δείχνει να πλησιάζει περισσότερο την τιμή των 90 μοιρών καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος e-gel. Εκτός από τις Εικόνες 3.3.(α), (β) και (γ), αυτό γίνεται αντιληπτό και από τις κατανομές των συχνοτήτων των γωνιών α Διαγράμματα 3.3. (α), (β) και (γ).



Διάγραμμα 3.3.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων με το υπόστρωμα για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C

Τα νανοραβδία του δείγματος A1 φαίνεται να έχουν αναπτυχθεί σε τυχαίες κατευθύνσεις ενώ αυτά των δειγμάτων A3 και A5 είναι αρκετά πιο κάθετα προς το υπόστρωμα, με το δείγμα A5 να παρουσιάζει ελάχιστες εξαιρέσεις μη κάθετων νανοραβδίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό των γωνιών των νανοραβδίων του δείγματος A1 κατανέμεται σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος τιμών από 25 έως και 60 μοίρες, ενώ τα πλήρως κάθετα νανοραβδία αποτελούν μειοψηφία. Στην περίπτωση του δείγματος A3 η κατανομή περιορίζεται σε τιμές κοντινότερες στις 90 μοίρες, όμως παρατηρείται σημαντική απόκλιση από την καθολική καθετότητα που σχεδόν επιτυγχάνεται στο δείγμα A5.

Από τις παρατηρήσεις αυτές εξάγεται με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του διαλύματος e-gel επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των νανοραβδίων. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων, όπως το μήκος και η διάμετρος, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ του δείγματος που επιστρώθηκε με e-gel συγκέντρωσης 10 mM και των δειγμάτων που επιστρώθηκαν με e-gel συγκέντρωσης 20 και 40 mM. Ωστόσο μεταξύ των δύο τελευταίων δε φαίνεται να υπάρχει κάποια διαφορά. Συμπεράσματα για την επίδραση των δύο αυτών συγκεντρώσεων θα εξαχθούν από τα επόμενα πειράματα παρακάτω.

3.2.2 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία ανόπτησης

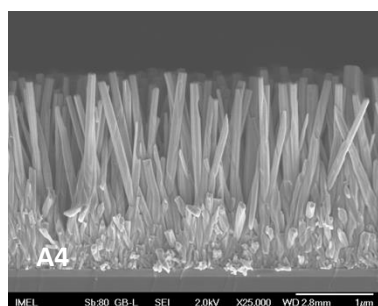
Στο συγκεκριμένο πείραμα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων, μετά την επίστρωση του διαλύματος e-gel, στη μορφολογία των δομών αναφορικά με το μήκος, τη διάμετρο και τη γωνία τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα που έχουν ως υπόστρωμα Si/SiO₂, η επίστρωση του διαλύματος e-gel πραγματοποιήθηκε μία φορά και χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων, 10, 20 και 40 mM. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων αυτών έγινε στους 500°C, ώστε να γίνει σύγκριση των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών με τα δείγματα του προηγούμενου πειράματος. Η σύνθεση των νανοραβδίων πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM στους 87°C. Στον Πίνακα 3.2. παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων του πειράματος.

Πίνακας 3.2.: Πειραματικές συνθήκες

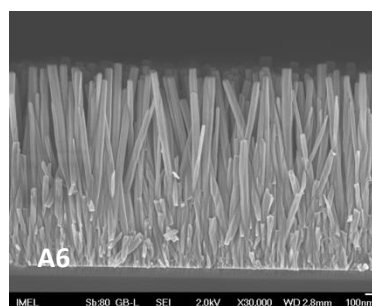
Συγκέντρωση e-gel (mM)	Συγκέντρωση διαλύματος ανάπτυξης	Θερμοκρασία ανόπτησης (°C)	Ονομασία Δείγματος
10	Ισομοριακή συγκέντρωση 40mM	500	A2
20		500	A4
40		500	A6

Πρώτη παρατήρηση σχετικά με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων στα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 500°C, ήταν η αδυναμία ανάπτυξης νανοδομών στο δείγμα A2. Η αδυναμία αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην εξάχνωση του στρώματος πυρήνωσης λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας ανόπτησης.

Οι Εικόνες 3.5.(α) και (β) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα μήκη των νανοραβδίων που αναπτύχθηκαν στα δείγματα A4 και A6. Τα δύο δείγματα δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, όπως συνέβαινε και με τα αντίστοιχα δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C, A3 και A5. Τα Διαγράμματα 3.4.(α) και (β) επιβεβαιώνουν την παρατήρηση αυτή, καθώς όπως και στα A3 και A5, τα μήκη του δείγματος A6 παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση γύρω από μία τιμή ενώ αυτά του δείγματος A4 λαμβάνουν μεγαλύτερες μέγιστες τιμές. Οι μέσες τιμές των μηκών των νανοραβδίων για τα A4 και A6 είναι 2361.07 nm και 2106.92 nm αντίστοιχα.

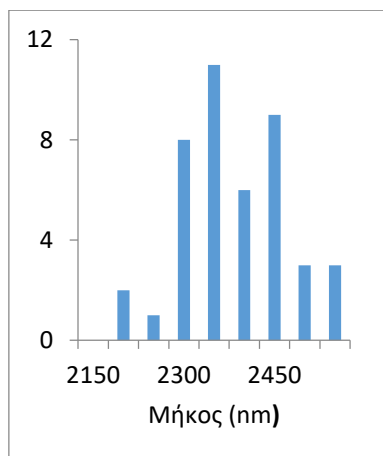


(α)

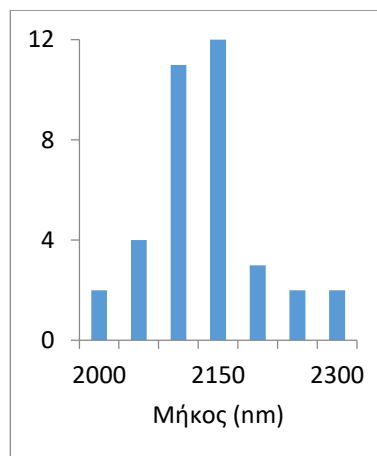


(β)

Εικόνα 3.5.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C



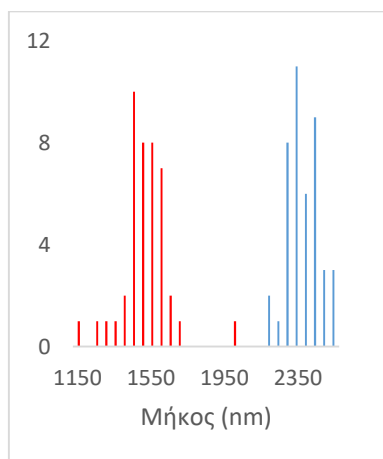
(α)



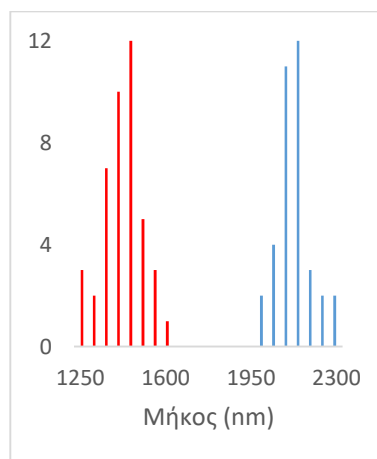
(β)

Διάγραμμα 3.4.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Ωστόσο, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα των δειγμάτων με θερμοκρασία ανόπτησης στους 150°C, παρατηρείται σημαντική διαφορά στα μήκη των νανοραβδίων. Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 3.5.(α) και (β), η επιλογή υψηλότερης θερμοκρασίας θερμικής ανόπτησης έχει οδηγήσει σε μακρύτερα νανοραβδία.



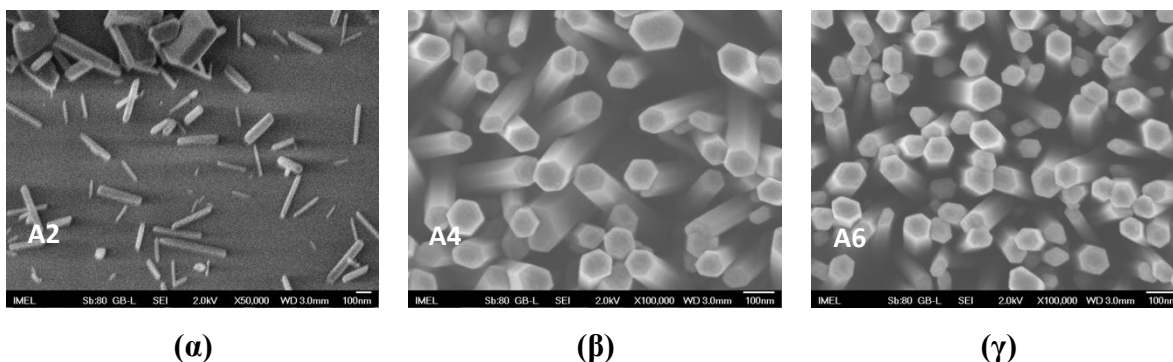
(α)



(β)

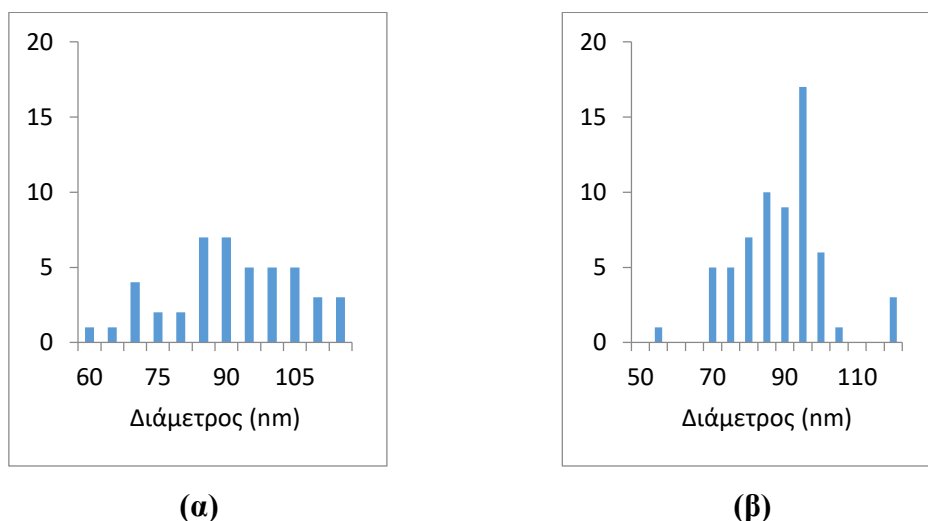
Διάγραμμα 3.5.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C και το μπλε χρώμα σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

Παρακάτω, στην Εικόνα 3.6.(α) παρατηρείται η απουσία νανοδομών στο δείγμα A2 και στις Εικόνες 3.6.(β) και (γ) η κάτωση των δειγμάτων A4 και A6 από τις οποίες εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τις διαμέτρους των νανοραβδίων των συγκεκριμένων δειγμάτων.



Εικόνα 3.6.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για **(α)** 10mM e-gel, **(β)** 20mM e-gel και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

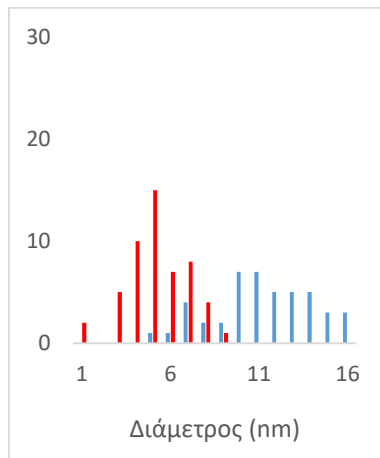
Όπως και στην περίπτωση των μηκών, οι διάμετροι των δειγμάτων A4 και A6 δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Τα δύο δείγματα φαίνεται να έχουν νανοραβδία παρόμοιων μορφολογικών χαρακτηριστικών. Από τις κατανομές των συχνοτήτων των διαμέτρων στα Διαγράμματα 3.6.(α) και (β) προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα που προέκυψε τόσο για τα μήκη των νανοραβδίων των δειγμάτων A4 και A6, όσο και για τις διαμέτρους των δειγμάτων A3 και A5. Οι μέσες διαμέτροι των νανοραβδίων στα δείγματα αυτά είναι 88.80 nm για το A4 και 86.19 nm για το A6.



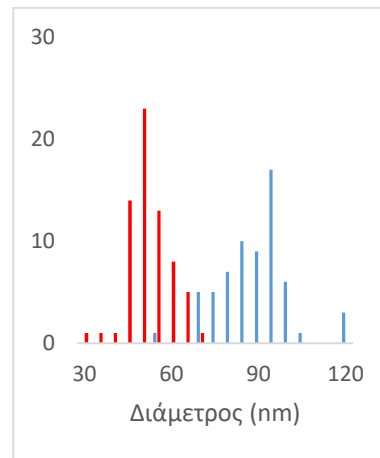
Διάγραμμα 3.6.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Συγκρίνοντας τις διαμέτρους των νανοραβδίων των δειγμάτων στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 500°C με αυτές των δειγμάτων στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 150°C, παρατηρείται ότι οι πρώτες λαμβάνουν μεγαλύτερες τιμές από τις δεύτερες. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τα Διαγράμματα 3.7.(α) και (β) στις

οποίες γίνεται σύγκριση των κατανομών των διαμέτρων μεταξύ των δειγμάτων A3, A4 και A5, A6.



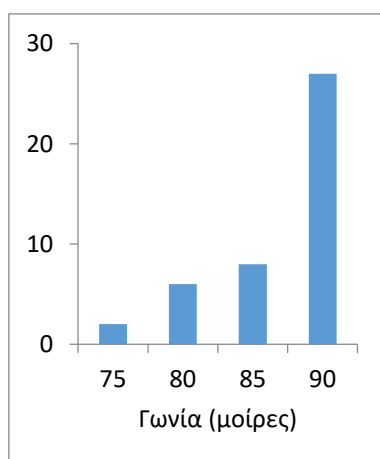
(α)



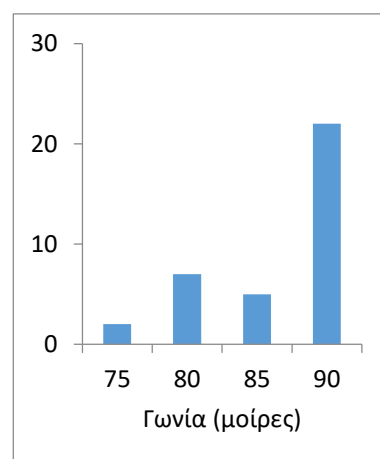
(β)

Διάγραμμα 3.7.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C και το μπλε χρώμα σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

Οι εικόνες 3.5.(α) και (β) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις γωνίες των νανοραβδίων με το υπόστρωμα για τα δείγματα A4 και A6. Οι γωνίες αυτές φαίνεται να είναι αρκετά κοντά στην τιμή των 90 μοιρών και στα δύο δείγματα, ενώ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα δείγματα A3 και A5 σχετικά με τις διαφορές των δύο συγκεντρώσεων διαλύματος e-gel. Τα ίδια συμπεράσματα εξάγονται και από τα Διαγράμματα 3.8.(α) και (β).



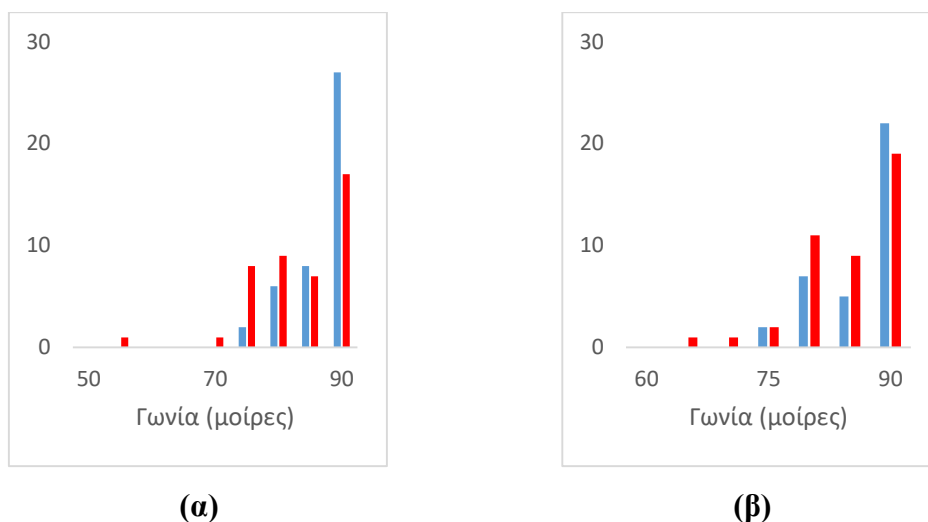
(α)



(β)

Διάγραμμα 3.8.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Δεν παρατηρούνται σημαντικές επιδράσεις της θερμοκρασίας ανόπτησης στη γωνία των νανοραβδίων με το υπόστρωμα. Αυτό συμπεραίνεται και από τη συγκριτική κατανομή για τα δείγματα με θερμική ανόπτηση στους 150°C με αυτά στους 500°C, στα Διαγράμματα 3.9.(α) και (β)



Διάγραμμα 3.9.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C και το μπλε χρώμα σε δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

Η υψηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης φαίνεται να οδηγεί σε νανοραβδία με καλύτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 500°C παρουσιάζουν νανοραβδία με μεγαλύτερα μήκη και μεγαλύτερες διαμέτρους σε σχέση με αυτά στα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 150°C. Δεν παρατηρούνται διαφορές ως προς τις γωνίες των νανοραβδίων, ωστόσο η πλειοψηφία των νανοραβδίων αναπτύσσεται κάθετα προς το υπόστρωμα και για τις δύο θερμοκρασίες ανόπτησης. Παρά τη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δειγμάτων, τόσο ως προς το μήκος όσο και ως προς τη διάμετρο, υπάρχει περίπτωση αυτή να οφείλεται σε άγνωστους και μη ελεγχόμενους παράγοντες επειδή τα πειράματα εκτελέστηκαν σε διαφορετικές ημέρες. Για το λόγο αυτό η παρατηρούμενη συμπεριφορά θα ελεγχθεί και στα επόμενα πειράματα ώστε να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα.

Η σύγκριση των δειγμάτων με θερμοκρασία ανόπτησης στους 500°C μεταξύ τους παρέχει επίσης επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από το πείραμα μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel.

3.2.3 Εξάρτηση από το είδος του υποστρώματος

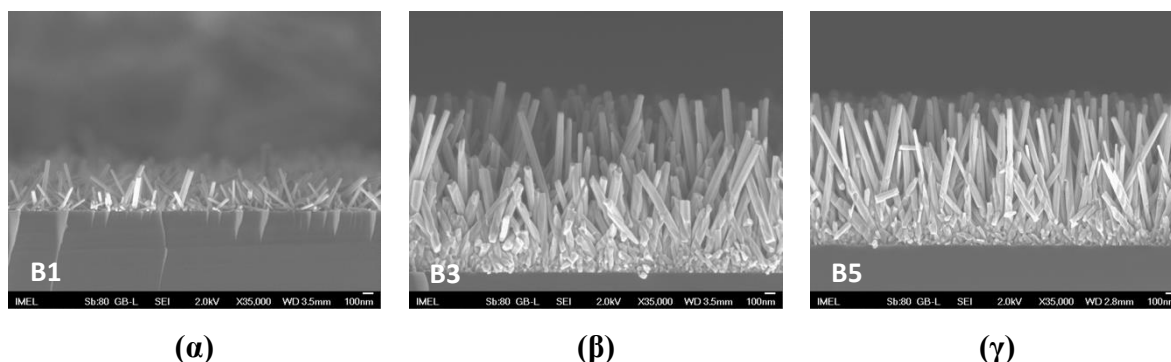
Στο συγκεκριμένο πείραμα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης του είδους του υποστρώματος στη μορφολογία των δομών αναφορικά με το μήκος, τη διάμετρο και τη γωνία τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα που έχουν ως υπόστρωμα Si, η επίστρωση του διαλύματος e-gel πραγματοποιήθηκε μία φορά και χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων, 10, 20 και 40 mM. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 150°C και στους 500. Η σύνθεση των νανοραβδίων πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM στους 87°C. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του είδους του υποστρώματος τα δείγματα αυτά συγκρίθηκαν με τα δείγματα των προηγούμενων πειραμάτων, τα οποία είχαν ως υπόστρωμα Si/SiO₂. Παράλληλα έγινε επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα προηγούμενα πειράματα σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel και της θερμοκρασίας ανόπτησης. Στον Πίνακα 3.3. παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων του πειράματος.

Πίνακας 3.3.: Πειραματικές συνθήκες

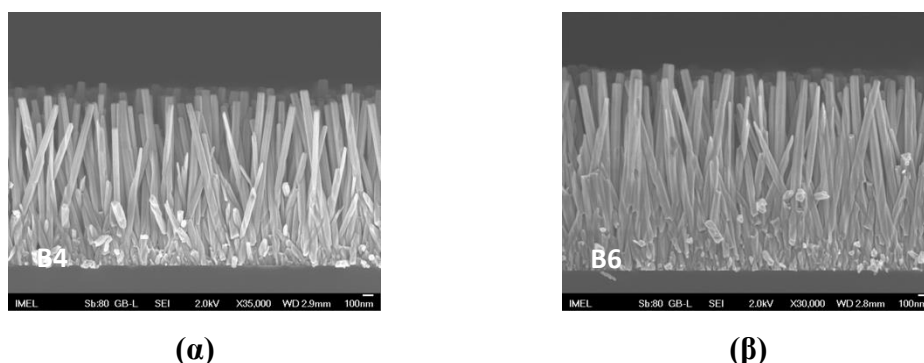
Συγκέντρωση e-gel (mM)	Συγκέντρωση διαλύματος ανάπτυξης	Θερμοκρασία ανόπτησης (°C)	Ονομασία Δείγματος
10	Ισομοριακή συγκέντρωση 40mM	150	B1
10		500	B2
20		150	B3
20		500	B4
40		150	B5
40		500	B6

Κατά το συγκεκριμένο πείραμα δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη νανοδομών στο δείγμα B2, δηλαδή στο δείγμα στο οποίο έγινε επίστρωση διαλύματος e-gel συγκέντρωσης 10 mM και κατόπιν θερμική ανόπτηση στους 500°C. Η ίδια παρατήρηση είχε γίνει και για το αντίστοιχο δείγμα A2 με υπόστρωμα Si/SiO₂. Επομένως εξάγεται με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι για την έλλειψη νανοδομών δεν ευθύνεται κάποιο μη αναμενόμενο σφάλμα στο στάδιο της ανάπτυξης των νανοραβδίων ούτε και κάποιο σφάλμα κατά τη διαδικασία της επίστρωσης. Είναι πιθανό το στρώμα πυρήνωσης που δημιουργείται από διάλυμα e-gel συγκέντρωσης 10 mM, να εξαχνώνεται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ανόπτησης. Άλλωστε διαπιστώθηκε και από το πείραμα επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel, ότι η επίστρωση e-gel

συγκέντρωσης 10 mM, οδηγεί σε λεπτότερο στρώμα πυρήνωσης σε σχέση με e-gel υψηλότερης συγκέντρωσης, άρα και σε περισσότερο ευαίσθητο στρώμα πυρήνωσης. Λόγω απουσίας ναοδομών δεν έχει ληφθεί εικόνα εγκάρσιας τομής του δείγματος B2.



