



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ NiO ΜΕ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΚΑΙ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΕ  
ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ  
ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΑΤΖΗΜΑΝΩΛΗΣ ΜΟΥΣΤΑΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

Μηχανικού της Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2012



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ NiO ΜΕ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΚΑΙ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΕ  
ΔΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ  
ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΑΤΖΗΜΑΝΩΛΗΣ ΜΟΥΣΤΑΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

Μηχανικού της Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2012



Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, υπό την επίβλεψη της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Χαριτίδη Κωνσταντίνο για την ανάθεση και επίβλεψη της παρούσης διπλωματικής εργασίας, καθώς επίσης και για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια του κατά τη διεκπεραίωση. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Τσικουρκιτούδη Βασιλική και τον Καρτσωνάκη Γιάννη καθώς και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου για τη συνεργασία τους και τη βοήθεια τους στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους ερευνητές του ΕΙΕ, Δρ. Μιχάλη Κομπίτσα και Δρ. Μαρία Κάνδυλα, για την άψογη συνεργασία, την σημαντική βοήθεια τους στην χρήση του εξοπλισμού του Εργαστηρίου Εφαρμογών Laser και για την επιστημονική καθοδήγηση που προσέφεραν κατά τη πειραματική και συγγραφική διαδικασία.

Τέλος ευχαριστώ τους φίλους και την οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια.

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων οξειδίου του νικελίου (NiO) με διεσπαρμένα νανοσωματίδια χρυσού και εν συνεχεία η χρήση τους σε αισθητήρα υδρογόνου.

Τα λεπτά υμένια αναπτύχθηκαν με τις μεθόδους της ιοντοβολής συνεχούς ρεύματος (DC sputtering) και της ιοντοβολής με χρήση magnetron (DC reactive magnetron sputtering). Στη συνέχεια έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνεια τους με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με laser.

Ο χαρακτηρισμός των υμενίων έγινε με τη τεχνική της περίθλασης ακτίνων -X (X Ray Diffraction -XRD), ηλεκτρονική μικροσκόπια σάρωσης (scanning electron microscopy-SEM), φασματογραφία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), και νανοδιείσδυση (nanoindentation).

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων σε αέριο μίγμα υδρογόνου έγινε στην ειδική διάταξη του Εργαστηρίου Τεχνικών και Εφαρμογών laser του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Στο πρώτο κεφάλαιο δίνονται κάποιοι βασικοί ορισμοί και θεωρητικές έννοιες σχετικά με τους ημιαγωγούς, το οξείδιο του νικελίου, τους αισθητήρες και την ανίχνευση του υδρογόνου.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα λεπτά υμένια και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους καθώς και στοιχεία θεωρίας και παρουσιάζονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υμενίων και των νανοσωματιδίων χρυσού, δηλαδή η μέθοδος της Ιοντοβολής και της Παλμικής Εναπόθεσης με laser.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υμενίων και η διάταξη ανίχνευσης υδρογόνου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού.

Στο πέμπτο κεφάλαιο σχολιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού ενώ προτείνονται θέματα για περαιτέρω έρευνα.

At this thesis the growth of NiO thin films, their hydrogen sensing capabilities and the usage of Au nanoparticles as catalyst for the sensing mechanism, are studied respectively.

The NiO thin films were fabricated using DC sputtering and DC reactive magnetron sputtering and Au nanoparticles were deposited on NiO with Pulsed Laser Deposition.

Characterization of thin films was performed with X Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy and nanoindentation techniques.

The gas sensing characterization was performed at the Laser Applications Lab of the National Hellenic Research Foundation using a custom made instrument for this purpose.

The first chapter contains basic information about semiconductors, nickel oxide, sensors and hydrogen sensing mechanism.

The second chapter is about thin films, the theory of their formation and the fabrication techniques used for this thesis.

At the third chapter the characterization techniques used are described.

In the fourth chapter the results of the characterization are given.