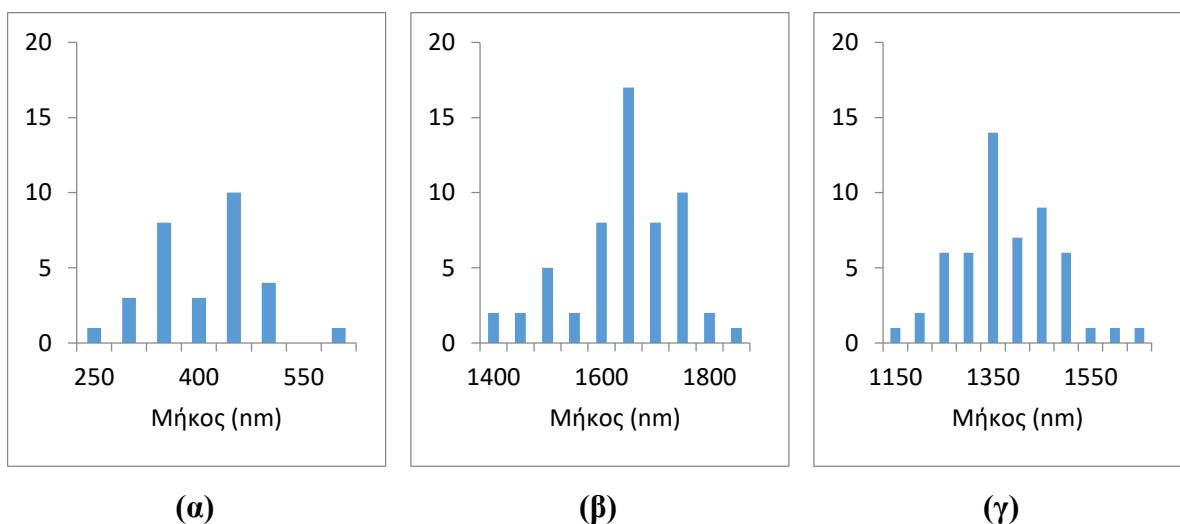
Εικόνα 3.7.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150 °C



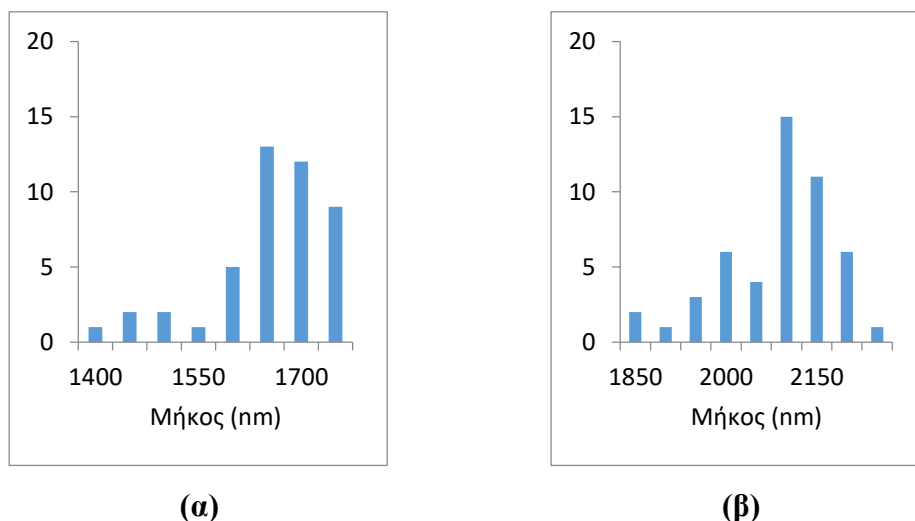
Εικόνα 3.8.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Από τις Εικόνες 3.7.(α), (β), (γ) και 3.8.(α), (β), (γ) εξάγονται πληροφορίες σχετικά με το μήκος των νανοραβδίων στα δείγματα B1, B3, B4, B5 και B6. Παρατηρείται αντίστοιχη επίδραση των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων e-gel και των θερμοκρασιών ανόπτησης όπως και στα δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂. Τα δείγματα με e-gel συγκέντρωσης 20 και 40 mM παρουσιάζουν νανοραβδία με σημαντικά μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με το δείγμα με συγκέντρωση e-gel 10 mM. Μεταξύ των δειγμάτων με e-gel συγκέντρωσης 20 και 40 mM παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά όταν η θερμική ανόπτηση πραγματοποιείται στους 150°C και όταν αυτή πραγματοποιείται στους 500°C. Συγκεκριμένα το δείγμα B3 παρουσιάζει νανοραβδία με μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με το δείγμα B5, όμως το δείγμα B4 παρουσιάζει νανοραβδία με μικρότερο μήκος σε σχέση με το δείγμα B6.

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 500°C παρουσιάζουν νανοραβδία με μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με αυτά στα οποία η θερμική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε στους 150°C. Τα συμπεράσματα αυτά εξάγονται και από τα Διαγράμματα 3.10.(α), (β), (γ) και 3.11.(α), (β), (γ). Τα μέσα μήκη των νανοραβδίων των δειγμάτων της σειράς B είναι 380.23 nm, 1616.54 nm, 1632.07 nm, 1351.08 nm και 2060.31 nm για τα B1, B3, B4, B5 και B6 αντίστοιχα.



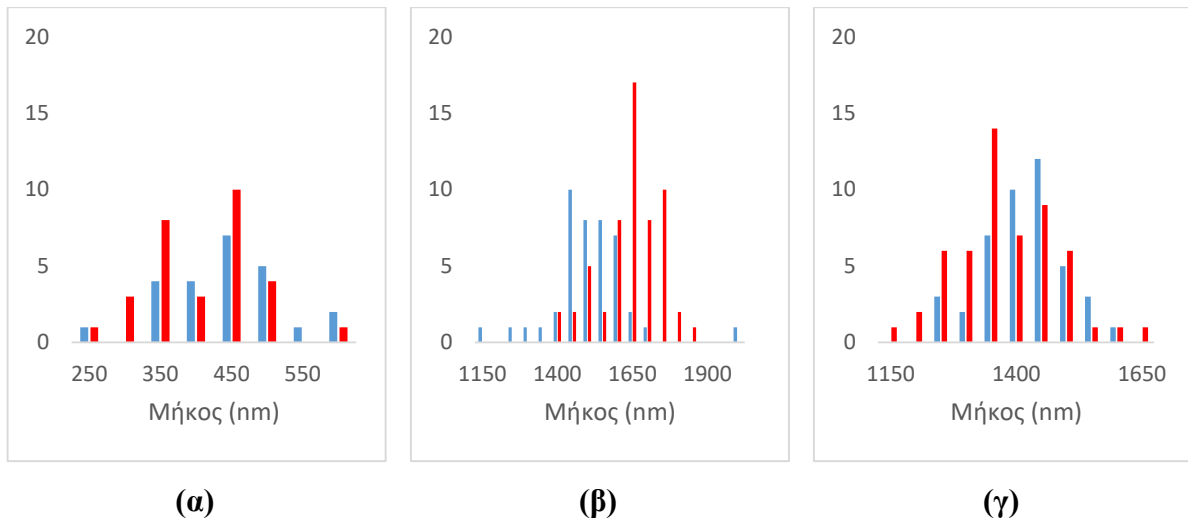
Διάγραμμα 3.10.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C



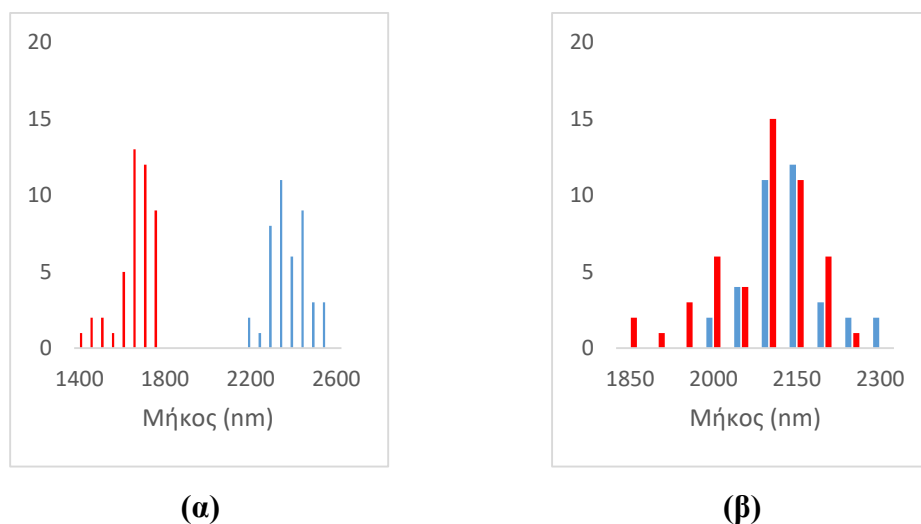
Διάγραμμα 3.11.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Συγκρίνοντας τα δείγματα αυτά με τα αντίστοιχα των προηγούμενων δύο πειραμάτων δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Τα δείγματα με υπόστρωμα Si δε φαίνεται να έχουν

διαφορετικό μήκος σε σχέση με τα αντίστοιχα με υπόστρωμα SiO₂. Αυτό απεικονίζεται και παρακάτω στα Διαγράμματα 3.12.(α), (β) και (γ) και 3.13.(α), (β) όπου γίνεται σύγκριση των κατανοών συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων μεταξύ των δειγμάτων με υπόστρωμα Si και αυτών με υπόστρωμα Si/SiO₂.

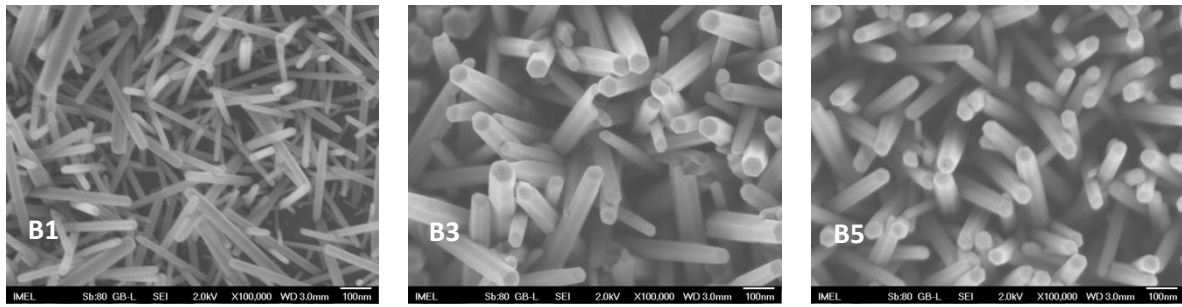


Διάγραμμα 3.12.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂



Διάγραμμα 3.13.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂

Αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή που περιγράφηκε για τα μήκη παρατηρείται και για τις γωνίες των νανοραβδίων. Οι Εικόνες 3.9.(α), (β), (γ) και 3.10.(β), (γ) παρουσιάζουν αναμενόμενα γεωμετρικά χαρακτηριστικά με βάση τα όσα έχουν αναλυθεί μέχρι τώρα. Το δείγμα B1 με e-gel συγκέντρωσης 10 mM εμφανίζει νανοραβδία με σημαντικά μικρότερες διαμέτρους σε σχέση με τα άλλα δείγματα, ενώ στην Εικόνα 3.2.3.6.(α) παρατηρείται η έλλειψη νανοδομών στο δείγμα B2.

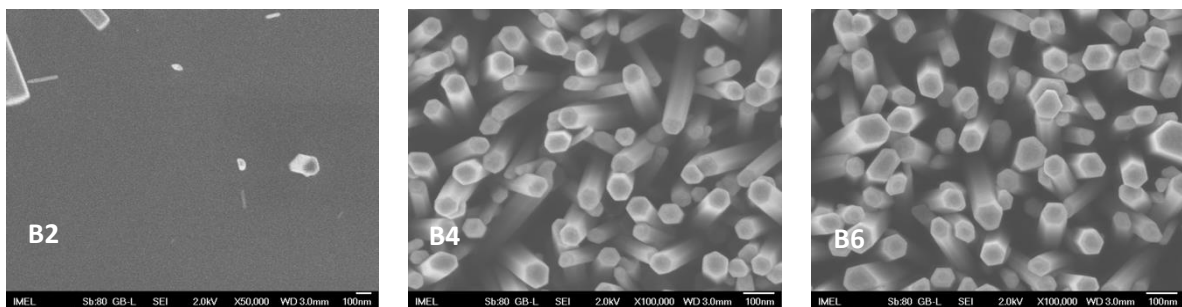


(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 3.9.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C



(α)

(β)

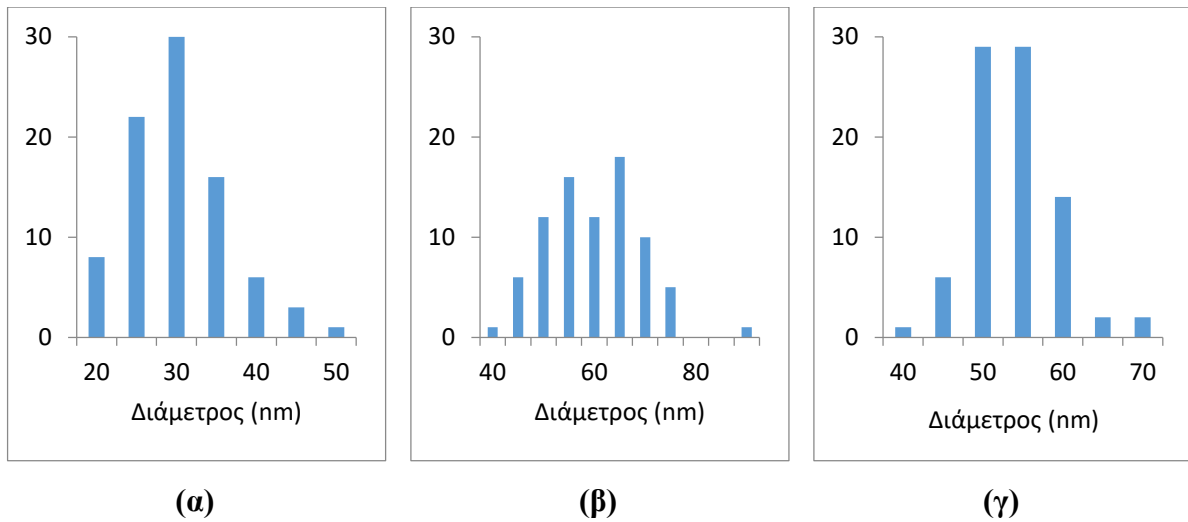
(γ)

Εικόνα 3.10.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C

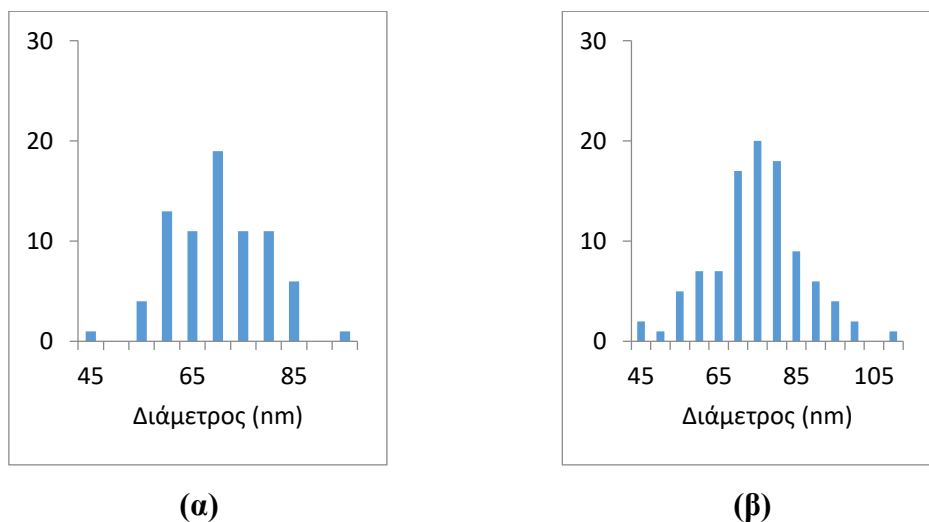
Παρατηρώντας τις κατανομές συχνότητας διαμέτρων των νανοραβδίων στα Διαγράμματα 3.14.(α), (β), (γ) και 3.15.(α), (β) διαπιστώνεται ότι μεταξύ των δειγμάτων με e-gel συγκέντρωσης 20 και 40 mM, η συμπεριφορά των διαμέτρων των νανοραβδίων διαφοροποιείται μεταξύ των δύο θερμοκρασιών ανόπτησης, όπως συνέβαινε και με τα μήκη των ίδιων δειγμάτων.

Συνολικά ωστόσο παρατηρούνται νανοραβδία με μεγαλύτερες διαμέτρους στα δείγματα με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500°C σε σχέση με τα αντίστοιχα με θερμοκρασία ανόπτησης

τους 150°C. Το ίδιο συμπέρασμα είχε εξαχθεί και για το μήκος των νανοραβδίων τόσο στα δείγματα με υπόστρωμα Si όσο και σε αυτά με υπόστρωμα SiO₂, αλλά και για τη διάμετρο των νανοραβδίων στα δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂. Οι μέσες τιμές των διαμέτρων των νανοραβδίων των δειγμάτων της σειράς B είναι 27.78 nm, 57.32 nm, 67.98 nm, 51.51 nm και 72.34 nm για τα B1, B3, B4, B5 και B6 αντίστοιχα.

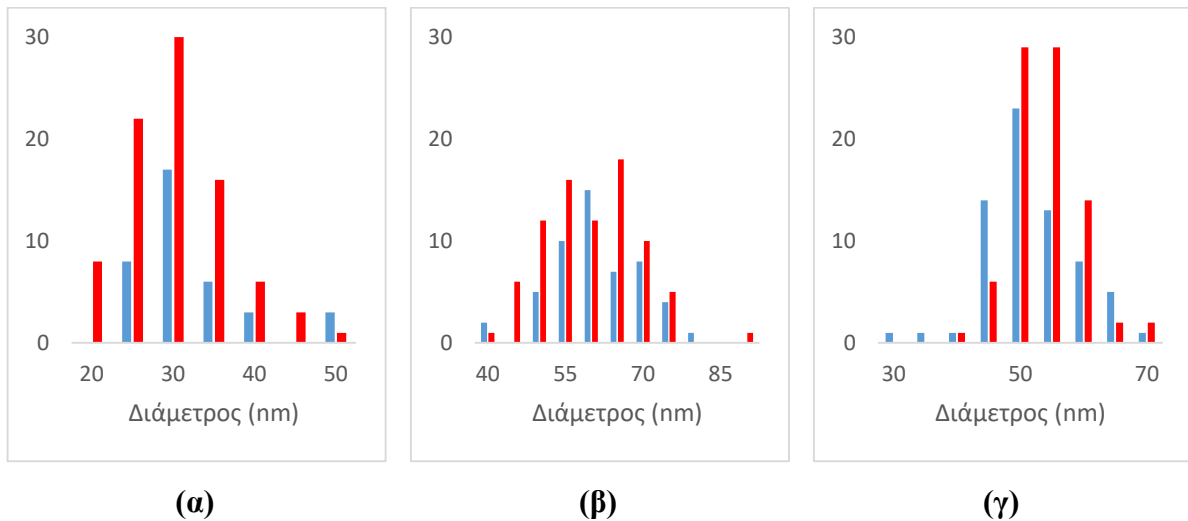


Διάγραμμα 3.14.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C

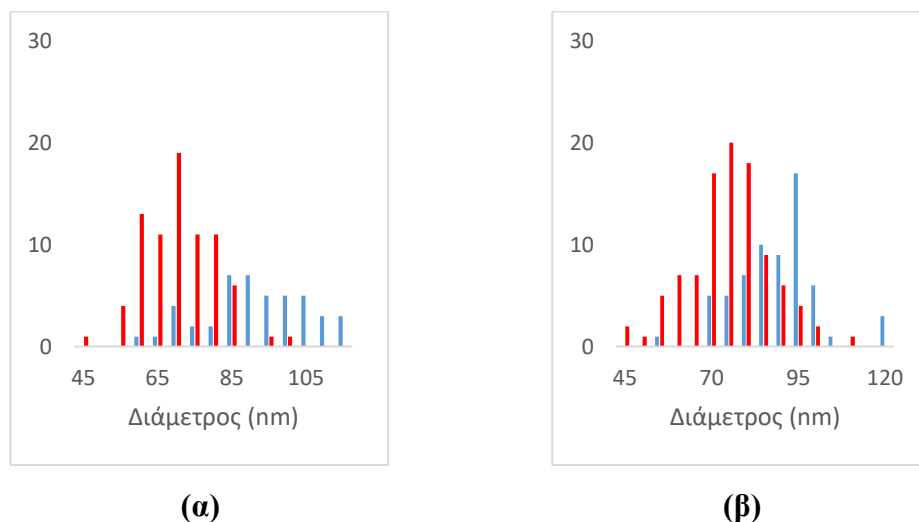


Διάγραμμα 3.15.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Συγκρίνοντας τα δείγματα αυτά με τα αντίστοιχα με υπόστρωμα Si/SiO₂ διαπιστώνεται ότι, όπως και στην περίπτωση των μηκών, δε φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές διαφορές. Ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύματος e-gel και της θερμοκρασίας ανόπτησης, τα δείγματα που έχουν ως υπόστρωμα Si/SiO₂ παρουσιάζουν νανοραβδία με παρόμοιες διαμέτρους με αυτά που έχουν ως υπόστρωμα Si. Το συμπέρασμα αυτό παρατηρείται και από τα Διαγράμματα 3.16.(α), (β), (γ) και 3.17.(α), (β).

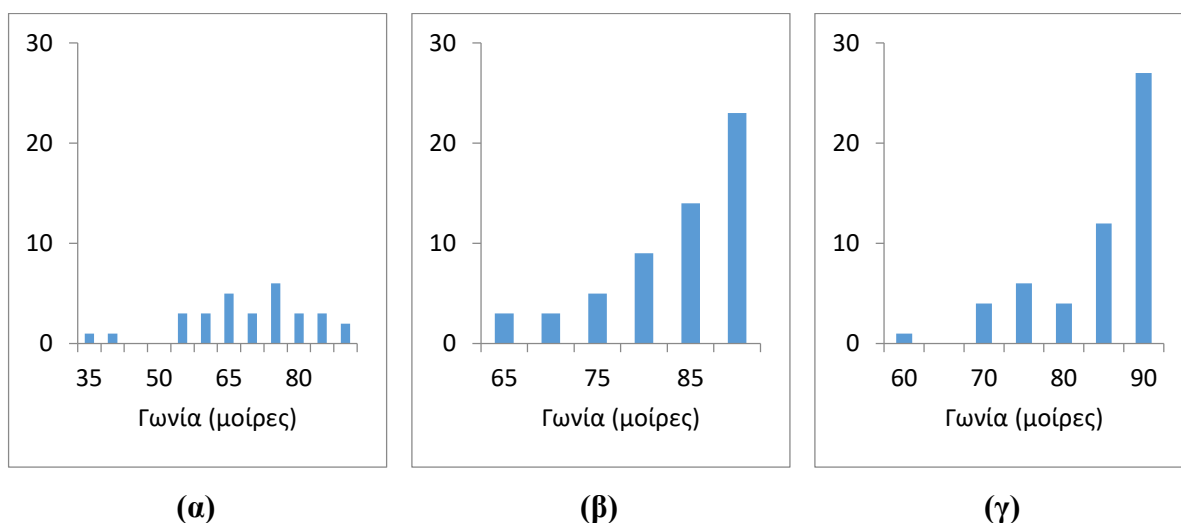


Διάγραμμα 3.16.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂

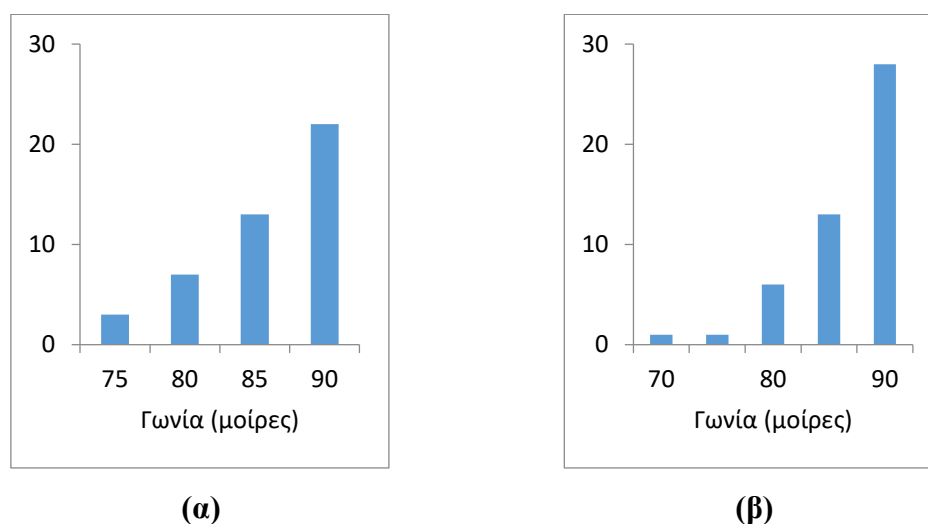


Διάγραμμα 3.17.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂

Οι Εικόνες 3.7.(α), (β), (γ) και 3.8.(α), (β) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις γωνίες που σχηματίζουν τα νανοραβδία με το υπόστρωμα. Στην περίπτωση του υποστρώματος Si, τα νανοραβδία φαίνονται εξίσου κάθετα σε σχέση με αυτά που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα Si/SiO₂. Επιπλέον παρατηρείται σημαντική διαφορά στις γωνίες των νανοραβδίων μεταξύ των δειγμάτων στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 150°C σε σχέση με αυτά στα οποία πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους 500°C.



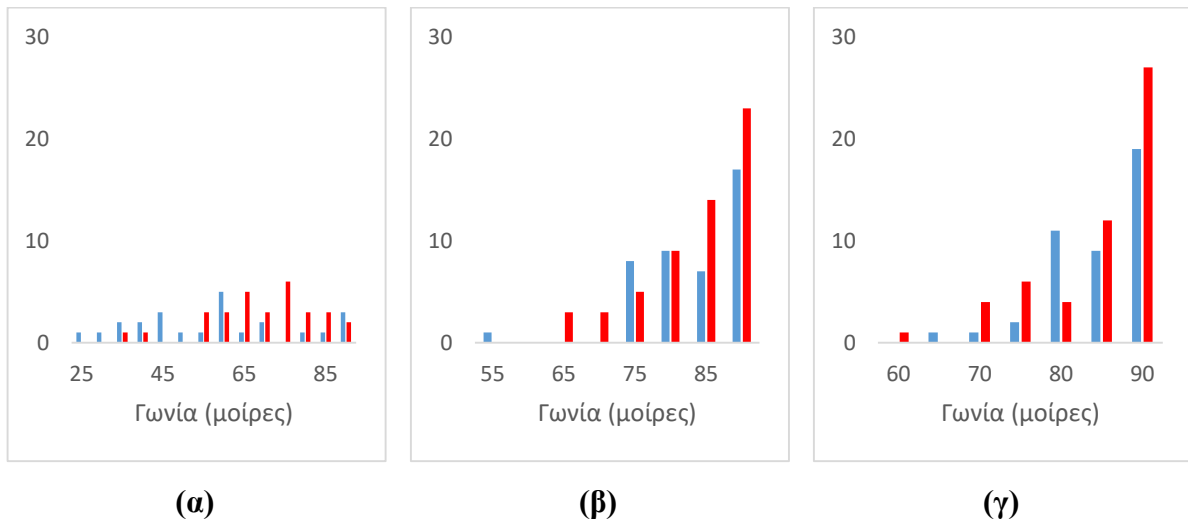
Διάγραμμα 3.18.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C



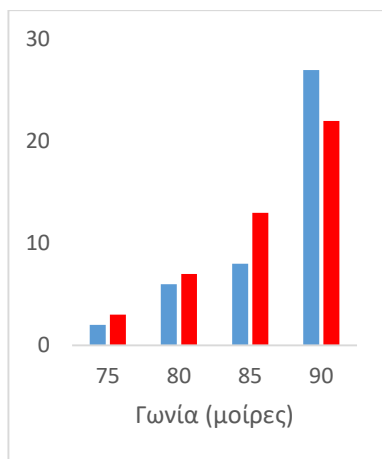
Διάγραμμα 3.19.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C

Τα παραπάνω συμπεράσματα εξάγονται και από τις κατανομές συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων στα δείγματα, που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 3.18.(α), (β), (γ) και 3.19.(α), (β). Η καθετότητα των νανοραβδίων, όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων με υπόστρωμα Si/SiO₂, δε φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων με e-gel συγκέντρωσης 20 και 40 mM. Διαφορά παρατηρείται ωστόσο μεταξύ αυτών των δειγμάτων και του δείγματος με e-gel συγκέντρωσης 10 mM.

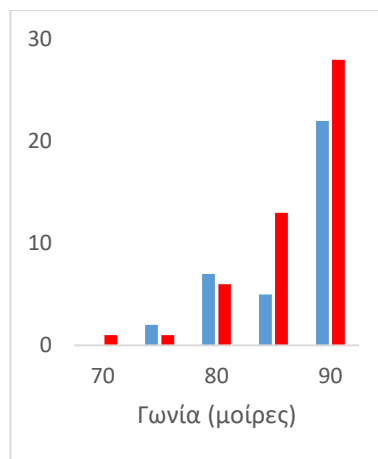
Οι παρόμοιες γωνίες των νανοραβδίων στα δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂ σε σχέση με αυτά με υπόστρωμα Si φαίνονται και στα Διαγράμματα 3.20.(α), (β), (γ) και 3.21.(α), (β).



Διάγραμμα 3.20.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία απόκτησης τους 150°C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂



(α)



(β)

Διάγραμμα 3.21.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 500 °C, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε δείγματα με υπόστρωμα Si και το μπλε χρώμα σε δείγματα με υπόστρωμα Si/SiO₂

Από το πείραμα μελέτης της επίδρασης του είδους του υποστρώματος στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση υποστρώματος Si/SiO₂ οδηγεί σε νανοδομές με παρόμοια μήκη, διαμέτρους και γωνίες σε σχέση με τη χρήση υποστρώματος Si. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να διατυπωθεί με ασφάλεια καθώς διαπιστώθηκε σε όλα τα δείγματα νανοδομών που παρασκευάστηκαν.

Το πείραμα αυτό οδήγησε επίσης στην επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα προηγούμενα δύο πειράματα σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel και της θερμοκρασίας ανόπτησης στα εξεταζόμενα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η θερμική ανόπτηση στους 500°C σε δείγμα στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί επίστρωση διαλύματος e-gel συγκέντρωσης 10 mM, είναι πιθανό να καταστρέφει το στρώμα πυρήνωσης και επομένως να καθίσταται αδύνατη η ανάπτυξη νανοραβδίων στο δείγμα αυτό.

3.2.4 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος ανάπτυξης

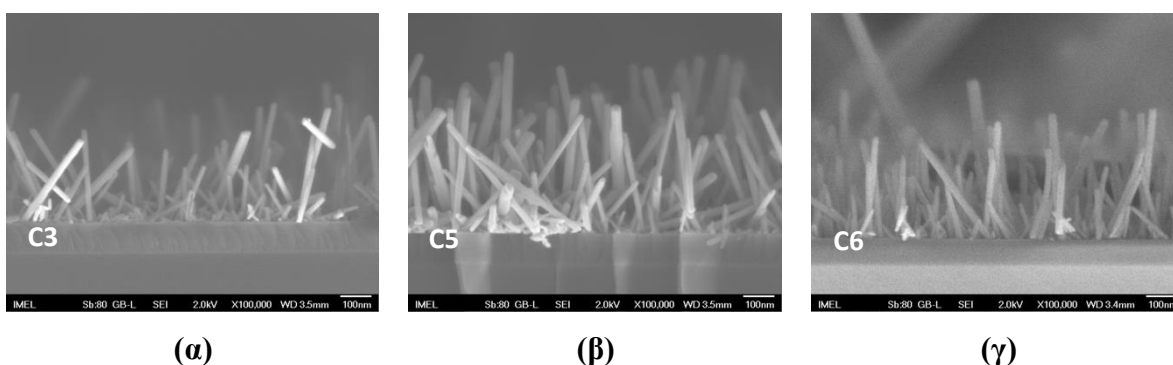
Στο συγκεκριμένο πείραμα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της ισομοριακής συγκέντρωσης αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης των νανοραβδίων αναφορικά με το μήκος, τη διάμετρο και τη γωνία τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Για το σκοπό αυτό

παρασκευάστηκαν δείγματα με δύο τύπους υποστρώματων, Si/SiO₂ και Si, η επίστρωση του διαλύματος e-gel πραγματοποιήθηκε μία φορά και χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων, 10, 20 και 40 mM. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 150°C και στους 500. Η σύνθεση των νανοραβδίων πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM στους 87°C. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του είδους του υποστρώματος τα δείγματα αυτά συγκρίθηκαν με τα δείγματα των προηγούμενων πειραμάτων, των οποίων η ανάπτυξη είχε πραγματοποιηθεί με συγκέντρωση αντιδρώντων 40 mM. Παράλληλα έγινε επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα προηγούμενα πειράματα σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel, της θερμοκρασίας ανόπτησης και του είδους του υποστρώματος. Στον Πίνακα 3.4. παρουσιάζονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων του πειράματος.

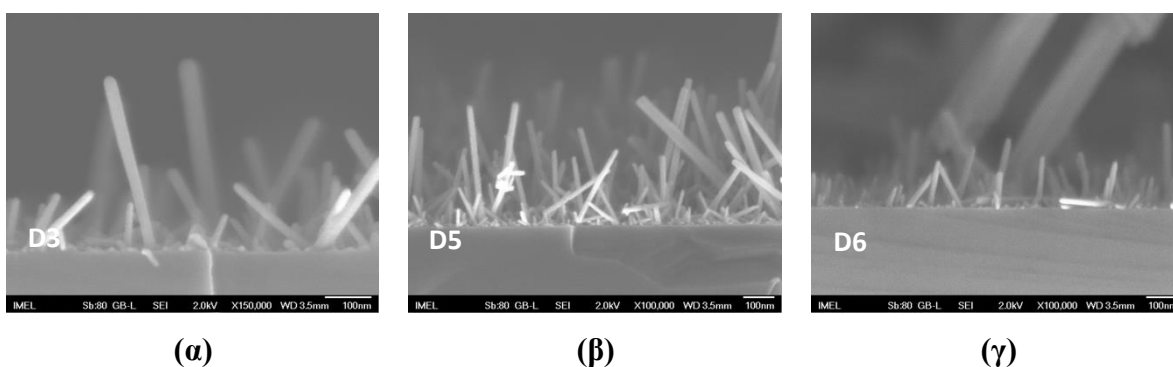
Πίνακας 3.4.: Πειραματικές συνθήκες

Συγκέντρωση e-gel (mM)	Συγκέντρωση διαλύματος ανάπτυξης	Είδος υποστρώματος	Θερμοκρασία ανόπτησης (°C)	Ονομασία Δείγματος
10	Ισομοριακή συγκέντρωση 20mM	Si/SiO ₂	150	C1
10		Si/SiO ₂	500	C2
20		Si/SiO ₂	150	C3
20		Si/SiO ₂	500	C4
40		Si/SiO ₂	150	C5
40		Si/SiO ₂	500	C6
10		Si	150	D1
10		Si	500	D2
20		Si	150	D3
20		Si	500	D4
40		Si	150	D5
40		Si	500	D6

Στα δείγματα C1, C2, C4 και D1, D2, D4 δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη νανοδομών. Η έλλειψη νανοδομών στα δείγματα C2 και D2 ήταν αναμενόμενη με βάση τα όσα παρατηρήθηκαν στα προηγούμενα πειράματα. Όπως προαναφέρθηκε είναι πιθανό το στρώμα πυρήνωσης που δημιουργείται με διάλυμα e-gel συγκέντρωσης 10 mM, να καταστρέφεται όταν η θερμική ανόπτηση του δείγματος πραγματοποιείται στους 500°C, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή στη συνέχεια η ανάπτυξη νανοραβδίων. Η μη ανάπτυξη νανοδομών στα δείγματα C1, C4 και D1, D4 είναι πιθανό να οφείλεται σε ένα συνδυασμό παραγόντων όπως η μικρότερη συγκέντρωση αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης και σφάλματα κατά τη διαδικασία επιστροφής του διαλύματος e-gel. Λόγω της έλλειψης νανοδομών δεν έχουν ληφθεί εικόνες εγκάρσιας τομής στα δείγματα αυτά.

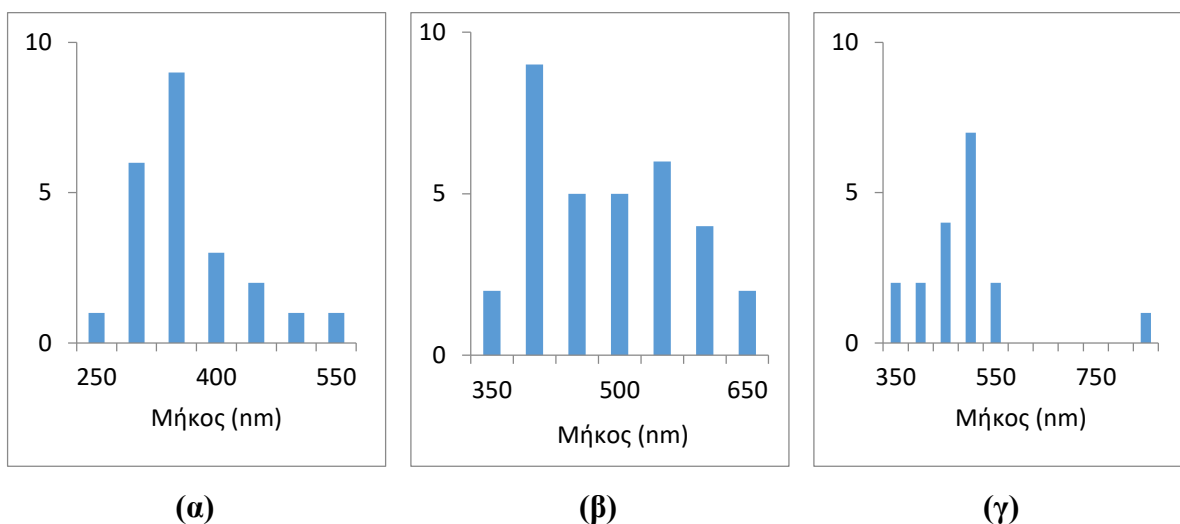


Εικόνα 3.9.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂

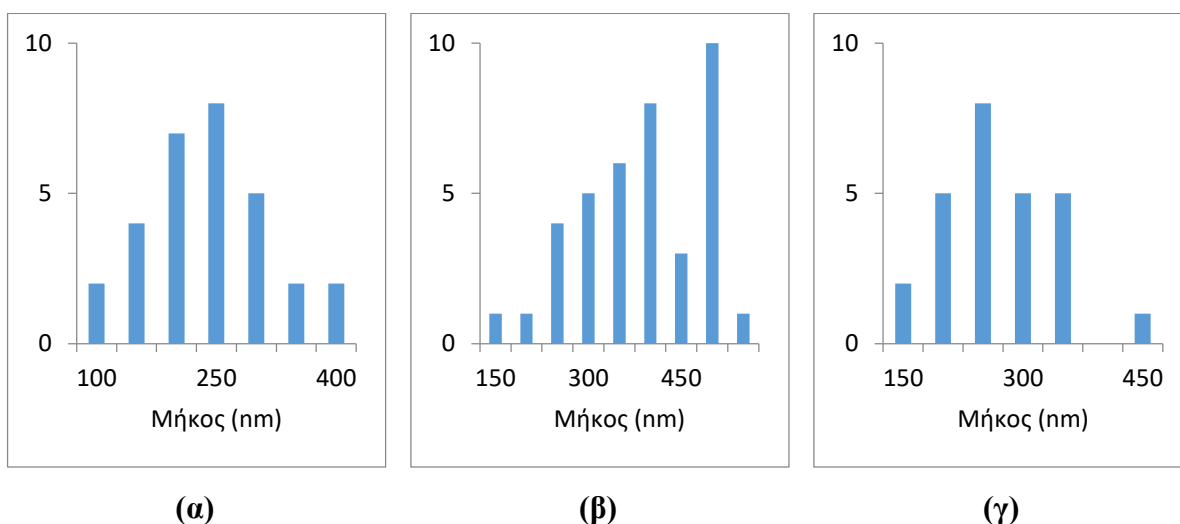


Εικόνα 3.10.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si

Οι Εικόνες 3.9.(α), (β), (γ) και 3.10.(α), (β), (γ) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το μήκος των νανοραβδίων στα νέα δείγματα. Η εικόνα που παρατηρείται είναι πλήρως διαφορετική σε σχέση με τα δείγματα των προηγούμενων πειραμάτων, στα οποία η ανάπτυξη νανοραβδίων πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα με ισομοριακή συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM. Τα μήκη των νανοραβδίων στα δείγματα των σειρών C και D είναι αρκετά μικρότερα από αυτά στα δείγματα των σειρών A και B.



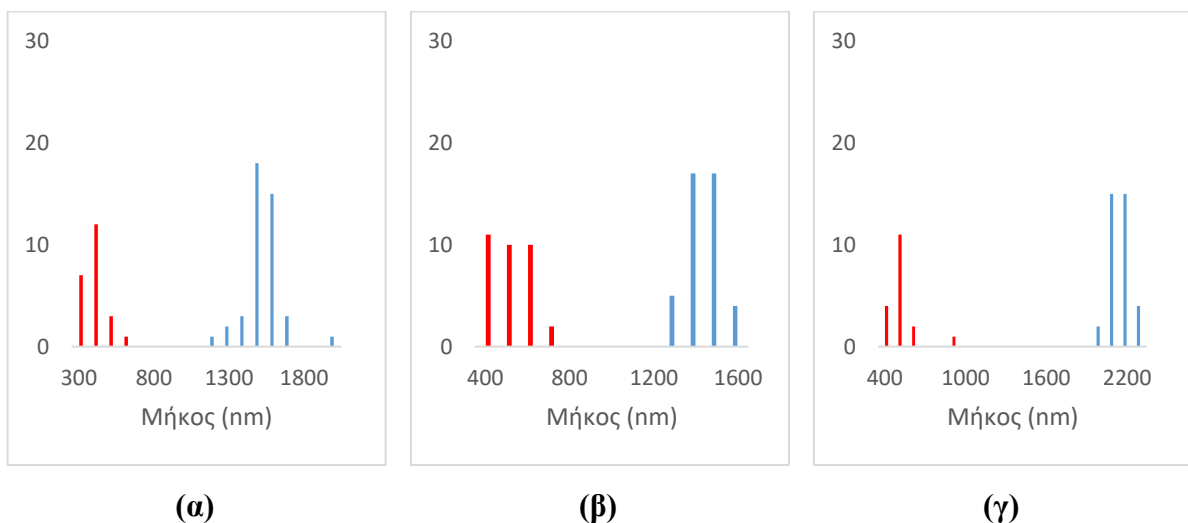
Διάγραμμα 3.22.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂



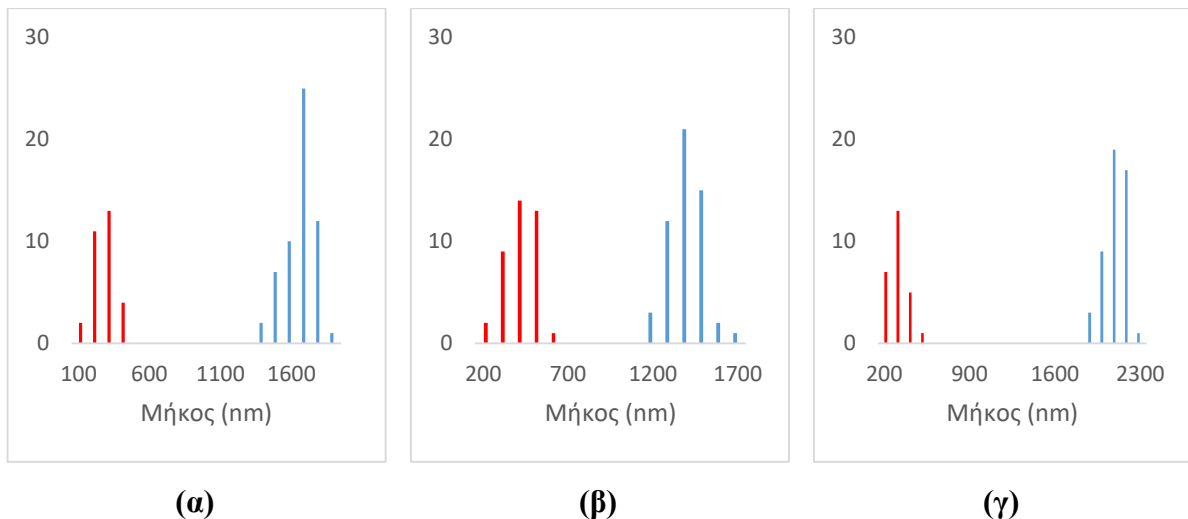
Διάγραμμα 3.23.: Κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si

Ωστόσο το μήκος των νανοραβδίων μεταβάλλεται σε σχέση με τον τύπο του υποστρώματος, τη συγκέντρωση του διαλύματος e-gel και τη θερμοκρασία ανόπτησης με τον αναμενόμενο τρόπο, ο οποίος παρατηρήθηκε και στα δείγματα των προηγούμενων πειραμάτων. Τα συμπεράσματα αυτά εξάγονται και από τις κατανομές συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων στα νέα δείγματα που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 3.22.(α), (β), (γ) και 3.23.(α), (β), (γ). Τα μέσα μήκη των νανοραβδίων των δειγμάτων των σειρών C και D είναι 340.63 nm, 459.43 nm, 464.92 nm, 211.89 nm, 361.78 nm και 244.50 nm για τα C3, C5, C6, D3, D5 και D6 αντίστοιχα.

Τα Διαγράμματα 3.24.(α), (β), (γ) και 3.25.(α), (β), (γ) παρουσιάζουν τη σημαντική διαφορά που αναφέρθηκε μεταξύ των νέων δειγμάτων και των δειγμάτων από τα προηγούμενα πειράματα. Εξάγεται με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι η μικρότερη συγκέντρωση αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης των νανοραβδίων έχει καθοριστική επίδραση στο μήκος τους.



Διάγραμμα 3.24.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM



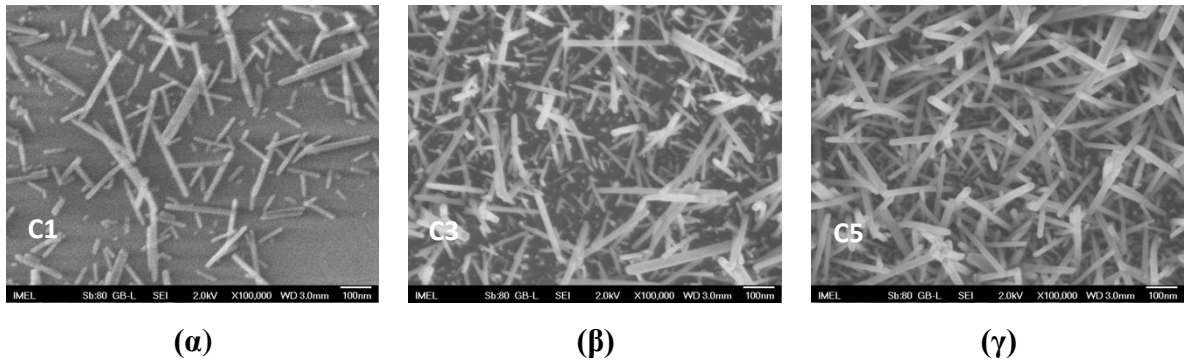
Διάγραμμα 3.25.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων μηκών των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 20mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM

Οι Εικόνες 3.11.(α), 3.12.(α), (β), 3.13.(α) και 3.14.(α), (β) παρουσιάζουν τα δείγματα στα οποία απέτυχε η ανάπτυξη νανοραβδίων. Εξαιρώντας τα δείγματα C2 και D2, των οποίων τα χαρακτηριστικά επίσης δεν οδήγησαν σε ανάπτυξη νανοραβδίων σε διάλυμα με συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM, δημιουργείται ο προβληματισμός ως προς το γιατί το αποτέλεσμα αυτό προέκυψε σε δείγματα που στα προηγούμενα πειράματα είχαν οδηγήσει σε ανάπτυξη νανοραβδίων.

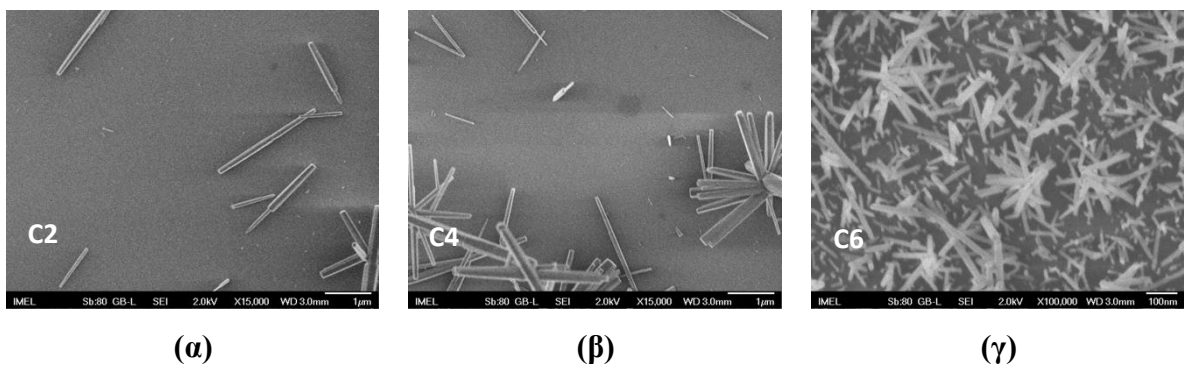
Για τα δείγματα C1 και D1, είναι πιθανό ο συνδυασμός του λεπτού στρώματος πυρήνωσης, που δημιουργείται από το διάλυμα e-gel με συγκέντρωση 10 mM, σε συνδυασμό με τη μικρή συγκέντρωση αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης, να εμπόδισαν την ομοιόμορφη ανάπτυξη νανοραβδίων. Στις εικόνες παρατηρούνται κάποια νανοραβδία στα δείγματα αυτά, τα οποία όμως φαίνεται να μην είναι καλά προσκολλημένα στο υπόστρωμα και να έχουν αναπτυχθεί πολύ αραιά πάνω σε αυτό, σε τυχαίες διευθύνσεις. Ειδικά στην περίπτωση του δείγματος D1 μάλιστα παρατηρούνται και νανοραβδία των οποίων η ανάπτυξη φαίνεται να ξεκίνησε αλλά σταμάτησε σε πολύ μικρά μήκη.