In the fifth chapter the annotation of results and proposals for further research on the topic are given

# Περιεχόμενα

---

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	1
1.1 Λεπτά υμένια.....	1
1.2 Ατομικοί Μηχανισμοί και Τρόποι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων.....	1
1.3 Τριχοειδής Θεωρία Πυρηνοποίησης (Capillary Nucleation Theory) .....	5
1.4 Θεωρία θερμοκρασιακών ζωνών για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων.....	6
1.5 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων.....	9
1.5.α Ιοντοβολή συνεχούς ρεύματος (DC sputtering) .....	9
1.5.β Φυσικά και χημικά φαινόμενα στην διαδικασία της Ιοντοβολής.....	11
1.5.γ Επίδραση του στόχου και ο συντελεστής εξαγωγής.....	12
1.5.δ Παλμική Εναπόθεση με laser (Pulsed Laser Deposition PLD) .....	13
1.5.ε Αρχές της μεθόδου PLD.....	13
1.6 Βιβλιογραφία.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	16
2.1 Ημιαγωγοί.....	16
2.1.α Ημιαγωγοί – Ιδιότητες Ημιαγωγών.....	16
2.1.β Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς.....	17
2.1.γ Είδη Ημιαγωγών.....	18
2.2 Το οξείδιο του νικελίου (NiO) .....	19
2.2.α. Δομή και Χαρακτηριστικά .....	19
2.2.β Ημιαγωγιμότητα στο NiO .....	19
2.3 Αγωγιμότητα σε περιβάλλον αερίων.....	19
2.3.α Επιφανειακά φαινόμενα.....	20

# Περιεχόμενα

---

2.3.β Ανταλλαγή φορτίων με το υλικό - μοντέλο μεταφοράς φορτίου (Charge Transfer Model-CTM) .....	21
2.3.γ Πολυκρυσταλλικότητα και μεταφορά φορτίου .....	22
2.3.δ Νανοσωματίδια χρυσού ως καταλύτες.....	22
2.4 Αισθητήρες.....	23
2.4.α Χαρακτηριστικά αισθητήρων.....	24
2.4.β Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τους αισθητήρες.....	25
2.5 Βιβλιογραφία.....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>31</b>
3.1 Περίθλαση ακτίνων X.....	31
3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) και Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray spectroscopy-EDX) .....	33
3.3 Νανοδιείσδυση.....	36
3.3.α Νανοδιείσδυση (Nanoindentation) Επιφανειών & Λεπτών Υμενίων.....	36
3.3.β Πειραματική διάταξη νανοδιείσδυσης.....	36
3.3.γ Βασικές αρχές.....	39
3.4 Χαρακτηρισμός αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων.....	44
3.4.α Αρχή λειτουργίας.....	44
3.4.β Πειραματική διάταξη.....	44
3.5 Βιβλιογραφία.....	47
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</b> .....	<b>48</b>
4.1 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης .....	48
4.2 Αποτελέσματα μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) .....	54
4.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) .....	57
4.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων -X (EDX) .....	60
4.5 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) .....	62
4.6 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων.....	63



## Περιεχόμενα

---

4.7 Βιβλιογραφία.....	71
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</b>	<b>72</b>
5.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	72
5.2 Συμπεράσματα.....	73
5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	74