Στα δείγματα C4 και D4 παρατηρείται επίσης η ίδια εικόνα. Υπάρχουν νανοραβδία τα οποία δείχνουν περισσότερο ακουμπημένα στο υπόστρωμα παρά προσκολλημένα σε αυτό. Αν κάποια από αυτά είναι προσκολλημένα στο υπόστρωμα, η ανάπτυξή τους δηλαδή έχει ξεκινήσει από το στρώμα πυρήνωσης και παραμένουν συνδεδεμένα με αυτό, έχουν αναπτυχθεί σε τυχαίες, μη

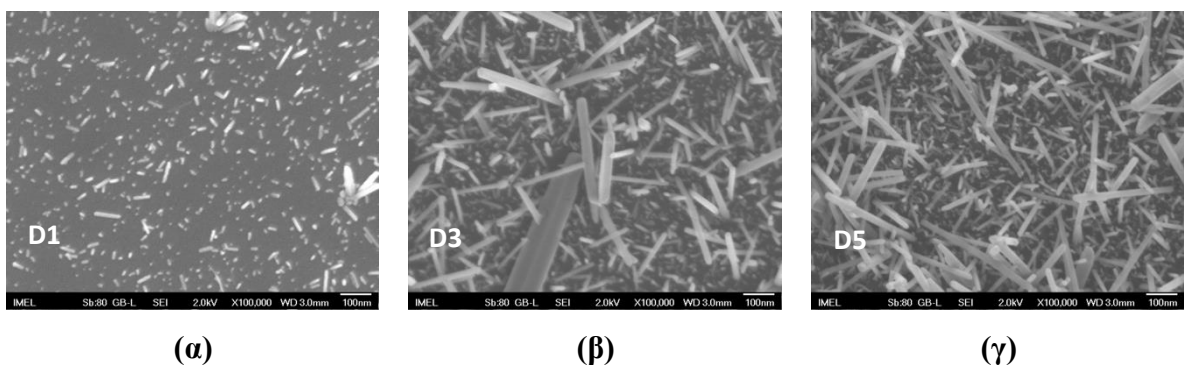
κάθετες διευθύνσεις και αραιά μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πιθανό να οφείλεται σε συνδυασμό της μικρής συγκέντρωσης του διαλύματος ανάπτυξης και προβλημάτων που οδήγησαν σε μη ανάπτυξη νανοδομών στα άλλα δείγματα.



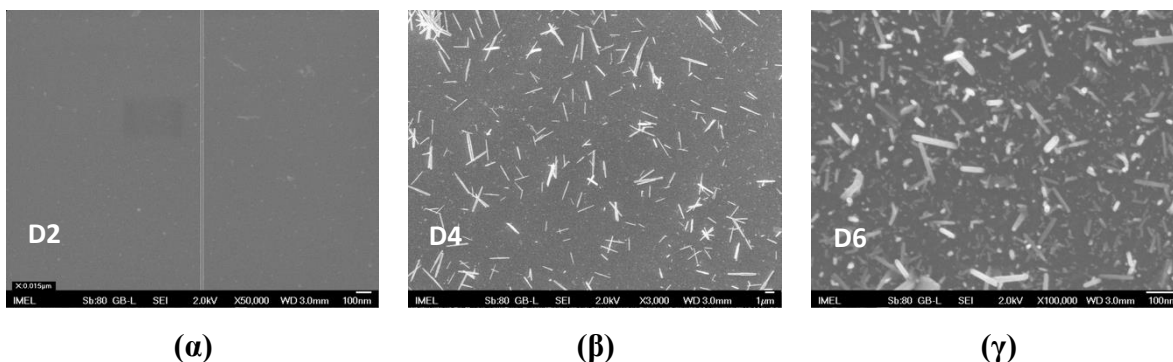
Εικόνα 3.11.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂



Εικόνα 3.12.: Εικόνα κάτοψης των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂

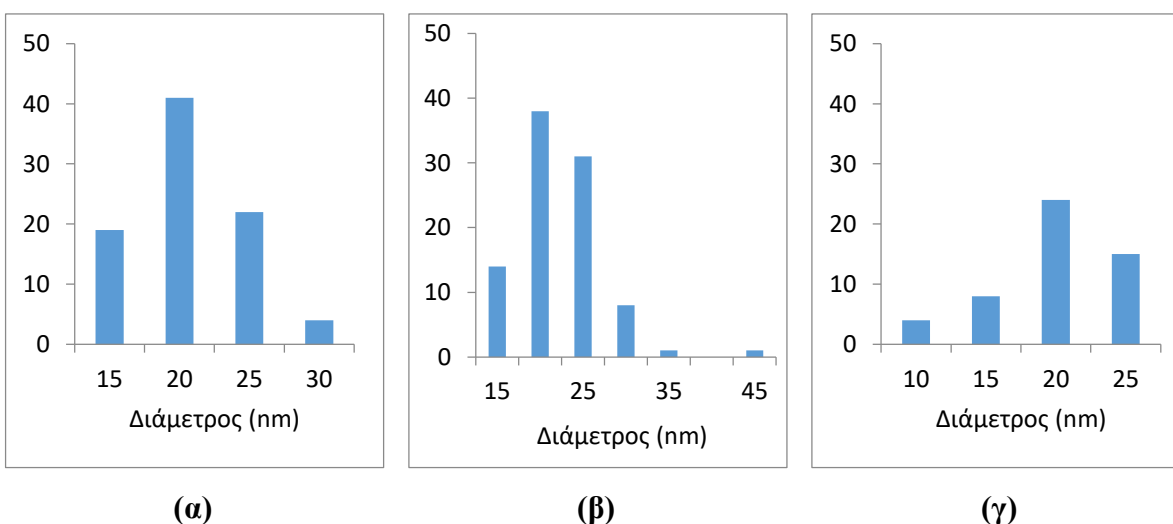


Εικόνα 3.13.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για (α) 10mM e-gel, (β) 20mM e-gel και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C σε υπόστρωμα Si

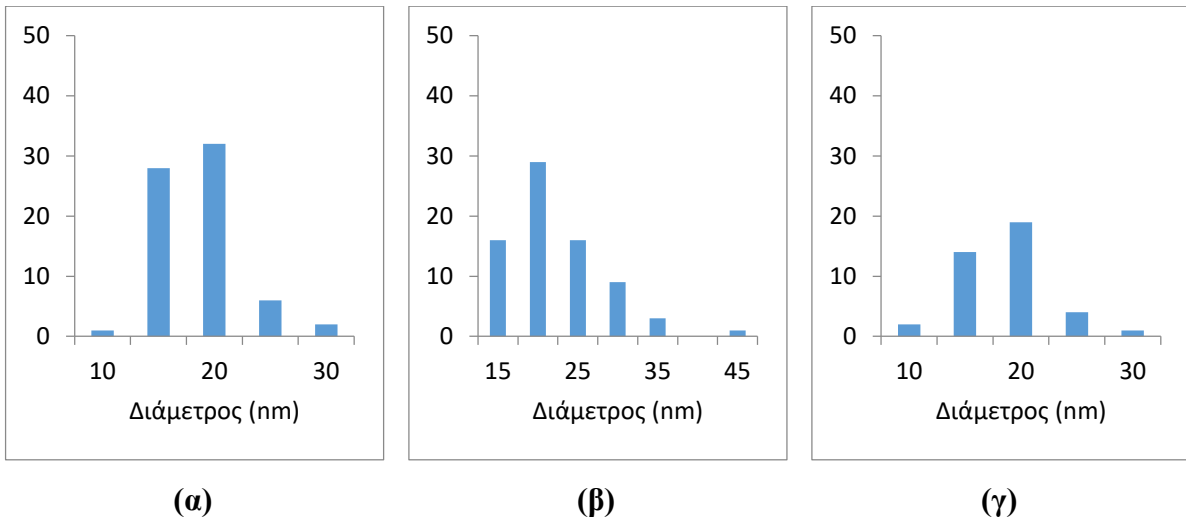


Εικόνα 3.14.: Εικόνα εγκάρσιας τομής των νανοραβδίων για **(α)** 10mM e-gel, **(β)** 20mM e-gel και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 150°C σε υπόστρωμα Si

Από τις Εικόνες 3.11.(β), (γ), 3.12.(γ), 3.13.(β),(γ) και 3.2.4.1140.(γ) λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τις διαμέτρους των νανοραβδίων των δειγμάτων C3, C5, C6, D3, D5 και D6. Οι διαμέτροι των δειγμάτων αυτών φαίνεται να κατανέμονται σε παρόμοιες τιμές μεταξύ τους και να μην έχουν επηρεαστεί από τις μεταβολές στο είδος του υποστρώματος, τη συγκέντρωση του διαλύματος e-gel και τη θερμοκρασία ανόπτησης. Ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από τα Διαγράμματα 3.26.(α), (β), (γ) και 3.27.(α), (β), (γ). Οι μέσες τιμές των διαμέτρων των νανοραβδίων των δειγμάτων των σειρών C και D είναι 18.19 nm, 19.96 nm, 17.33 nm, 15.82 nm, 19.77 nm και 16.04 nm για τα C3, C5, C6, D3, D5 και D6 αντίστοιχα.

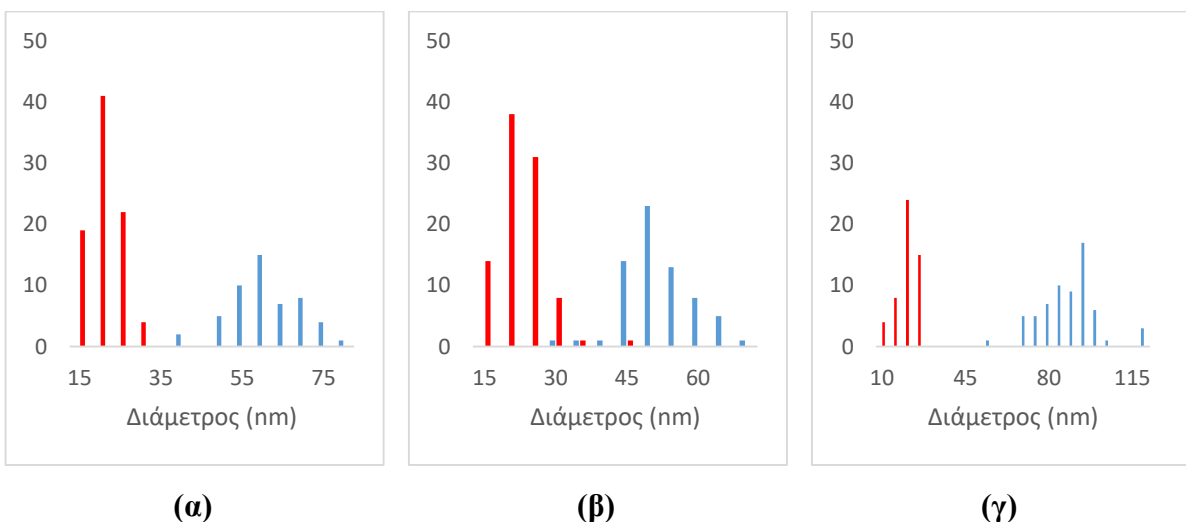


Διάγραμμα 3.26.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂

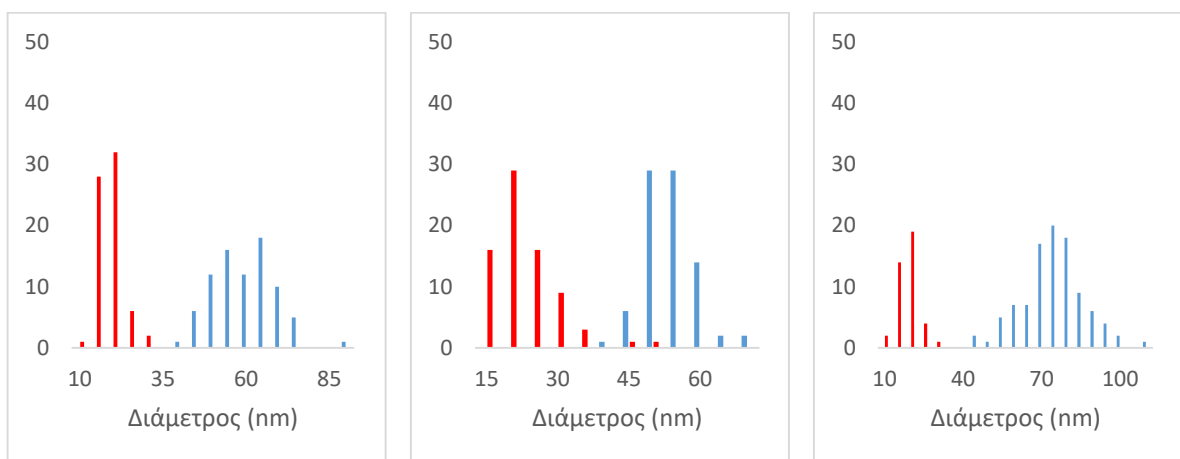


Διάγραμμα 3.27.: Κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si

Η μικρότερη συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης ωστόσο, φαίνεται να έχει επηρεάσει σημαντικά τις διαμέτρους των νανοραβδίων καθώς αυτές είναι σημαντικές μικρότερες σε σχέση με τα δείγματα των σειρών A και B. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται καθαρά και στα Διαγράμματα 3.28.(α), (β), (γ) και 3.29.(α), (β), (γ) Η μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος ανάπτυξης φαίνεται να επιδρά με αρνητικό τρόπο στις προκύπτουσες νανοδομές.



Διάγραμμα 3.28.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM



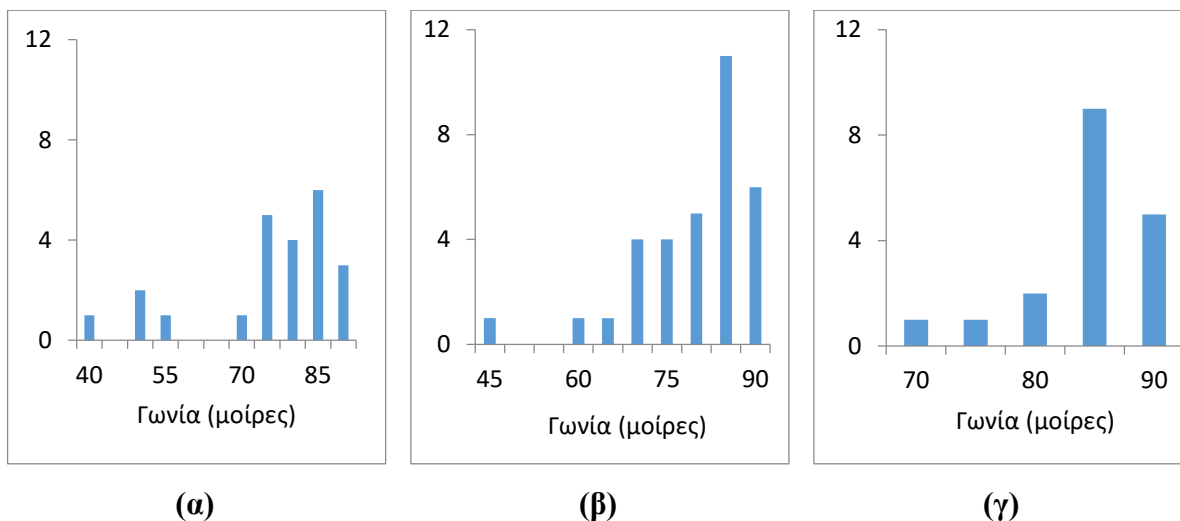
(α)

(β)

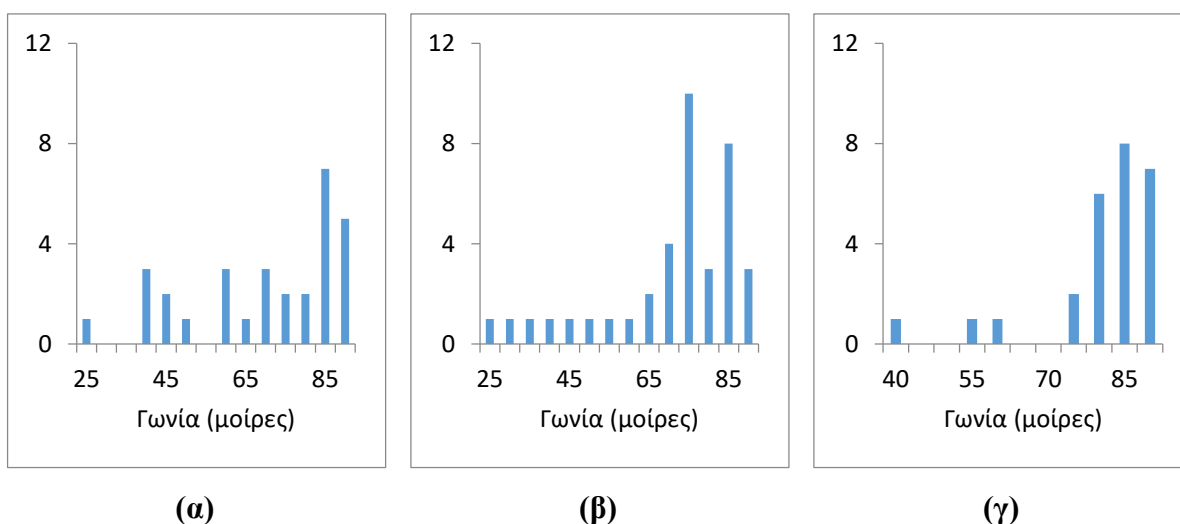
(γ)

Διάγραμμα 3.29.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων διαμέτρων των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 20mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM

Οι εικόνες 3.9.(α), (β), (γ) και 3.10.(α), (β), (γ) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις γωνίες των νανοραβδίων με το υπόστρωμα στα δείγματα των σειρών C και D. Η μεταβολή των γωνιών σε σχέση με το είδος του υποστρώματος, τη συγκέντρωση του e-gel και τη θερμοκρασία ανόπτησης, παρουσιάζει την ίδια εικόνα με αυτή που παρατηρήθηκε στα δείγματα των σειρών A και B. Όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 3.30.(α), (β), (γ) και 3.31.(α), (β), (γ), η γωνία των νανοραβδίων με το υπόστρωμα τείνει προς τη συγκέντρωση γύρω από την τιμή των 90 μοιρών καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του e-gel και η θερμοκρασία ανόπτησης.

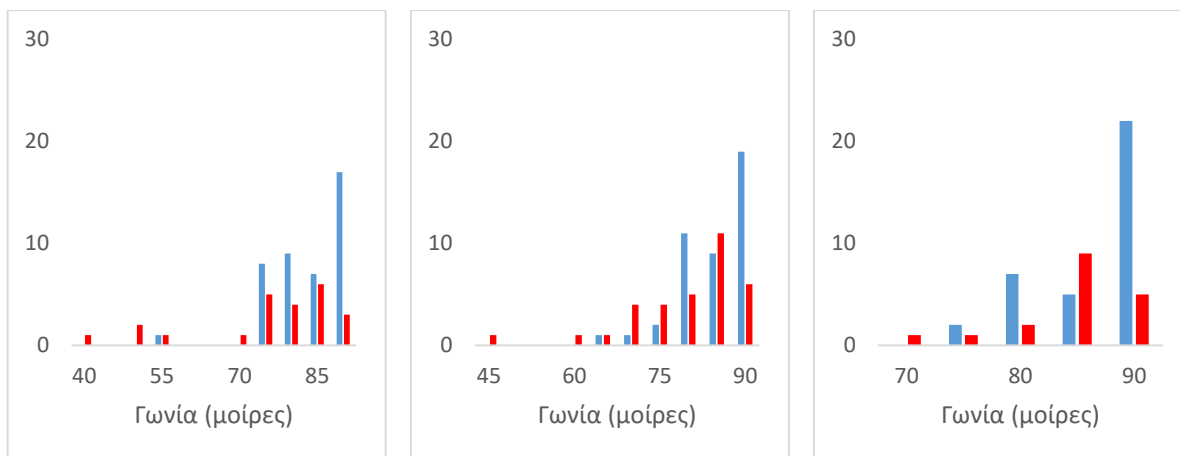


Διάγραμμα 3.30.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂



Διάγραμμα 3.31.: Κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για **(α)** 20mM e-gel, **(β)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και **(γ)** 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si

Συγκρίνοντας τα δείγματα στα οποία η ανάπτυξη νανοραβδίων πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα με συγκέντρωση ίση με 20 mm με αυτά στα οποία η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα με συγκέντρωση ίση με 40 mm, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Η γωνία των νανοραβδίων με το υπόστρωμα δείχνει να μην επηρεάζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος ανάπτυξης. Αυτό φαίνεται και από τα Διαγράμματα 3.32.(α), (β), (γ) και 3.33.(α), (β), (γ).

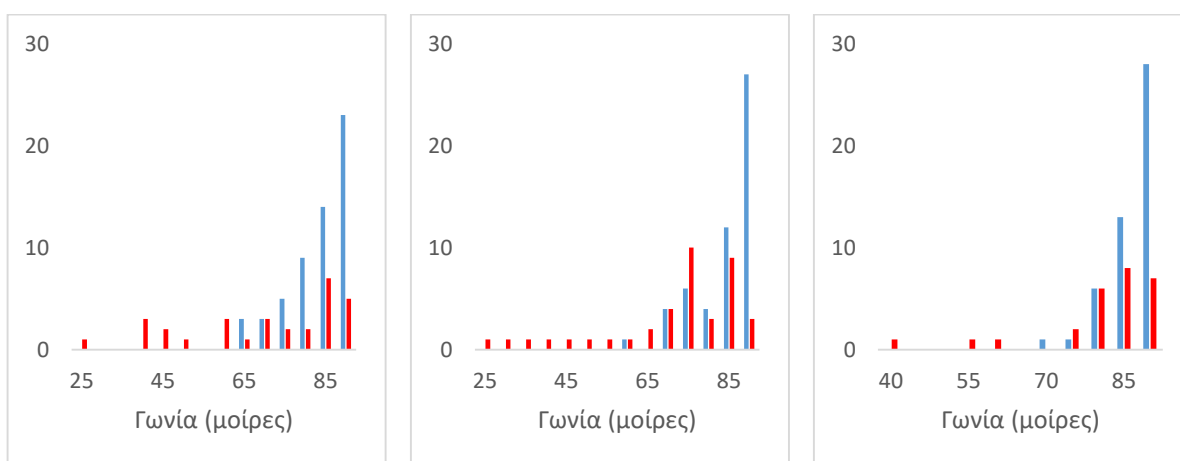


(α)

(β)

(γ)

Διάγραμμα 3.32.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si/SiO₂, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM



(α)

(β)

(γ)

Διάγραμμα 3.33.: Συγκριτική κατανομή συχνοτήτων γωνιών των νανοραβδίων για (α) 20mM e-gel, (β) 20mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης τους 150°C και (γ) 40mM e-gel με θερμοκρασία ανόπτησης 500°C σε υπόστρωμα Si, το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 20 mM και το μπλε χρώμα σε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM

Συνολικά τα δείγματα του πειράματος αυτού παρουσιάζουν μικρότερα μήκη και μικρότερες διαμέτρους σε σχέση με τα δείγματα των προηγούμενων πειραμάτων. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων φαίνεται να επηρεάστηκαν σημαντικά και με αρνητικό τρόπο από τη μείωση στη συγκέντρωση, ενώ παρουσιάστηκαν περισσότερα δείγματα στα

οποία δεν πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νανοδομών. Η χαμηλή συγκέντρωση φαίνεται να εμπόδιζε την πλήρη ανάπτυξη των νανοραβδίων, καθώς δεν παρατηρήθηκε η ίδια αλλαγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών κατά τη μεταβολή των παραμέτρων του είδους του υποστρώματος, της συγκέντρωσης του διαλύματος e-gel και της θερμοκρασίας απόπτωσης. Εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση διαλύματος 40 mM οδηγεί σε νανοραβδία με μεγαλύτερα μήκη και διαμέτρους, καθώς και πιο κάθετα σε σχέση με το υπόστρωμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Διατάξεων

Υπάρχουν διάφοροι τύποι διατάξεων χημικών αισθητήρων με βάση τις νανοδομές του ZnO που μπορούν να κατασκευαστούν, καταλήγοντας πάντα σε μία τελική συσκευή με παρόμοια αρχή λειτουργίας. Οι νανοδομές του ZnO λειτουργούν ως ενεργή επιφάνεια, της οποίας η αγωγιμότητα μεταβάλλεται λόγω αλληλεπίδρασης με το εκάστοτε μετρούμενο χημικό είδος. Με βάση αυτή την αρχή λειτουργίας, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η κατασκευή δύο τύπων χημικών αισθητήρων με βάση τις νανοδομές του ZnO. Χημικοί αισθητήρες με διακλαδισμένα ηλεκτρόδια και χημικοί αισθητήρες ενός νανοραβδίου ZnO που λειτουργούν ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Στα παρακάτω υποκεφάλαια αναλύεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

4.1 Χημικοί αισθητήρες με διακλαδισμένα ηλεκτρόδια

Η κύρια μορφή χημικού αισθητήρα βασισμένου σε νανοδομές του ZnO, που παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία, αφορά χημικούς αισθητήρες με διακλαδισμένα ηλεκτρόδια ή IDE (Interdigitated Electrodes) χημικούς αισθητήρες. Για ευκολία θα γίνεται αναφορά στο συγκεκριμένο είδος αισθητήρων ως IDE αισθητήρες κατά τη συνέχεια της εργασίας.

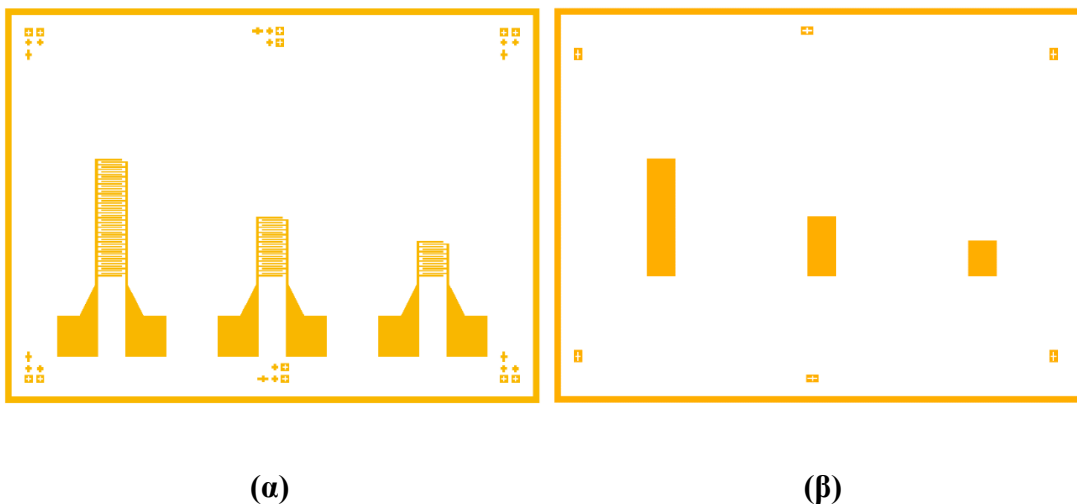
Οι IDE αισθητήρες αποτελούνται από διακλαδισμένες μεταλλικές επαφές χρυσού, οι οποίες λειτουργούν ως ηλεκτρόδια, τοποθετημένες σε υπόστρωμα πυριτίου/οξειδίου του πυριτίου. Μεταξύ των μεταλλικών επαφών χρυσού γίνεται ανάπτυξη νανοδομών ZnO, οι οποίες λειτουργούν ως ημιαγώγιμη επιφάνεια αίσθησης του IDE αισθητήρα. Ο αισθητήρας αυτός λειτουργεί ως αισθητήρας αγωγιμότητας. Κατά την έκθεση του αισθητήρα σε κάποιο χημικό είδος, στο οποίο παρουσιάζει ευαισθησία, η αγωγιμότητα του στρώματος νανοδομών ZnO μεταβάλλεται και η μεταβολή, η οποία δύναται να μετρηθεί με χρήση των μεταλλικών επαφών χρυσού, αντιστοιχίζεται σε κάποια τιμή συγκέντρωσης του εκάστοτε μετρούμενου χημικού είδους.

Για την παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν δύο τύποι αισθητήρων IDE βασισμένοι σε νανοδομές του ZnO. Αισθητήρες IDE με νανοραβδία ZnO και αισθητήρες IDE με νανოსωματίδια ZnO. Οι δύο αυτοί τύποι αισθητήρων έχουν παρόμοια διαδικασία κατασκευής, η οποία αναλύεται στα παρακάτω υποκεφάλαια. Μετά την κατασκευή των αισθητήρων πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός τους, ο οποίος αναλύεται στα επόμενα υποκεφάλαια.

4.1.1 Κατασκευή αισθητήρων IDE με νανοσωματίδια ZnO

Ως υπόστρωμα της διάταξης του αισθητήρα χρησιμοποιείται δισκίο πυριτίου p-type, το οποίο καθαρίζεται με διάλυμα piranha (H_2SO_4 και H_2O_2 σε αναλογία 1:1). Στη συνέχεια πραγματοποιείται ξηρή θερμική οξείδωση στο δισκίο για τη δημιουργία λεπτού υμενίου SiO_2 με πάχος 100 nm. Το SiO_2 είναι απαραίτητο διότι χρησιμεύει ως ηλεκτρικός μονωτής μεταξύ του αγωγίμου υποστρώματος και των μεταλλικών ηλεκτροδίων. Στην επιφάνεια του SiO_2 πρόκειται να δημιουργηθούν οι μεταλλικές επαφές τιτανίου/χρυσού που θα λειτουργούν ως ηλεκτρόδια. Η κατασκευή των επαφών αυτών πραγματοποιείται με τη μέθοδο της αρνητικής λιθογραφίας.

Στο δισκίο επιστρώνεται φωτοευαίσθητη ρητίνη AZ5214 με τη μέθοδο spin-coating στις 5000 rpm όπου έχει προηγηθεί επίστρωση HMDS, το οποίο ενισχύει την πρόσφυση της ρητίνης στο υπόστρωμα. Μετά την επίστρωση της ρητίνης γίνεται ανόπτηση στους 110 °C για 90s (σε φούρνο) και ακολουθεί η εμφάνιση της ρητίνης με μάσκα χρωμίου η οποία παρουσιάζεται στην εικόνα 4.1.(α) για την πραγματοποίηση της αρνητικής λιθογραφίας.

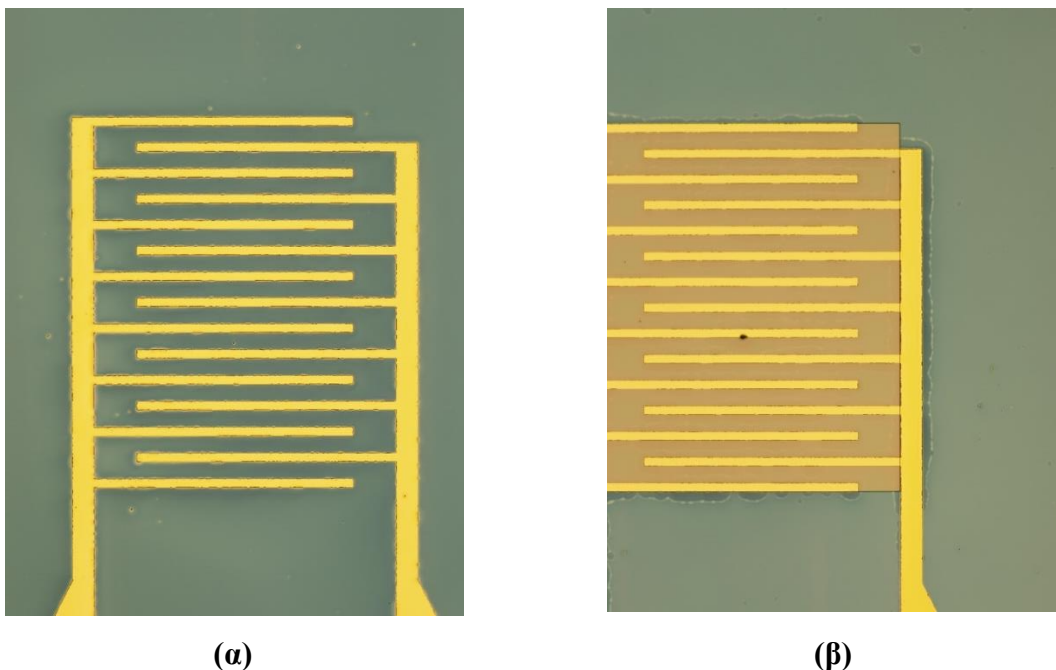


Εικόνα 4.1:(α) Μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για την αρνητική λιθογραφία και **(β)** μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για τη θετική λιθογραφία.

Η έκθεση πραγματοποιείται για 150s, με τη χρήση του MA6 (SUSS Microtec) και ακολουθεί ανόπτηση στους 120 °C σε θερμαντική πλάκα για 90s. Η ρητίνη είναι τύπου «αντιστροφής εικόνας» (image reversal resist) και χρειάζεται μια επιπλέον έκθεση χωρίς τη μάσκα για 3 λεπτά. Δεν απαιτείται τελικό στάδιο ανόπτησης καθώς θέλουμε η ρητίνη να μπορεί να αφαιρεθεί με ευκολία. Η μη σταυροδεσμευμένη (cross-linked) ρητίνη αφαιρείται σε λουτρό εμφανιστή AZ726MIF για 40s. Τα επόμενα βήματα είναι η εναπόθεση λεπτού υμενίου τιτανίου πάχους 5 nm, το οποίο λειτουργεί ως στρώμα πρόσφυσης μεταξύ του SiO_2 και του μετάλλου,

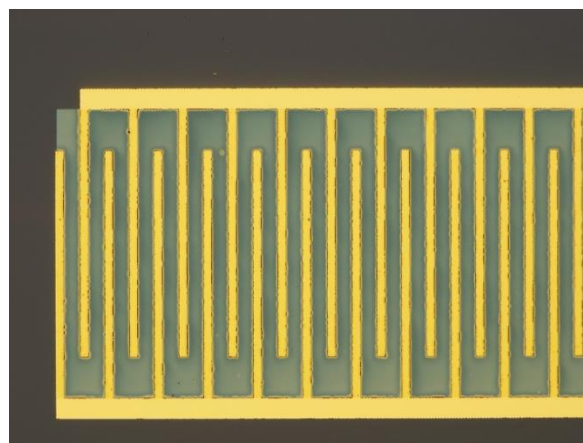
και στη συνέχεια η εναπόθεση του λεπτού υμενίου χρυσού πάχους 100 nm, με τη χρήση ιοντοβολής (sputtering). Τέλος το δισκίο εμβαπτίζεται σε λουτρό ακετόνης ώστε να αφαιρεθεί πλήρως η ρητίνη, απομακρύνοντας το επιπλέον μέταλλο αποκαλύπτοντας τη δομή. Στη συνέχεια γίνεται έκπλυση με ισοπροπανόλη και καθαρό νερό και το δισκίο στεγνώνεται με N₂. Η αφαίρεση της ρητίνης γίνεται χωρίς τη χρήση υπερήχων λόγω της πιθανότητας αποκόλλησης των μεταλλικών υμενίων από το υπόστρωμα. Η παραπάνω διαδικασία είναι γνωστή στη βιβλιογραφία με τον όρο lift-off. Το δισκίο που προκύπτει μετά από τη διαδικασία αυτή διαθέτει αρκετές διατάξεις διακλαδισμένων ηλεκτροδίων (ψηφίδες), κάθε μία από τις οποίες αποτελεί ένα δείγμα.

Το δισκίο κόβεται σε τμήματα κάθε ένα εκ των οποίων διαθέτει τέσσερις ψηφίδες στην επιφάνειά του και στα δείγματα αυτά γίνεται εναπόθεση των νανοσωματιδίων ZnO. Η εναπόθεση νανοσωματιδίων ZnO πραγματοποιείται με τον τρόπο που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3 για τη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης πριν την ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO. Χρησιμοποιείται διάλυμα e-gel συγκέντρωσης 40 mM το οποίο επιστρώνεται με τη χρήση περιστροφικής συσκευής στα δείγματα. Η επίστρωση γίνεται επίσης με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 3 και κατασκευάζονται δείγματα με 5 και 10 επιστρώσεις. Μετά από κάθε επίστρωση του διαλύματος e-gel στα δείγματα, πραγματοποιείται θερμική ανόπτηση των πρώτων. Η θερμική ανόπτηση των δειγμάτων πραγματοποιείται στους 150°C.



Εικόνα 4.2: (α) Απεικόνιση των διακλαδισμένων ηλεκτροδίων στο οπτικό μικροσκόπιο μετά την επίστρωση του διαλύματος e-gel και (β) μετά τη θετική λιθογραφία.

Στην Εικόνα 4.2.(α) παρουσιάζεται η εικόνα του δείγματος μετά την επίστρωση του e-gel. Κατόπιν, στόχος είναι η αφαίρεση των νανοσωματιδίων ZnO από τις περιοχές του δείγματος στις οποίες δεν υπάρχουν ηλεκτρόδια, καθώς για την κατασκευή του αισθητήρα, οι νανοδομές πρέπει να βρίσκονται μόνο μεταξύ των μεταλλικών επαφών χρυσού. Λόγω του μικρού μεγέθους των δειγμάτων είναι απαραίτητη η συγκόλληση τους σε μεγαλύτερο δισκίο. Χρησιμοποιώντας τη ρητίνη ως συγκολλητική ουσία, γίνεται επίστρωση στις 1000 rpm πρώτα σε 4ιντσο δισκίο Si και μετά το δείγμα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δισκίου με ταυτόχρονη ανόπτηση σε θερμοκρασία 120 °C για 10 λεπτά. Η ακόλουθη διαδικασία αφορά τη θετική λιθογραφία. Στη συνέχεια γίνεται εκ νέου επίστρωση ρητίνης στις 5000 rpm χωρίς τη χρήση HMDS συνοδευόμενη από ανόπτηση στους 95 °C σε θερμαντική πλάκα για 10 λεπτά. Στη συνέχεια γίνεται έκθεση της ρητίνης με τη μάσκα χρωμίου που φαίνεται στην Εικόνα 4.2. (β) για 300 s και εμφάνιση των δομών για 40s σε διάλυμα εμφανιστή AZ726MIF. Δεν απαιτείται τελικό στάδιο ανόπτησης της ρητίνης. Η εικόνα του δείγματος μετά την εμφάνιση παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.2(β). Η αφαίρεση του e-gel γύρω από τα ηλεκτρόδια πραγματοποιείται με υγρή εγχάραξη του λεπτού υμενίου ZnO με τη χρήση του developer AZ 726MIF που βασίζεται στο TMAH ενώ η ρητίνη προστατεύει το λεπτό υμένιο που βρίσκεται πάνω από τα ηλεκτρόδια. Η υγρή εγχάραξη διαρκεί 2 λεπτά για λεπτό υμένιο με 5 επιστρώσεις και 4 λεπτά για 10 επιστρώσεις. Η ρητίνη αφαιρείται σε λουτρό ακετόνης, χωρίς τη χρήση υπερήχων και στη συνέχεια πραγματοποιείται έκπλυση των δειγμάτων με ισοπροπανόλη και καθαρό νερό. Τα τελικά δείγματα αποτελούνται από μεταλλικές επαφές Ti/Au πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ μεταξύ των οποίων υπάρχουν νανοσωματίδια ZnO. Η τελική μορφή της συσκευής παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3 Απεικόνιση των διακλαδισμένων ηλεκτροδίων στο οπτικό μικροσκόπιο με το λεπτό υμένιο ZnO μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων

4.1.2 Κατασκευή αισθητήρων IDE με νανοραβδία ZnO

Η διάταξη ενός αισθητήρα IDE με νανοραβδία ZnO έχει παρόμοια δομή με αυτή του αισθητήρα IDE με νανοσωματίδια ZnO και επομένως παρόμοια διαδικασία κατασκευής. Στην περίπτωση του αισθητήρα IDE με νανοραβδία ZnO, η διάταξη αποτελείται από διακλαδισμένες μεταλλικές επαφές Ti/Au πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂, μεταξύ των οποίων έχει γίνει ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO.

Η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO πραγματοποιείται με τη μέθοδο που ακολουθήθηκε και για την κατασκευή των δειγμάτων στο κεφάλαιο 3. Για να είναι δυνατή η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO μόνο μεταξύ των μεταλλικών επαφών του δείγματος, πρέπει να γίνει επίστρωση του στρώματος πυρήνωσης μόνο σε αυτή την περιοχή. Αυτό πραγματοποιήθηκε στη διαδικασία που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 4.1.1 για την κατασκευή των αισθητήρων IDE με νανοσωματίδια ZnO. Επομένως μέχρι αυτό το στάδιο η διαδικασία κατασκευής είναι ίδια.

Στη συνέχεια τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO με βάση την υδροθερμική μέθοδο. Ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Επιλέχθηκε συγκέντρωση αντιδρώντων ίση με 40 mM και η διαδικασία της σύνθεσης διήρκησε συνολικά 4 ώρες. Στο τέλος της σύνθεσης έγινε έκπλυση των δειγμάτων με απιονισμένο νερό, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνθηκε με N₂.

4.2 Χημικοί αισθητήρες ενός νανοραβδίου ZnO

Η κατηγορία αισθητήρων βασισμένων σε ένα μόνο νανοραβδίο ZnO παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την ικανότητα ανίχνευσης και χαρακτηρισμού του τελικού αισθητήρα. Η χρήση ενός νανοραβδίου οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας αίσθησης της συσκευής, που έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη ακρίβεια αλλά και ευαισθησία κατά τη μέτρηση. Ένα νανοραβδίο ZnO μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Single-Nanowire Field Effect Transistor, SN-FET), συνδέοντας τις άκρες του με ηλεκτρόδια, συνήθως κατασκευασμένα από χρυσό ή αλουμίνιο. Για ευκολία στη συνέχεια της εργασίας θα χρησιμοποιείται η συντόμευση SN-FET κατά την αναφορά στο τρανζίστορ επίδρασης πεδίο ενός νανοραβδίου ZnO.

Το SN-FET λειτουργεί ως χημικός αισθητήρας μέτρησης αγωγιμότητας. Το νανοραβδίο ZnO αποτελεί την επιφάνεια αίσθησης του χημικού αισθητήρα. Με την επιφάνεια αυτή αλληλεπιδρά

το εκάστοτε μετρούμενο χημικό είδος (π.χ. υγρασία, αέρια κλπ), προκαλώντας μία μεταβολή στην αγωγιμότητα του νανοραβδίου. Λόγω της σύνθεσης του νανοραβίου με ηλεκτρόδια, η μεταβολή αυτή δύναται να καταγραφεί με τη χρήση κατάλληλου συμπληρωματικού εξοπλισμού και στη συνέχεια να αντιστοιχιστεί στην πραγματική τιμή συγκέντρωσης του μετρούμενου χημικού είδους. Η αντιστοίχιση αυτή πραγματοποιείται με κατάλληλη βαθμονόμηση του αισθητήρα.¹³

4.2.1 Μέθοδοι κατασκευής SN-FET ZnO

Ένα SN-FET ZnO είναι δυνατό να κατασκευαστεί με έναν αριθμό μεθόδων οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. Η κατασκευή του ωστόσο αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο κατασκευής είναι η αποκόλληση των νανοραβδίων ZnO από το υπόστρωμα στο οποίο έχουν αναπτυχθεί και η μεταφορά τους σε κάποιο διάλυμα. Στη συνέχεια, κατά το δεύτερο στάδιο κατασκευής του SN-FET, ένα νανοραβδίο ZnO πρέπει να τοποθετηθεί μεταξύ δύο ηλεκτροδίων για να σχηματιστεί η συσκευή του αισθητήρα.

4.2.1.1 Αποκόλληση των νανοραβδίων από το υπόστρωμα

Η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO, με βάση την υδροθερμική μέθοδο όπως περιγράφηκε στα κεφάλαια 1 και 3, πραγματοποιείται πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Μετά το πέρας της σύνθεσης τους, τα νανοραβδία παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια αυτού του υποστρώματος. Επομένως δημιουργείται το πρόβλημα της αποκόλλησής τους από αυτό ώστε να είναι δυνατή στη συνέχεια η χρήση τους ως μεμονωμένες δομές.

Η αποκόλληση των νανοραβδίων πραγματοποιείται με τη χρήση ενός λουτρού υπερήχων. Τμήμα δείγματος στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί ανάπτυξη νανοραβδίων οξειδίου του ψευδαργύρου τοποθετείται σε φιάλη με κάποιο διαλύτη. Ως διαλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αιθανόλη^[10,12,14], ισοπροπανόλη^[11], ανισόλη^[16], καθώς και απιονισμένο νερό. Η ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι μικρή, γύρω στα 20 με 40 ml, και η διάρκεια της διαδικασίας μπορεί να είναι από 10 έως και 30 λεπτά^{10,12}.



Εικόνα 4.4 Λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε για την αποκόλληση των νανοραβδίων και αιώρημα νανοραβδίων ZnO σε απιονισμένο νερό.

Η φιάλη με το διαλύτη και το τμήμα του δείγματος τοποθετείται εντός του λουτρού υπερήχων. Κατά τη διάρκεια της παρουσίας τους διαλύματος εκεί, εκπέμπονται ηχητικά κύματα από τη συσκευή τα οποία προκαλούν την ταλάντωση των νανοραβδίων και σταδιακά οδηγούν στην αποκόλλησή τους. Μετά το πέρας της διαδικασίας προκύπτει αιώρημα των νανοραβδίων στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, το οποίο είναι ορατό κατά τη θέαση του διαλύματος υπό λαμπτήρα.

4.2.1.2 Τοποθέτηση νανοραβδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων

Για την κατασκευή του SN-FET, τα άκρα ενός νανοραβδίου οξειδίου του ψευδαργύρου πρέπει να συνδεθούν με ηλεκτρόδια. Επομένως δημιουργείται το πρόβλημα της μεταφοράς ενός νανοραβδίου, από το αιώρημα που έχει προκύψει μετά το λουτρό υπερήχων, στο υπόστρωμα που θα αποτελέσει τη βάση του αισθητήρα. Προφανώς λόγω των διαστάσεων των νανοραβδίων, η επιλογή ενός μόνο νανοραβδίου και η μεταφορά του μεταξύ δύο σχηματισμένων ηλεκτροδίων είναι μία αρκετά δύσκολη διαδικασία. Μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ειδικά κατασκευασμένων νανοχειριστών^{17,19}, αλλά ωστόσο παραμένει η δυσκολότερα πραγματοποιήσιμη και επομένως η λιγότερο ελκυστική μέθοδος.

Τα νανοραβδία μεταφέρονται μαζικά από το αιώρημα στο υπόστρωμα του αισθητήρα. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι δισκίο πυριτίου στο οποίο έχει δημιουργηθεί λεπτή επίστρωση οξειδίου του πυριτίου^[11]. Στο δισκίο αυτό έχουν σχηματιστεί, με τη φωτολιθογραφική μέθοδο, ηλεκτρόδια χρυσού ή αλουμινίου τα οποία πρόκειται να

λειτουργήσουν ως οι επαφές στις οποίες θα τοποθετηθούν τα άκρα του νανοραβδίου. Η μεταφορά των νανοραβδίων πραγματοποιείται με τη χρήση μικροπιπέτας. Ποσότητα του αιωρήματος εισάγεται στη μικροπιπέτα και στη συνέχεια μία σταγόνα εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα. Κατά την εξάτμιση του διαλύτη, τα νανοραβδία έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα και κάποιο από αυτά υπάρχει περίπτωση να τοποθετηθεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Λόγω της τυχαίας κατανομής των νανοραβδίων κατά την εναπόθεση τους στο υπόστρωμα με τη μέθοδο που περιγράφηκε, η πιθανότητα κάποιο από αυτά να τοποθετηθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι μικρή. Στην αύξηση της πιθανότητας αυτής συμβάλει η μέθοδος της διηλεκτροφόρησης. Τα ηλεκτρόδια του υποστρώματος συνδέονται με μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος και καθώς γίνεται η εναπόθεση των νανοραβδίων στο υπόστρωμα, εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση στα ηλεκτρόδια. Η ηλεκτρική τάση αυτή οδηγεί στη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου γύρω από τα ηλεκτρόδια, το οποίο προκαλεί την ευθυγράμμιση ενός νανοραβδίου σε αυτά^{10,11,12}.

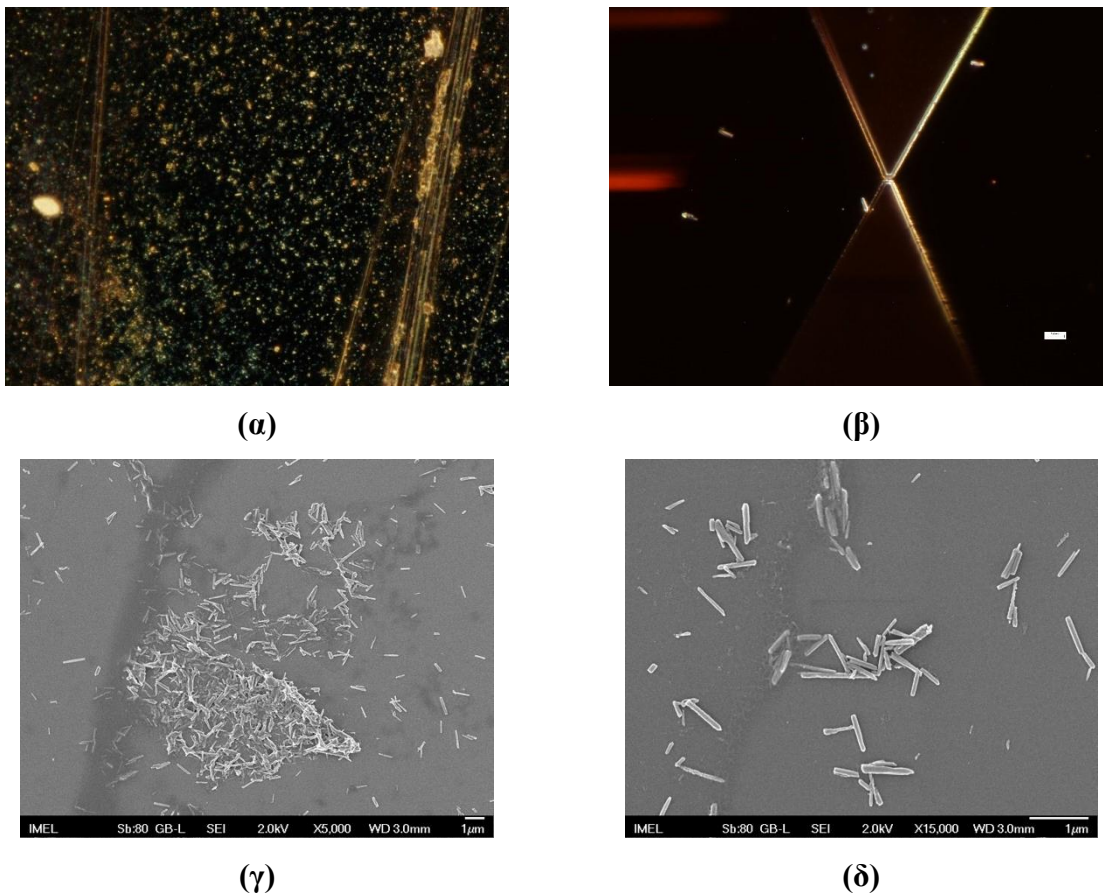
Μία εναλλακτική μέθοδος κατασκευής του SN-FET είναι η δημιουργία των ηλεκτροδίων απευθείας πάνω στα άκρα ενός νανοραβδίου. Τα νανοραβδία μεταφέρονται μαζικά πάνω στο υπόστρωμα του αισθητήρα όπως περιγράφηκε ωρίτερα. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση δεν έχουν σχεδιαστεί ηλεκτρόδια στο υπόστρωμα. Μετά την τυχαία τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στο υπόστρωμα χρησιμοποιείται μία συνδυασμένη δέσμη ιοντικής εναπόθεσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscopy FIB/SEM). Με τη βοήθεια της δέσμης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προσδιορίζονται οι θέσεις των νανοραβδίων και στη συνέχεια με τη χρήση της δέσμης ιοντικής εναπόθεσης κατασκευάζονται ηλεκτρόδια πάνω στα άκρα ενός νανοραβδίου^{15,16,18}.

4.2.2 Αποτελέσματα

Για την κατασκευή SN-FET αισθητήρων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα των σειρών A και B, συγκεκριμένα τα δείγματα A4, A5, A6, B5 και B6. Τα δείγματα αυτά είχαν τα καλύτερα γεωμετρικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά από όσα κατασκευάστηκαν και επομένως επιλέχθηκαν ως τα καταλληλότερα για τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν από τα δείγματα της σειράς A, καθώς φάνηκε δομές που έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα Si/SiO₂ να αποκολλούνται και να μεταφέρονται στο αιώρημα ευκολότερα από ότι στην περίπτωση του υποστρώματος Si.

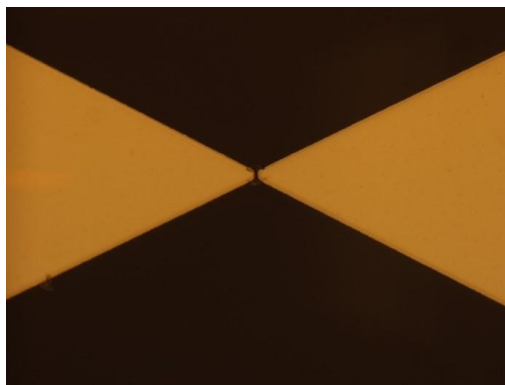
Κατά την αποκόλληση των νανοραβδίων και τη δημιουργία του αιωρήματος, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης απιονισμένο νερό. Ως χρόνος παραμονής κάθε δείγματος εντός του λουτρού υπερήχων ορίστηκαν τα 30 λεπτά, καθώς δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί η διαφορά της συγκέντρωσης των νανοραβδίων στο αιώρημα με τη μεταβολή του χρόνου αυτού. Ωστόσο, φιάλες που είχαν παραμείνει μικρότερο χρόνο εντός του λουτρού υπερήχων παρουσίαζαν αντίστοιχη οπτική εικόνα κατά το φωτισμό.

Μετά την έξοδο από το λουτρό υπερήχων και την παραλαβή του αιωρήματος των νανοραβδίων σε απιονισμένο νερό, πραγματοποιήθηκε τοποθέτηση αυτών σε υπόστρωμα με σχεδιασμένα ηλεκτρόδια. Η τοποθέτηση πραγματοποιήθηκε με χρήση πιπέτας και τυχαία εναπόθεση των νανοραβδίων, όπως αυτή περιγράφεται και παραπάνω. Τα δείγματα που προέκυψαν μετά την τοποθέτηση των νανοραβδίων, χαρακτηρίστηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο όπου και επιβεβαιώθηκε η μεταφορά νανοραβδίων από το αιώρημα στο υπόστρωμα. Αυτά παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.5

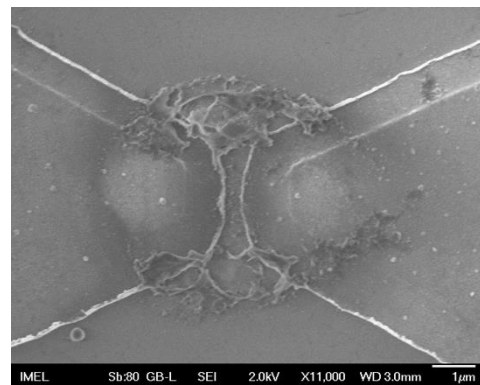


Εικόνα 4.5: Τυχαία εναπόθεση νανοραβδίων ZnO σε υπόστρωμα (α), (β) εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο, (γ), (δ) εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Παρά την πραγματοποίηση αρκετών δοκιμών, δεν κατέστη δυνατή η τοποθέτηση νανοραβδίου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η τυχαία εναπόθεση των ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με την περαιτέρω μετακίνησή τους κατά την εξάτμιση του διαλύτη φαίνεται να έπαιξαν καθοριστικό ρόλο σε αυτό. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε η τεχνική της διηλεκτροφόρησης. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην πηγή ηλεκτρικού ρεύματος ήταν συχνότητα 100 kHz και τάση peak-to-peak 10 V, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόστηκε για 30 δευτερόλεπτα. Τα δείγματα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση οπτικής μικροσκοπίας αλλά και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι εικόνες που λήφθηκαν επιβεβαίωσαν την ικανότητα του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε να ευθυγραμμίσει τα νανοραβδία. Ωστόσο η ευθυγράμμιση αυτή δεν πραγματοποιήθηκε λόγω μη ιδανικών συνθηκών πραγματοποίησης της μεθόδου. Η συμπεριφορά που περιγράφηκε φαίνεται και από τις Εικόνες 4.6.



(α)



(β)

Εικόνα 4.6. Συγκέντρωση σωματιδίων γύρω από τις άκρες των ηλεκτροδίων λόγω εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου (α) στο οπτικό μικροσκόπιο και (β) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

4.3 Χαρακτηρισμός Αισθητήρων IDE

4.3.1 Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων IDE πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον ξηρού αέρα (80% N₂ – 20% O₂) παρουσία υγρασίας (H₂O) σε ειδική πειραματική διάταξη η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω. Κατά το χαρακτηρισμό του αισθητήρα, καταγράφηκε η μεταβολή του ηλεκτρικού ρεύματος, επομένως και της ηλεκτρικής αντίστασης, της επιφάνειας αίσθησης, υπό σταθερή τάση.

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων των αισθητήρων επέτρεψε τον υπολογισμό των κύριων χαρακτηριστικών τους και επομένως την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά τους. Επίσης κατέστη η δυνατή η σύγκριση των δειγμάτων αυτών μεταξύ τους και η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση των διαφορετικών τους χαρακτηριστικών στην αισθητική τους ικανότητα.

4.3.2 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας

4.3.2.1 Υγρασία

Ο όρος υγρασία αναφέρεται στην παρουσία ενός υγρού, στη συγκεκριμένη περίπτωση νερό, στον αέρα. Στον ατμοσφαιρικό αέρα περιέχονται πάντα υδρατμοί οι οποίοι προέρχονται από την εξάτμιση υγρών επιφανειών, όπως των θαλασσών. Το ποσοστό υγρασίας στον ατμοσφαιρικό αέρα έχει αρκετά μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο.

Όταν ο αέρας βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο κορεσμού λόγω μεγάλης περιεκτικότητας υδρατμών, μπορεί να προκληθεί στον άνθρωπο αίσθηση δυσφορίας και δυσκολία στην αναπνοή. Επιπλέον ο συνδυασμός της υψηλής υγρασίας με υψηλή θερμοκρασία εγκυμονεί ακόμα μεγαλύτερους κινδύνους για τον άνθρωπο, όπως η θερμοπληξία. Η πολύ μικρή περιεκτικότητα υγρασίας έχει επίσης αρνητικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου αφού αυξάνεται η ποσότητα ύδατος που αποβάλλεται από το δέρμα και το στόμα, προκαλώντας το φαινόμενο της δίψας. Η υγρασία διακρίνεται σε απόλυτη και σχετική. Ως απόλυτη υγρασία (α) ορίζεται η μάζα των υδρατμών που περιέχεται σε 1 m^3 ατμοσφαιρικού αέρα και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\alpha = \frac{m}{V}$$

Η σχετική υγρασία (Σ_v) ορίζεται ως ο λόγος της ποσότητας ή της μάζας των υδρατμών που περιέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα (B'), προς την ποσότητα ή τη μάζα των υδρατμών που μπορεί να περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας έως το σημείο κορεσμού (B). Η σχετική υγρασία εκφράζεται σε ποσοστό επί τοις εκατό και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

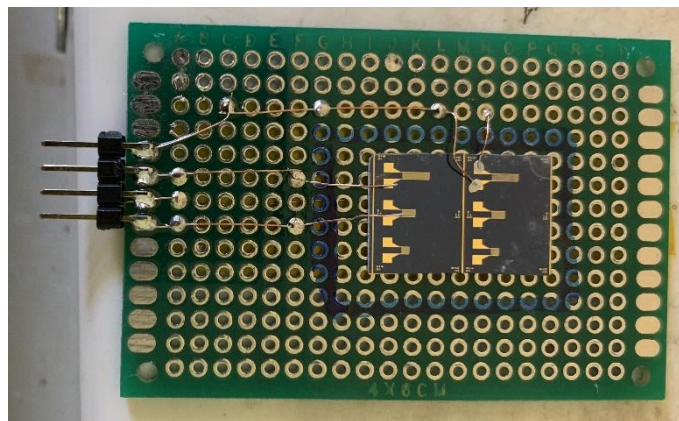
$$\Sigma_v = \frac{B'}{B} * 100\%$$

Η ανίχνευση και η μέτρηση της σχετικής υγρασίας είναι σημαντική τόσο για την υγεία και την ποιότητα ζωής του ανθρώπου, όσο και για τη βιομηχανία τροφίμων και υλικών. Υψηλά ποσοστά υγρασίας σε τρόφιμα μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη μικροοργανισμών ή στη

δημιουργία προσμίξεων που αλλοιώνουν τα χαρακτηριστικά του προϊόντος ή το καθιστούν ακατάλληλο για κατανάλωση από τον άνθρωπο. Στην περίπτωση των υλικών, υψηλά ποσοστά υγρασίας οδηγούν αρχικά σε διάβρωση υλικών όπως συμβαίνει σε αρκετά μέταλλα και δομικά υλικά όπως το σκυρόδεμα, και μπορεί να οδηγήσει τελικά σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους μέχρι και αστοχία.

4.3.2.2 Πειραματική Διάταξη

Για το χαρακτηρισμό των χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας χρησιμοποιείται ειδική πειραματική διάταξη η οποία επιτρέπει τη λήψη μετρήσεων σε ένα πλήρως ελεγχόμενο περιβάλλον διασφαλίζοντας έτσι την ακρίβεια και την εγκυρότητα των μετρήσεων καθώς και την ασφάλεια των συμπερασμάτων που εξάγονται από τις μετρήσεις αυτές. Το δείγμα του χημικού αισθητήρα τοποθετείται σε δειγματοφορέα, ο οποίος παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.7, ώστε να είναι δυνατή η σύνδεση των άκρων των ηλεκτροδίων του με το καταγραφικό όργανο.



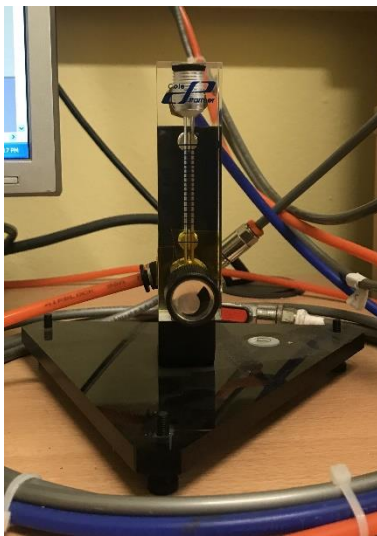
Εικόνα 4.7: Δείγμα κολλημένο σε διάτρητη πλακέτα και συνδέσεις με silver paste

Ο δειγματοφορέας με τον αισθητήρα τοποθετούνται σε ειδικό θάλαμο της πειραματικής διάταξης η οποία διασφαλίζει την ελαχιστοποίηση των εξωτερικών παρεμβολών στις μετρήσεις. Εντός του θαλάμου υπάρχει μετρητής υγρασίας, για την αντιστοίχιση των καταγραφομένων μεταβολών με τις πραγματικές τιμές, καθώς και υποδοχές εισόδου και εξόδου αερίου. Μέσω της υποδοχής εισόδου και με τη βοήθεια αντλίας, εισέρχεται στο εσωτερικό του θαλάμου ξηρός αέρας. Παράλληλα μέσω της ίδιας υποδοχής εισέρχεται στο εσωτερικό του θαλάμου υγρασία. Η ροή του ξηρού αέρα ελέγχεται με τη χρήση του προγράμματος Labview ενώ η ροή της υγρασίας ελέγχεται με αναλογικό ροόμετρο. Με τη χρήση του αναλογικού ροόμετρου υγρασίας ρυθμίζεται η παροχή αδρανούς αερίου μέσω ενός δοχείου νερού. Η

συνολική πειραματική διάταξη καθώς και η διάταξη εισόδου υγρασίας στο σύστημα παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.8 και 4.9.



Εικόνα 4.8: Πειραματική διάταξη μέτρησης υγρασίας



(α)



(β)

Εικόνα 4.9: (α) Αναλογικό ροόμετρο αέρα με υγρασία (β) Δοχείο νερού (bubbler)

Για την καταγραφή των μετρήσεων χρησιμοποιείται το όργανο KEITHLEY MODEL 2400 σε συνδυασμό με το πρόγραμμα LabView. Το πρόγραμμα LabView επιτρέπει το χειρισμό της ροής του ξηρού αέρα, τη μεταβολή των παραμέτρων του οργάνου KEITHLEY MODEL 2400 όπως η εφαρμοζόμενη τάση, και μέσω του προγράμματος αυτό εξάγονται τα συγκεντρωτικά αριθμητικά αποτελέσματα των μετρήσεων.

4.3.2.3 Χαρακτηρισμός διατάξεων

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων που χαρακτηρίστηκαν σε περιβάλλον υγρασίας περιγράφονται στη συνέχεια.

Δείγμα	
P-5	Το δείγμα P-5 είναι συσκευή αισθητήρα IDE με νανοσωματίδια ZnO. Η κατασκευή του πραγματοποιήθηκε με επίστρωση διαλύματος e-gel, συγκέντρωσης 40 mM, 5 φορές και με θερμική ανόπτηση στους 150°C για 10 λεπτά μετά από κάθε επίστρωση.
W-5	Το δείγμα W-5 είναι συσκευή αισθητήρα IDE με νανοραβδία ZnO. Η κατασκευή του πραγματοποιήθηκε με επίστρωση διαλύματος e-gel, συγκέντρωσης 40 mM, 5 φορές και με θερμική ανόπτηση στους 150°C για 10 λεπτά μετά από κάθε επίστρωση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO σε διάλυμα με ισομοριακή συγκέντρωση αντιδρώντων 40 mM σε θερμοκρασία 87°C.
W-10	Το δείγμα W-10 είναι συσκευή αισθητήρα IDE με νανοραβδία ZnO. Η κατασκευή του πραγματοποιήθηκε με επίστρωση διαλύματος e-gel, συγκέντρωσης 40 mM, 10 φορές και με θερμική ανόπτηση στους 150°C για 10 λεπτά μετά από κάθε επίστρωση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη νανοραβδίων ZnO σε διάλυμα με ισομοριακή συγκέντρωση αντιδρώντων 40 mM σε θερμοκρασία 87°C.

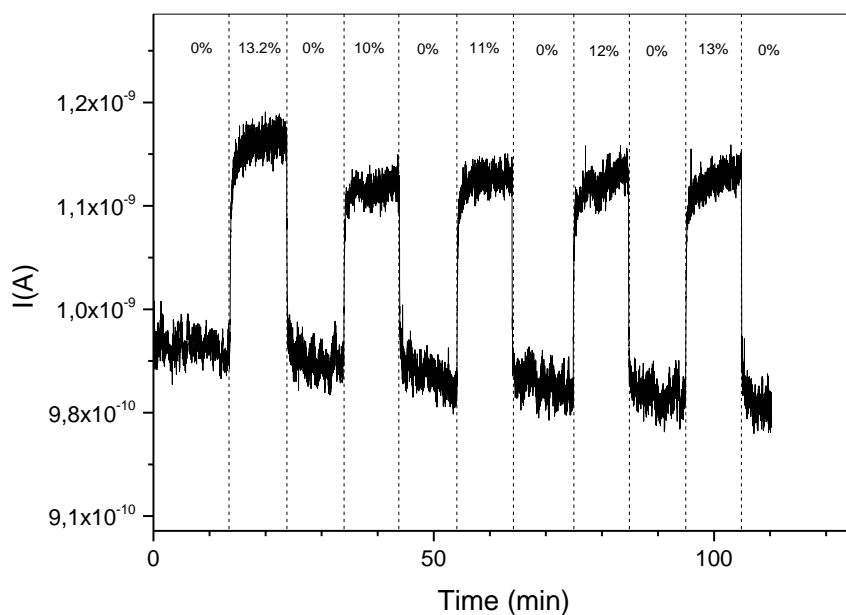
Η διαδικασία χαρακτηρισμού που ακολουθήθηκε είναι ίδια για όλα τα δείγματα ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Το δείγμα τοποθετείται στον ειδικό δειγματοφορέα και στη συνέχεια στο θάλαμο της πειραματικής διάταξης. Ενεργοποιείται η παροχή ξηρού αέρα για την απομάκρυνση υγρασίας που μπορεί να υπάρχει στο εσωτερικού του θαλάμου και στο. Η συνολική παροχή ξηρού αέρα και υγρασίας διατηρείται σταθερή στα 1000 sccm κατά τη διάρκεια του χαρακτηρισμού. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιούνται δύο τύποι μετρήσεων. Κατά το πρώτο είδος μέτρησης το ποσοστό υγρασίας διατηρείται σταθερό και στο θάλαμο εισάγονται εναλλάξ ξηρός αέρας και ξηρός αέρας με υγρασία, για ίσα χρονικά διαστήματα. Κατά το δεύτερο είδος μέτρησης, εισάγονται στο θάλαμο ροές ξηρού αέρα με διαφορετικά ποσοστά υγρασίας κάθε φορά. Το χρονικό διάστημα εισαγωγής κάθε τύπου ροής διατηρείται σταθερό ενώ μεταξύ των ροών αέρα με υγρασία μεσολαβεί πάντα ροή μόνο με ξηρό αέρα. Η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση διατηρήθηκε σταθερή για όλες τις μετρήσεις και για όλα τα δείγματα αισθητήρων στην τιμή των 5V.

α) Δείγμα P-5

Κατά τη διεξαγωγή του πρώτου είδους μέτρησης στο δείγμα P-5, εισήχθη στο θάλαμο ξηρός αέρας και αέρας με υγρασία εναλλάξ πέντε φορές. Το χρονικό διάστημα εισαγωγής τόσο του ξηρού αέρα όσο και του αέρα με υγρασία διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή των 10 λεπτών. Το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα επιλέχθηκε διότι παρατηρήθηκε ότι η τιμή του αισθητήρα σταθεροποιούταν σε αρκετά μικρότερο χρόνο. Το ποσοστό υγρασία του αέρα επίσης διατηρήθηκε σταθερό, όσο αυτό ήταν δυνατό, με την τιμή του να κυμαίνεται μεταξύ 10% και 13%.

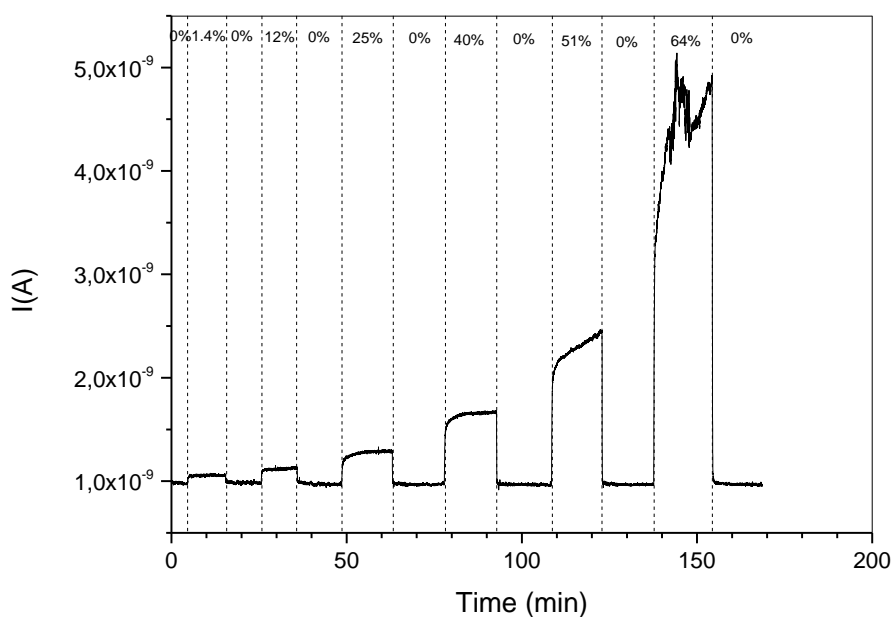
Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η απόκριση του αισθητήρα. Η μικρή απόκλιση μεταξύ των μέγιστων τιμών της απόκρισης σε χρονικό διάστημα εισαγωγής αέρα με υγρασία είναι λογική και αναμενόμενη καθώς αντίστοιχη μικρή απόκλιση υπάρχει και στο ποσοστό της εισαγόμενης υγρασίας. Ο αισθητήρας εμφανίζει καλή και επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά. Η μεταβολή της έντασης του ρεύματος διατηρείται σταθερή τόσο κατά την αύξηση του ποσοστού της υγρασίας στον αέρα, όσο και κατά το μηδενισμό του ποσοστού αυτού.

Χρησιμοποιώντας το Διάγραμμα 4.1. υπολογίστηκαν οι χρόνοι απόκρισης του αισθητήρα t_{90} και t_{10} . Ως χρόνος απόκρισης t_{90} ορίζεται το χρονικό διάστημα από τη στιγμή που εισάγεται ρεύμα αέρα με υγρασία έως τη στιγμή που ο αισθητήρας λαμβάνει το 90% της τελικής τιμή απόκρισης, ενώ ως χρόνος απόκρισης t_{10} το χρονικό διάστημα από τη στιγμή που μηδενίζεται η παροχή της υγρασίας έως τη στιγμή που ο αισθητήρας λαμβάνει το 10% της προηγούμενης απόκρισης. Οι χρόνοι αυτοί υπολογίστηκαν για κάθε χρονικό διάστημα εισαγωγής αέρα με υγρασία και οι μέσοι όροι που προέκυψαν είναι $t_{90} = 20.45$ s και $t_{10} = 12.18$ s.



Διάγραμμα 4.1. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα P-5 όταν το ποσοστό υγρασίας διατηρείται σταθερό

Κατά το δεύτερο είδος δοκιμής, εισήχθη αέρα με διαδοχικά αυξανόμενο ποσοστό υγρασίας. Τα ποσοστά υγρασίας με βάση τα οποία παρατηρήθηκε η απόκριση του αισθητήρα στη συγκεκριμένη δοκιμή είναι 1.4%, 12%, 25%, 40%, 51% και 64%. Μεταξύ των ροών αέρα με υγρασία παρεμβάλλονται ροές ξηρού αέρα. Για τις ροές αέρα με ποσοστό υγρασίας 1.4% και 12%, το χρονικό διάστημα εισαγωγής διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή των 10 λεπτών, τόσο για τη ροή αέρα με υγρασία όσο και για την επακόλουθη ροή ξηρού αέρα. Κατά τη μέτρηση υψηλότερων ποσοστών υγρασίας όμως, επιλέχθηκε σταθερό χρονικό διάστημα εισαγωγής αέρα ίσο με 15 λεπτά. Η μεταβολή του χρονικού διαστήματος έγινε για τη σταθεροποίηση της τιμής του αισθητήρα.



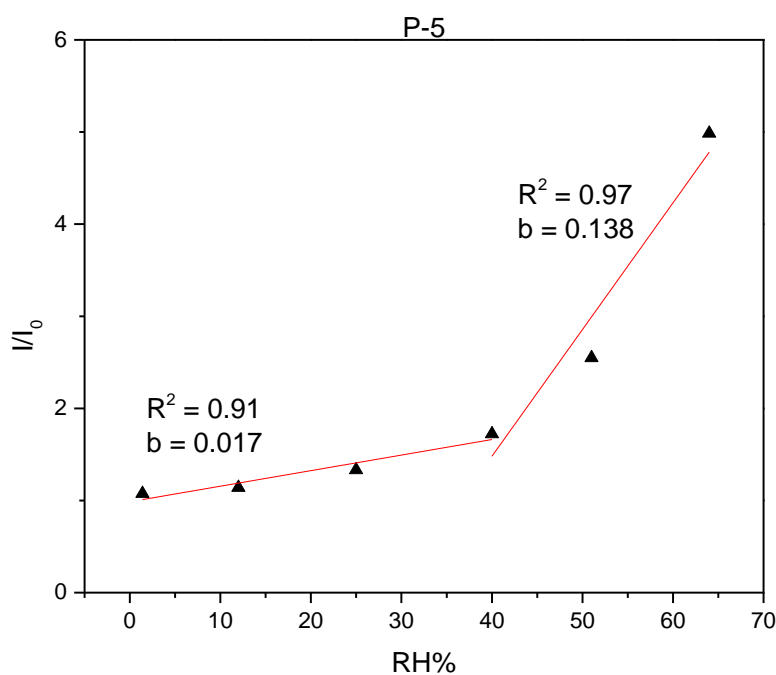
Διάγραμμα 4.2. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα P-5 όταν το ποσοστό υγρασίας αυξάνεται

Η συμπεριφορά της απόκρισης του αισθητήρα κατά τη μέτρηση αυτή παρατηρείται στο Διάγραμμα 4.2. Η ένταση του ρεύματος λαμβάνει διαφορετικές τιμές για κάθε διαφορετικό ποσοστό υγρασίας, όπως και ήταν αναμενόμενο. Για ποσοστό υγρασίας 1.4%, 12%, 25%, 40%, 51% και 64%, η τιμή της έντασης του ρεύματος είναι $1.054 \cdot 10^{-9}$ A, $1.123 \cdot 10^{-9}$ A, $1.29 \cdot 10^{-9}$ A, $1.658 \cdot 10^{-9}$ A, $2.444 \cdot 10^{-9}$ A και $4.985 \cdot 10^{-9}$ A αντίστοιχα. Η συμπεριφορά του αισθητήρα φαίνεται σταθερή καθώς κατά το μηδενισμό του ποσοστού υγρασίας επανέρχεται πάντα περίπου στην τιμή $1 \cdot 10^{-9}$ A.

Ο αισθητήρας εμφανίζει ικανότητα ανίχνευσης πολύ μικρών ποσοστών υγρασίας στον αέρα, όπως στην περίπτωση εισαγωγής ρεύματος αέρα με ποσοστό υγρασίας 1.4%. Ωστόσο κατά την αύξηση του ποσοστού υγρασίας στα επίπεδα του 60%, ο αισθητήρας δείχνει να χάνει την ικανότητα σταθεροποίησης της τιμής του. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω κορεσμού της επιφάνειας σε νερό ή να απαιτούνταν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απόκρισης. Παρόλα αυτά, αμέσως μετά το μηδενισμό της παροχής αέρα με υγρασία, ο αισθητήρας επανέρχεται στο ίδιο επίπεδο μηδενικής ένδειξης.

Με βάση το Διάγραμμα 4.2, υπολογίστηκε ο λόγος της έντασης του ρεύματος για την εκάστοτε τιμή υγρασίας προς την ένταση του ρεύματος σε συνθήκες μηδενικής υγρασίας, I/I_0 . Με βάση

τους λόγους αυτούς κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του Διαγράμματος 4.3. Η ευαισθησία του αισθητήρα υπολογίστηκε μετά από γραμμικοποίηση της γραφικής παράστασης σε δύο περιοχές, για τιμές υγρασίας μικρότερες του 40% και μεγαλύτερες του 40%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Η ευαισθησία του αισθητήρα P-5 είναι μεγαλύτερη για τιμές υγρασίας άνω του 40%.



Διάγραμμα 4.3. Γραφική παράσταση των λόγων I/I_0 με τις διαφορετικές τιμές υγρασίας για το δείγμα P-5

Διάστημα υγρασίας	Ευαισθησία
<40%	0,017
>40%	0,138

Πίνακας 4.1 Ευαισθησία αισθητήρα P-5

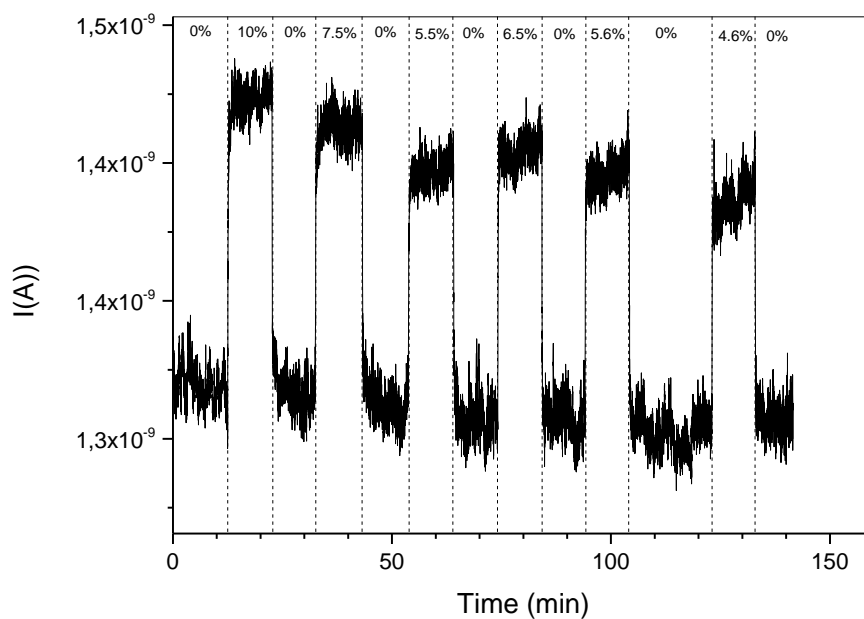
β) Δείγμα W-5

Κατά τη διεξαγωγή του πρώτου είδους μέτρησης στο δείγμα W-5, εισήχθη στο θάλαμο ξηρός αέρας και αέρας με υγρασία εναλλάξ πέντε φορές, ακριβώς όπως και στην περίπτωση του δείγματος P-5. Το χρονικό διάστημα εισαγωγής τόσο του ξηρού αέρα όσο και του αέρα με

υγρασία διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή των 10 λεπτών ενώ το ποσοστό υγρασίας διατηρήθηκε στο διάστημα 5% με 10%.

Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η απόκριση του. Παρατηρείται μικρή απόκλιση μεταξύ των μέγιστων τιμών του αισθητήρα κατά τις διαφορετικές μετρήσεις διότι το ποσοστό υγρασίας δεν ήταν απόλυτα σταθερό. Ο αισθητήρας εμφανίζει καλή και επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά. Η ένταση του ρεύματος όταν εισάγεται ξηρός αέρας χωρίς υγρασίας παρουσιάζει σταθερή τιμή.

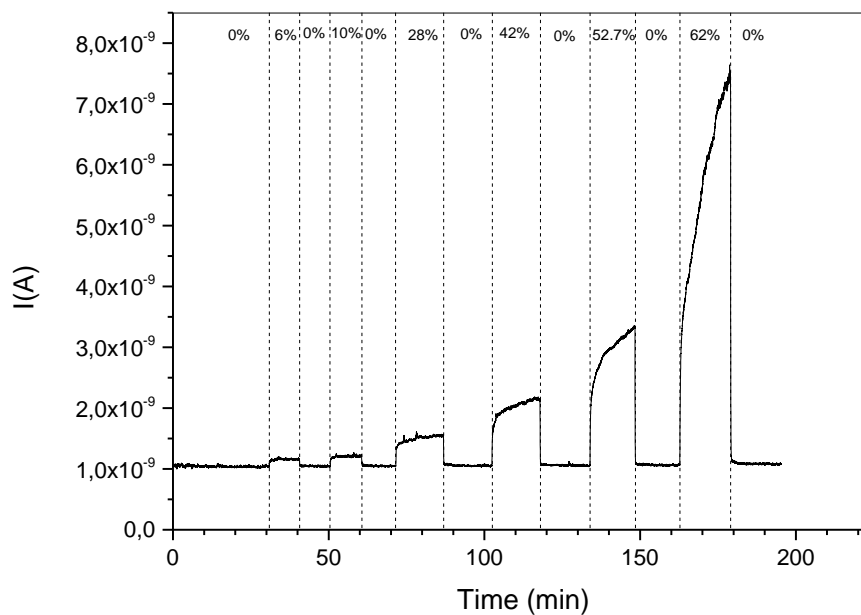
Χρησιμοποιώντας το Διάγραμμα 4.4. υπολογίστηκαν οι χρόνοι απόκρισης του αισθητήρα t_{90} και t_{10} . Οι χρόνοι αυτοί υπολογίστηκαν με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για το δείγμα P-5, για κάθε χρονικό διάστημα εισαγωγής αέρα με υγρασία. Οι μέσοι όροι που προέκυψαν είναι $t_{90} = 16.38$ s και $t_{10} = 9.61$ s. Οι χρόνοι αυτοί είναι αρκετά μικρότεροι σε σχέση με τους αντίστοιχους του δείγματος P-5. Φαίνεται ότι η ύπαρξη νανοραβδίων στον αισθητήρα βελτιώνει σημαντικά το χρόνο απόκρισής του.



Διάγραμμα 4.4. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα W-5 όταν το ποσοστό υγρασίας διατηρείται σταθερό

Κατά το δεύτερο είδος δοκιμής, εισήχθη αέρας με διαδοχικά αυξανόμενο ποσοστό υγρασίας. Η μετρούμενη ένταση του ρεύματος ήταν παρόμοιας τάξης μεγέθους με τον αισθητήρα P-5, ενώ επιλέχθηκαν και παρόμοια ποσοστά υγρασίας με βάση τα οποία παρατηρήθηκε η απόκριση

του αισθητήρα στη συγκεκριμένη δοκιμή, δηλαδή 6%, 10%, 28%, 42%, 52.7% και 62%. Μεταξύ των ροών αέρα με υγρασία παρεμβάλλονται ροές ξηρού αέρα. Για τις ροές αέρα με ποσοστό υγρασίας 6% και 10%, το χρονικό διάστημα εισαγωγής διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή των 10 λεπτών, τόσο για τη ροή αέρα με υγρασία όσο και για την επακόλουθη ροή ξηρού αέρα. Κατά τη μέτρηση υψηλότερων ποσοστών υγρασίας όμως, επιλέχθηκε σταθερό χρονικό διάστημα εισαγωγής αέρα ίσο με 15 λεπτά. Η μεταβολή του χρονικού διαστήματος έγινε για τη σταθεροποίηση της τιμής του αισθητήρα.

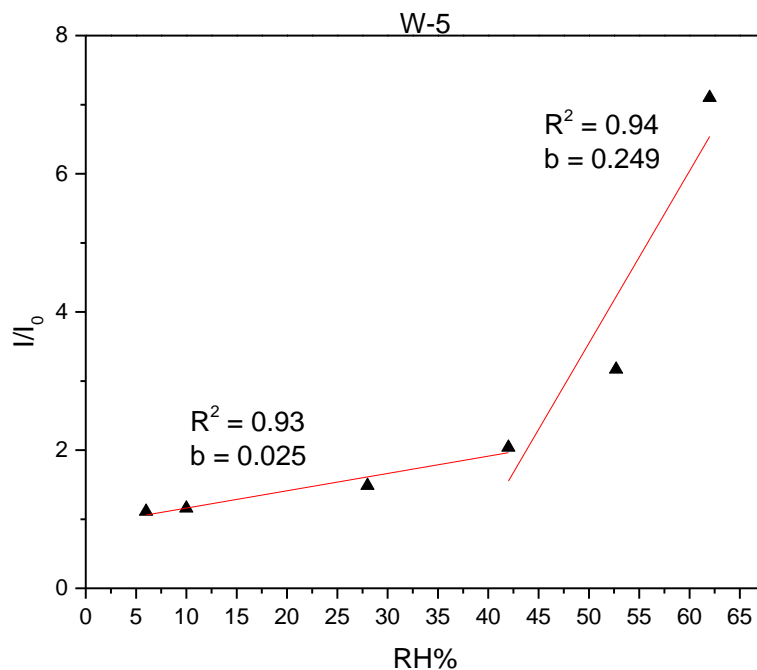


Διάγραμμα 4.5. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα W-5 όταν το ποσοστό υγρασίας αυξάνεται

Η συμπεριφορά της απόκρισης του αισθητήρα κατά τη μέτρηση αυτή παρατηρείται στο Διάγραμμα 4.5. Η ένταση του ρεύματος λαμβάνει διαφορετικές τιμές για κάθε διαφορετικό ποσοστό υγρασίας, όπως και ήταν αναμενόμενο. Για ποσοστό υγρασίας 6%, 10%, 28%, 42%, 52.7% και 62%, η τιμή της έντασης του ρεύματος είναι 1.157×10^{-9} A, 1.204×10^{-9} A, 1.546×10^{-9} A, 2.142×10^{-9} A, 3.329×10^{-9} A και 7.1×10^{-9} A αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του αισθητήρα P-5, ενώ η ένταση του ρεύματος κατά το μηδενισμό της υγρασίας παραμένει σε παρόμοια επίπεδα. Η τιμή της έντασης του ρεύματος κατά την παροχή ξηρού αέρα με μηδενικό ποσοστό υγρασίας είναι 1.04×10^{-9} A και παραμένει σταθερή σε όλες τις μετρήσεις.

Όπως και στην περίπτωση του P-5, αισθητήρας W-5 εμφανίζει ικανότητα ανίχνευσης πολύ μικρών ποσοστών υγρασίας στον αέρα, καταγράφοντας μεταβολή της έντασης για ποσοστό υγρασίας 6%. Ωστόσο κατά την αύξηση του ποσοστού υγρασίας στα επίπεδα του 60% παρατηρείται και εδώ αδυναμία σταθεροποίησης της τιμής απόκρισης, με επαναφορά όμως στην αρχική τιμή για μηδενικό ποσοστό υγρασίας κατά τη διακοπή της παροχής της τελευταίας.

Η καλύτερη συμπεριφορά του αισθητήρα W-5 σε σχέση με τον αισθητήρα P-5 παρατηρείται και από το Διάγραμμα 4.6, όπου απεικονίζεται η γραφική παράσταση των λόγων I/I_0 σαν συνάρτηση των ποσοστών υγρασίας στο εισαγόμενο ρεύμα αέρα. Με βάση τους λόγους αυτούς κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του Διαγράμματος 4.3. Η ευαισθησία του αισθητήρα υπολογίστηκε μετά από γραμμικοποίηση της γραφικής παράστασης σε δύο περιοχές, για τιμές υγρασίας μικρότερες του 40% και μεγαλύτερες του 40%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2. Η ευαισθησία του αισθητήρα W-5 είναι μεγαλύτερη για τιμές υγρασίας άνω του 40%, όπως και στον αισθητήρα P-5.



Διάγραμμα 4.6. Γραφική παράσταση των λόγων I/I_0 με τις διαφορετικές τιμές υγρασίας για το δείγμα W-5

Διάστημα υγρασίας	Ευαισθησία
<40%	0,025
>40%	0,249

Πίνακας 4.2 Ευαισθησία αισθητήρα P-5

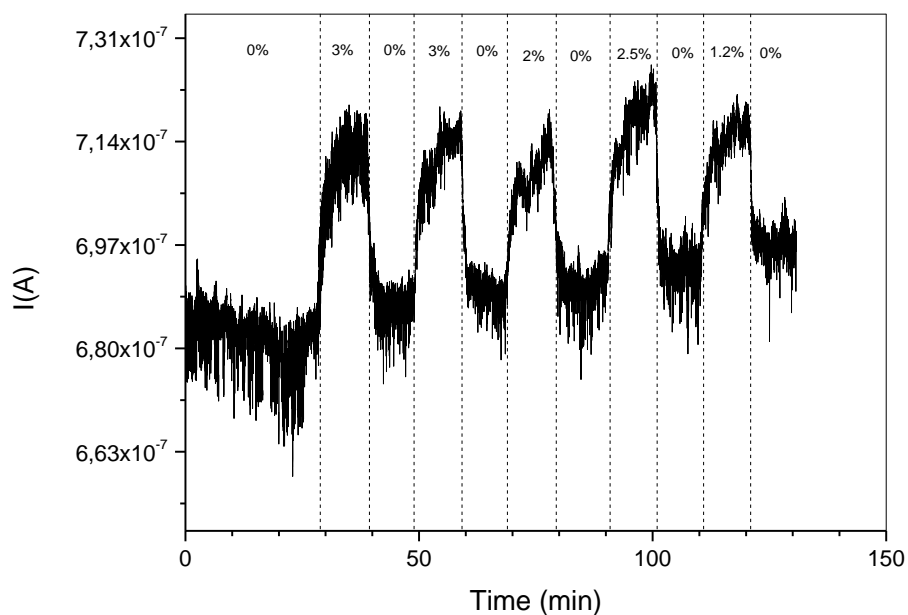
Συνολικά ο αισθητήρας W-5 επιδεικνύει υψηλότερη τιμή ευαισθησίας και μικρότερους χρόνους απόκρισης σε σχέση με τον αισθητήρα W-5. Οι δύο αισθητήρες δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται ως προς την ικανότητα και το εύρος αντίχενυσης, καθώς αμφότεροι έχουν απόκριση για πολύ χαμηλά ποσοστά υγρασίας, ενώ παράλληλα η ικανότητα σταθεροποίησης της τιμής απόκρισης μειώνεται σε ποσοστό υγρασίας μεγαλύτερο του 60%. Η χρήση νανοραβδίων ZnO φαίνεται να οδηγεί σε αισθητήρες με καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τη χρήση νανοσωματιδίων ZnO.

γ) Δείγμα W-10

Κατά τη διεξαγωγή του πρώτου είδους μέτρησης στο δείγμα W-10, όπως και στα προηγούμενα δύο δείγματα, εισήχθη στο θάλαμο ξηρός αέρας και αέρας με υγρασία εναλλάξ πέντε φορές. Το χρονικό διάστημα εισαγωγής τόσο του ξηρού αέρα όσο και του αέρα με υγρασία διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή των 10 λεπτών ενώ το ποσοστό υγρασίας διατηρήθηκε στο διάστημα 1% με 3%.

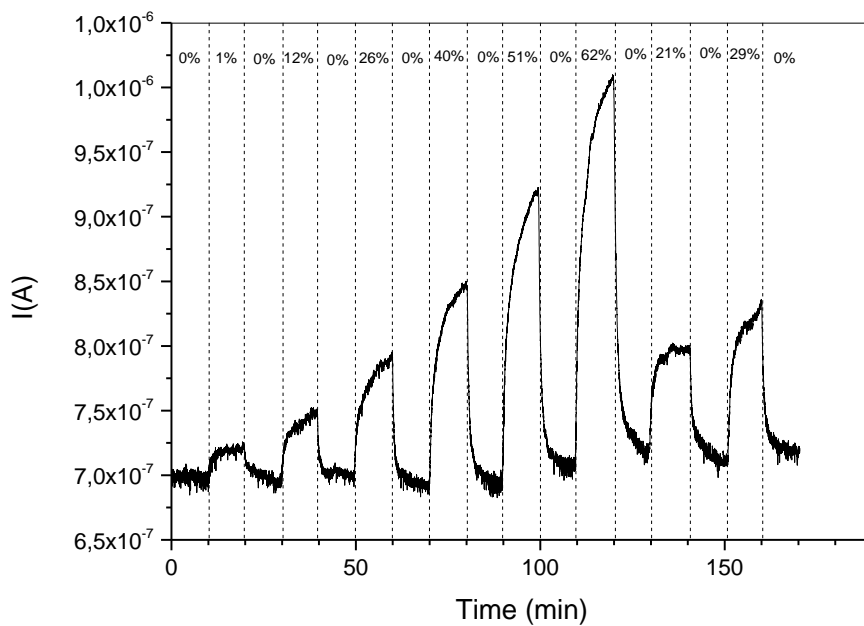
Στο Διάγραμμα 4.7 παρουσιάζεται η απόκριση του αισθητήρα για τη μέτρηση που περιγράφηκε. Παρατηρείται δυσκολία στη σταθεροποίηση της τιμής απόκρισης του αισθητήρα, κυρίως κατά την αύξηση του ποσοστού υγρασίας στον εισαγόμενο αέρα και όχι τόσο κατά την επαναφορά σε μηδενικό ποσοστό υγρασίας. Ωστόσο η ένταση του ρεύματος κατά την εισαγωγή ξηρού αέρα χωρίς υγρασία παρουσιάζει μία μικρή αύξηση μετά από κάθε μέτρηση υγρασίας. Συνολικά όμως ο αισθητήρας φαίνεται να έχει καλή και επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά.

Χρησιμοποιώντας το Διάγραμμα 4.7. υπολογίστηκαν οι χρόνοι απόκρισης του αισθητήρα t_{90} και t_{10} . Οι μέσοι όροι που προέκυψαν είναι $t_{90} = 121.18$ s και $t_{10} = 36.17$ s. Οι χρόνοι αυτοί είναι σημαντικά υψηλότεροι σε σχέση με τους προηγούμενους δύο αισθητήρες. Η συμπεριφορά αυτή ήταν εμφανής και με τη σύγκριση των διαγραμμάτων των αισθητήρων για τη συγκεκριμένη μέτρηση.



Διάγραμμα 4.7. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα W-10 όταν το ποσοστό υγρασίας διατηρείται σταθερό

Κατά το δεύτερο είδος δοκιμής, εισήχθη αέρας με διαδοχικά αυξανόμενο ποσοστό υγρασίας. Η μετρούμενη ένταση του ρεύματος ήταν μεγαλύτερης τάξης μεγέθους τόσο σε σχέση με τον αισθητήρα P-5 όσο και με τον αισθητήρα W-5, ενώ επιλέχθηκαν και παρόμοια ποσοστά υγρασίας με βάση τα οποία παρατηρήθηκε η απόκριση του αισθητήρα στη συγκεκριμένη δοκιμή, δηλαδή 1%, 12%, 26%, 40%, 51% και 62%. Μεταξύ των ροών αέρα με υγρασία παρεμβάλλονται ροές ξηρού αέρα. Το χρονικό διάστημα κάθε παροχής διατηρήθηκε σταθερό στα 10 λεπτά.



Διάγραμμα 4.8. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο για το δείγμα W-10 όταν το ποσοστό υγρασίας αυξάνεται

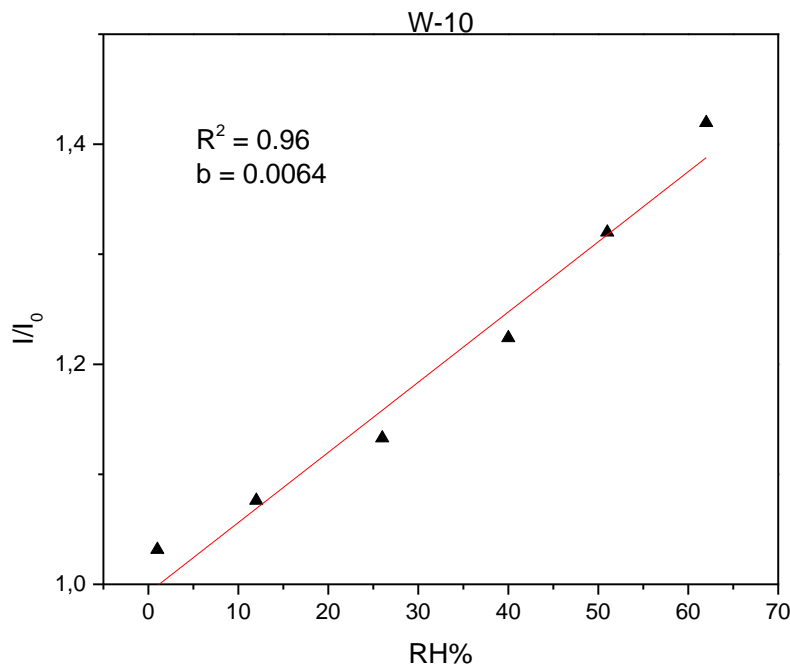
Η συμπεριφορά της απόκρισης του αισθητήρα κατά τη μέτρηση αυτή παρατηρείται στο Διάγραμμα 4.8. Η ένταση του ρεύματος λαμβάνει διαφορετικές τιμές για κάθε διαφορετικό ποσοστό υγρασίας, όπως και ήταν αναμενόμενο. Για ποσοστό υγρασίας 1%, 12%, 21%, 25%, 29%, 40%, 51% και 62%, η τιμή της έντασης του ρεύματος είναι 7.2×10^{-7} A, 7.48×10^{-7} A, 7.98×10^{-7} A, 7.93×10^{-7} A, 8.31×10^{-7} A, 8.47×10^{-7} A, 9.2×10^{-7} A και 10.05×10^{-6} A αντίστοιχα.

Η πρώτη παρατήρηση είναι πως ο αισθητήρας W-10 δίνει αρκετά ισχυρότερο ηλεκτρικό σήμα σε σχέση με τους δύο άλλους αισθητήρες, χωρίς να έχει μεταβληθεί η τιμή της επιβαλλόμενης ηλεκτρικής τάσης. Ωστόσο η τιμή της έντασης του ρεύματος εμφανίζει μικρή σταδιακή άνοδο η οποία δεν οφείλεται στην ανίχνευση υγρασίας. Αυτό γίνεται αντιληπτό τόσο από τη μεταβολή της έντασης του ρεύματος σε κάθε χρονικό διάστημα κατά το οποίο εισάγεται ξηρός αέρας χωρίς υγρασία, όσο και από τη διαφορά των τιμών απόκρισης του αισθητήρα για ποσοστά υγρασίας 21% και 25%. Η μη πραγματοποίηση των δύο αυτών μετρήσεων διαδοχικά οδήγησε σε μεγαλύτερη ένταση ρεύματος για ποσοστό υγρασίας 21%.

Ο αισθητήρας W-5 εμφανίζει ικανότητα ανίχνευσης πολύ μικρών ποσοστών υγρασίας στον αέρα, καταγράφοντας μεταβολή της έντασης για ποσοστό υγρασίας 1%. Ωστόσο παρατηρείται δυσκολία επίτευξης σταθερής τιμής απόκρισης σχεδόν σε όλα τα διαφορετικά ποσοστά

υγρασίας. Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται και από τους μεγάλους χρόνους απόκρισης που υπολογίστηκαν για τον αισθητήρα αυτό.

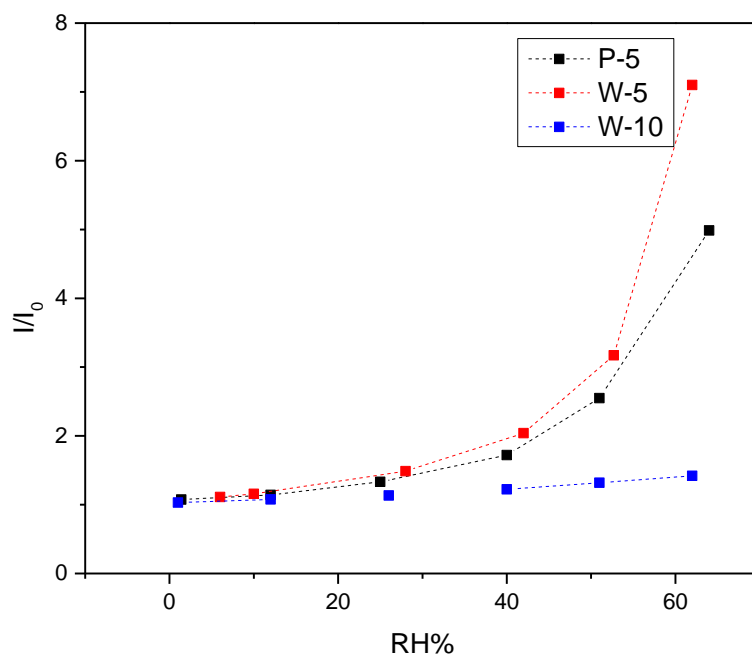
Στο Διάγραμμα 4.9. παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της μεταβολής του λόγου I/I_0 σε συνάρτηση με το ποσοστό υγρασίας στο εισαγόμενο ρεύμα αέρα για τον αισθητήρα W-10. Από τη γραφική παράσταση προκύπτει η τιμή της ευαισθησίας του αισθητήρα, η οποία είναι 0.0064. Η τιμή αυτή είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τους δύο προηγούμενους αισθητήρες.



Διάγραμμα 4.9. Γραφική παράσταση των λόγων I/I_0 με τις διαφορετικές τιμές υγρασίας για το δείγμα W-10

Η αύξηση του αριθμού των επιστρώσεων του διαλύματος e-gel σε δείγμα αισθητήρα IDE με νανοραβδία ZnO φαίνεται να ενίσχυσε την ένταση του ηλεκτρικού σήματος απόκρισης του αλλά δεν βελτίωσε τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του. Ο αισθητήρας που προέκυψε παρουσίασε μικρότερη ευαισθησία, μεγαλύτερους χρόνους απόκρισης και λιγότερο σταθερή συμπεριφορά σε σχέση με τους δυο άλλους που παρασκευάστηκαν.

Στο Διάγραμμα 4.10 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι λόγοι I/I_0 τα επίπεδα ευαισθησίας των αισθητήρων P-5, W-5 και W-10 ενώ στο πίνακα 4.3 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τη σχετική ευαισθησία των αισθητήρων.



Διάγραμμα 4.10. Συγκριτικό διάγραμμα των γραφικών παραστάσεων των λόγων I/I_0 σε συνάρτηση με τις διαφορετικές τιμές υγρασίας για τα δείγματα P-5, W-5, W-10

Διάστημα υγρασίας	P5	W5	W10
<40%	0,017	0,025	0.0064
>40%	0,138	0,249	0.0064

Πίνακας 4.3 Σχετική ευαισθησία αισθητήρων P-5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Προοπτικές

Το ZnO αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα υλικά εφαρμογών στο πεδίο της νανοτεχνολογίας και της μικροηλεκτρονικής. Είναι ένας ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό διάκενο που χαρακτηρίζεται από υψηλή ευελιξία και χρηστικότητα. Λόγω της δομής του βουρτσίτη, οι νανοδομές του ZnO δύναται να αναπτυχθούν σε μεγάλη ποικιλία γεωμετρικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών με βάση τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Οι νανοδομές του ZnO βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών σε όλο το φάσμα των μικροηλεκτρονικών διατάξεων όπως μικρο-αισθητήρες, νανογεννήτριες, δίοδοι εκπομπής φωτός, και άλλα. Σε αυτό συμβάλουν οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO που το καθιστούν ιδανικό για τέτοιες εφαρμογές.

Οι χημικοί αισθητήρες με βάση τις νανοδομές του ZnO ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των μικρο-αισθητήρων οι οποίοι έχουν καταστεί απαραίτητοι στη σύγχρονη εποχή. Οι διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες της βιομηχανίας για νέους αυτόνομους αισθητήρες, τόσο για εφαρμογή στις ίδιες τις γραμμές παραγωγής όσο και για εφαρμογή σε καταναλωτικά προϊόντα, απαιτούν την έρευνα και την ανάπτυξη τέτοιων διατάξεων που θα συνδυάζουν μικρό κόστος παραγωγής και λειτουργίας με υψηλή ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Οι νέες αυτές τεχνολογίες αισθητήρων κατορθώνουν να ξεπερνούν σε επιδόσεις τα συμβατικά μετρητικά όργανα και να εισέρχονται μέρα με τη μέρα όλο και περισσότερο στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νανοδομών του ZnO, συγκεκριμένα νανοραβδίων, με τη χρήση της υδροθερμικής μεθόδου. Η υδροθερμική μέθοδος αποτελεί μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο που δίνει αποτελέσματα με καλή επαναληψιμότητα. Στα προηγούμενα κεφάλαια αναλύθηκε η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη των νανοραβδίων. Παρασκευάστηκαν συνολικά 24 δείγματα, τα οποία διαχωρίζονται σε 4 σειρές δειγμάτων με βάση τα χαρακτηριστικά τους. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης συγκεκριμένων παραγόντων στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοραβδίων. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του διαλύματος e-gel που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του στρώματος πυρήνωσης πριν την ανάπτυξη των νανοραβδίων, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η θερμική απόπτωση των επιστρωμένων δειγμάτων, το είδος του υποστρώματος και η ισομοριακή συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα ανάπτυξης των νανοραβδίων. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

σάρωσης και τα χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν το μήκος και η διάμετρος των νανοραβδίων καθώς και η γωνία που αυτά σχημάτιζαν με το υπόστρωμα.

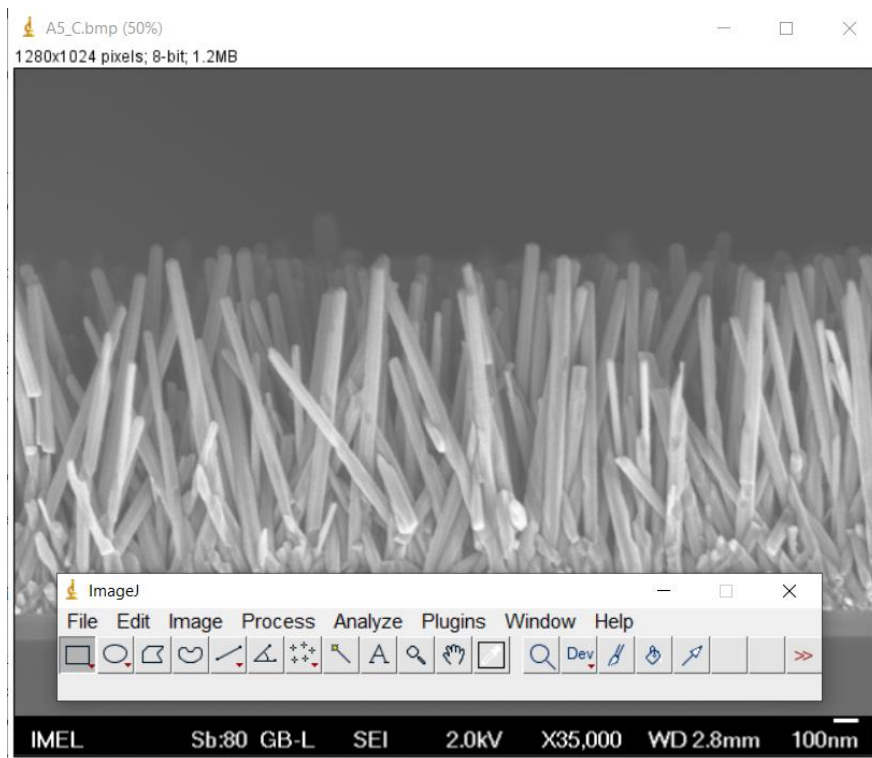
Η σύγκριση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν συνέβαλε στην εξαγωγή ασφαλών και σημαντικών συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες της μεθόδου ανάπτυξης των νανοραβδίων. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν φάνηκε να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στις προκύπτουσες νανοδομές και η ρύθμισή τους μπορεί να επιτρέψει τον έλεγχο των μορφολογικών χαρακτηριστικών των τελικών νανοδομών με βάση την επιθυμητή εφαρμογή. Τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν λήφθηκαν υπόψη κατά τη συνέχεια για την κατασκευή των διατάξεων των αισθητήρων.

Η κατασκευή διατάξεων αισθητήρων πραγματοποιήθηκε σε δύο άξονες. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν κατά το προηγούμενο στάδιο αξιοποιήθηκαν για την κατασκευή αισθητήρων με ένα νανοραβδίο ZnO (SN-FET ZnO) ενώ παράλληλα κατασκευάστηκαν αισθητήρες διακλαδισμένων ηλεκτροδίων (IDE) βασισμένοι σε νανοσωματίδια και νανοραβδία ZnO. Η κατασκευή των διατάξεων SN-FET ZnO δεν επιτεύχθηκε, αλλά οι αισθητήρες IDE που κατασκευάστηκαν επιβεβαίωσαν την πολύ καλή αισθητική ικανότητα των διατάξεων με βάση το ZnO. Οι αισθητήρες χαρακτηρίστηκαν σε περιβάλλον υγρασίας και παρουσίασαν μικρούς χρόνους απόκρισης, καλή ευαισθησία και ακρίβεια, υψηλή διακριτική ικανότητα και αρκετά μεγάλο εύρος μέτρησης. Παράλληλα επέδειξαν σταθερότητα και επαναληψιμότητα στις μετρήσεις που λήφθηκαν.

Οι αισθητήρες IDE με βάση το ZnO θα μπορούσαν να μελετηθούν περαιτέρω με μεταβολή διαφόρων παραγόντων στη μέθοδο κατασκευής τους και παρατήρηση της επίδρασης των μεταβολών αυτών στη συμπεριφορά των τελικών διατάξεων. Παράλληλα μπορεί να μελετηθεί η χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων για την κατασκευή των αισθητήρων αυτών καθώς και η προσπάθεια ενεργειακής αυτονόμησής τους, χρησιμοποιώντας τις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO. Στον τομέα των SN-FET ZnO, η μέθοδος κατασκευής τους απαιτεί περισσότερες δοκιμές και βελτιώσεις τόσο για την επίτευξη κατασκευής ενός τελικού λειτουργικού προϊόντος όσο και για τη δυνατότητα επανάληψης της μεθόδου αυτής. Η πρόοδος που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας στο συγκεκριμένο τομέα είναι σημαντική για την περαιτέρω εξέλιξή του.

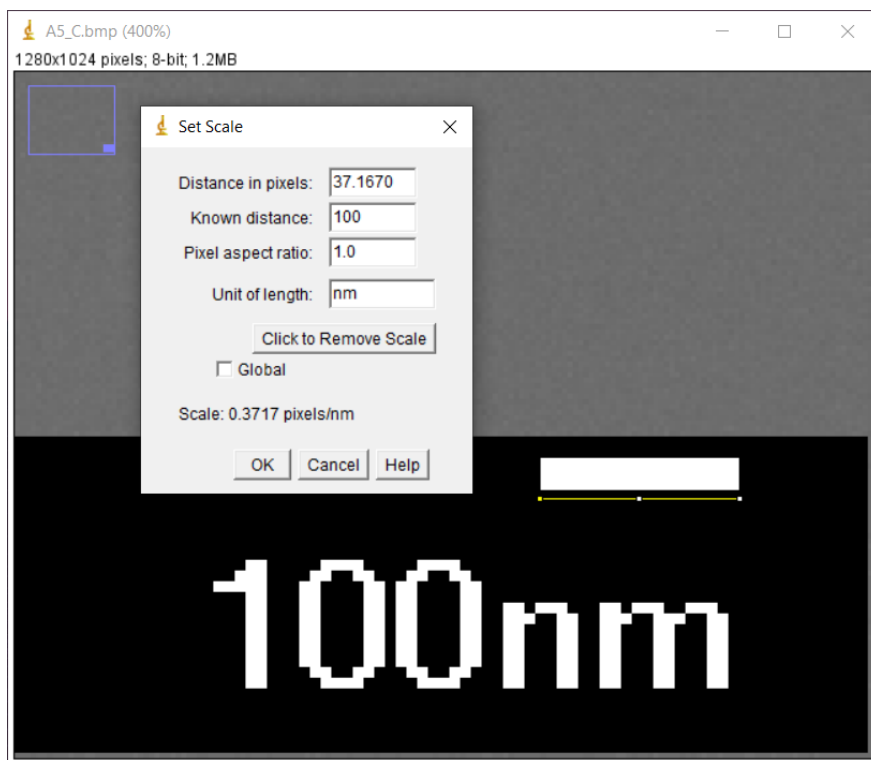
Παράρτημα: Ανάλυση με λογισμικό ImageJ

Η διαδικασία που ακολουθείται κατά τη λήψη μετρήσεων από εικόνες με χρήση του λογισμικού ImageJ περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.2. Στην Εικόνα Π.1 παρουσιάζεται το περιβάλλον χρήσης του λογισμικού ImageJ κατά την επεξεργασία εικόνας εγκάρσιας τομής του δείγματος A5.



Εικόνα Π.1: Περιβάλλον χρήσης του λογισμικού ImageJ

Πρώτη βήμα πριν τη λήψη μετρήσεων είναι η βαθμονόμηση τους λογισμικού με τη διαμόρφωση της κλίμακας μέτρησης. Η διαδικασία αυτή φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα Π.2.

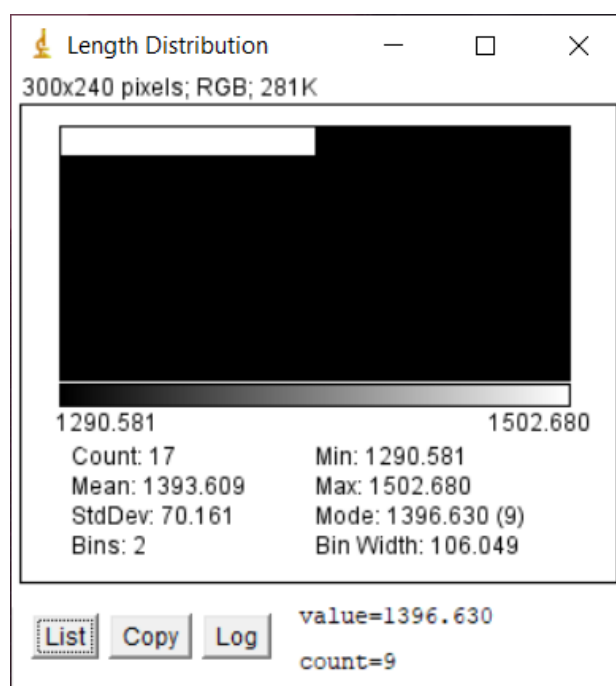


Εικόνα Π.2: Διαμόρφωση κλίμακας μέτρησης για την εικόνα εγκάρσιας τομής του δείγματος A5

Μετά τη λήψη μετρήσεων πάνω στην εικόνα και την αντιστοίχιση των μετρούμενων εικονοστοιχείων στη μονάδα μέτρησης που τέθηκε κατά τη βαθμονόμηση, το λογισμικό παρέχει κατάλογο των μετρήσεων αυτών που δύναται να αποθηκευτεί με τη μορφή εγγράφου text. Επίσης το λογισμικό ImageJ παρέχει στατιστικά στοιχεία κατανομής των μετρούμενων μεγεθών. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στις Εικόνες Π.3 και Π.4.

	Area	Mean	Min	Max	Angle	Length
1	3959.783	182.453	108	233.143	-79.226	1468.018
2	3800.523	176.294	117.054	216.718	-94.382	1408.588
3	3851.196	166.890	128.812	229.637	-93.024	1427.983
4	3561.633	185.354	124.000	228.645	-93.270	1320.523
5	3713.654	156.999	118.000	239.269	-99.904	1376.555
6	3496.481	182.437	136.366	237.448	-96.918	1295.519
7	3539.916	187.410	120.400	237.195	-55.528	1311.987
8	3590.589	183.581	133.000	236.180	-73.323	1331.322
9	3786.045	158.955	114.000	236.939	-92.194	1405.501
10	3945.305	152.208	106.750	245.270	-112.036	1462.910
11	3482.003	164.042	116.838	245.182	-85.217	1290.581
12	3800.523	164.777	107.000	202.082	-78.990	1408.875
13	3619.546	184.822	129.385	232.542	-85.636	1343.792
14	3974.261	143.150	99.000	241.989	-95.232	1475.190
15	3706.415	155.265	114.728	237.314	-99.241	1373.871
16	4053.891	145.660	98.000	221.303	-72.279	1502.680
17	4010.456	143.663	105.181	229.003	-95.814	1487.457

Εικόνα Π.3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μέτρησης



Εικόνα Π.4: Κατανομή των μηκών που μετρήθηκαν από την εικόνα εγκάρσιας τομής του δείγματος A5

Βιβλιογραφία

- [1] Encyclopedia Britannica, Nanotechnology, 5/8/2019, <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology>
- [2] National Nanotechnology Initiative, What is Nanotechnology, 5/8/2019, <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>
- [3] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts (2010). Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer
- [4] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech (2008). Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer
- [5] Burke-Govey, C. P., & Plank, N. O. V. (2013). Review of hydrothermal ZnO nanowires: Toward FET applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(6), 06F101.
- [6] Z.L. Wang-Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications- 11 June 2004
- [7]: J. Fraden (2016). *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, Springer
- [8]: J. Janata (2009). *Principles of Chemical Sensors*, Springer
- [9]: P. Grundler (2007). *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer
- [10] Zhang, L., Lao, C. S., Davidovic, D., Liu, J., Tummala, R., Gao, P., & Wang, Z. L. (2006). ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes. *Nano Letters*, 6(2), 263–266.
- [11] Hyung, J.-H., Lee, S.-Y., Suh, D.-I., Lee, S.-K., Jang, C.-O., & Kim, D.-J. (2008). AC Dielectrophoresis Alignment of ZnO Nanowires and Subsequent Use in Field-Effect Transistors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7), 3473–3477.
- [12] Chang, Y. K., & Chau-Nan Hong, F. (2009). The fabrication of ZnO nanowire field-effect transistors combining dielectrophoresis and hot-pressing. *Nanotechnology*, 20(23).
- [13] Li, J., Zhang, Y., To, S., You, L., & Sun, Y. (2011). Effect of nanowire number, diameter, and doping density on nano-FET biosensor sensitivity. *ACS Nano*, 5(8), 6661–6668.
- [14] Liu, X., Lin, P., Yan, X., Kang, Z., Zhao, Y., Lei, Y., ... Zhang, Y. (2013). Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 176, 22–27.
- [15] Lupan, O., Cretu, V., Postica, V., Ahmadi, M., Cuenya, B. R., Chow, L., ... Adelung, R. (2016). Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant

- enhancement in response. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 223, 893–903.
- [16] Opoku, C., Dahiya, A. S., Poulin-Vittrant, G., Camara, N., & Alquier, D. (2016). Source-gating effect in hydrothermally grown ZnO nanowire transistors. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 213(9), 2438–2445.
- [17] Kim, B. C., & Gupta, A. (2017). Device synthesis topology for zinc oxide nanowire sensors. 2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology, NANO 2017, 626–629.
- [18] Lupan, O., Postica, V., Lazari, E., Grottrup, J., Kaidas, V., & Adelung, R. (2017). Single nanowire nanosensors: Fabrication and detailed studies. *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2017*, 2017–Janua, 11–12.
- [19] Zhao, H., Liu, X., Chen, L., Chang, S., & Chang, M. (2017). Fabrication of ultra-high-sensitivity flexible strain sensor based on single ZnO nanowire. *Microsystem Technologies*, 23(6), 1703–1707.
- [20] Hsu, N. F., & Chung, T. K. (2014). A rapid synthesis/growth process producing massive ZnO nanowires for humidity and gas sensing. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 116(3), 1261–1269. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8217-y>