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

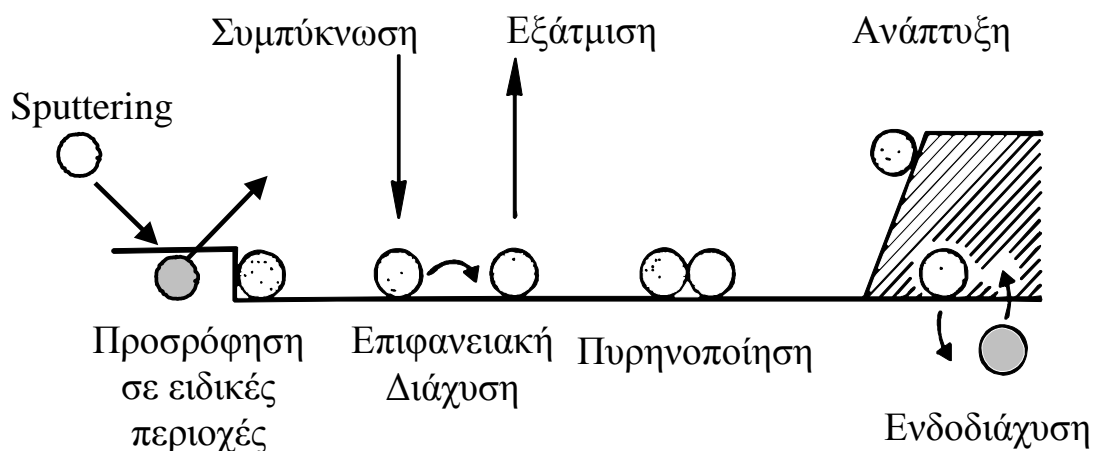
### 1.1 Λεπτά Υμένια

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από την εναπόθεση ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού όγκου (bulk) και που η μια διάσταση (πάχος) του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [1-3]. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά Å έως μερικά μm. Τα λεπτά υμένια παίζουν σήμερα ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε ένα μεγάλο και ποικίλο φάσμα πεδίων και τεχνολογιών, όπως η μικροηλεκτρονική, οπτική, επιφανειακή κατεργασία και προστασία, αεροναυπηγική κ.ά.

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι πολύ διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες των υλικών όγκου. Αυτές οι διαφορές κυρίως οφείλονται στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης που εναποτίθενται σε μια επιφάνεια ενός στερεού και σχηματίζουν μια στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες οι οποίες είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου στερεού υλικού, ενώ η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων (nanostructured) υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών, κ.λ.π.

### 1.2 Ατομικοί Μηχανισμοί και Τρόποι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων

Κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες (atomistic processes) [1-3].

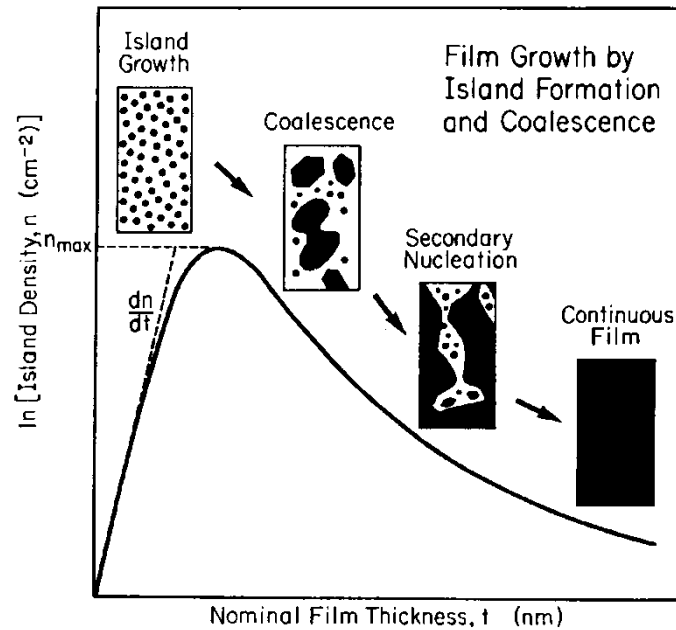


**Σχήμα 1.1** Οι βασικοί ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση ενός υμενίου από την αέρια φάση [1].

Η συμπύκνωση και η προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων συμβαίνουν όταν αυτά συνδέονται με τα άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η προσρόφηση ευνοείται στις επιφανειακές ανωμαλίες (σκαλοπάτια, οπές, νησίδες) του υποστρώματος λόγω της αυξημένης ενέργειας. Η εξάτμιση (evaporation) συμβαίνει όταν ορισμένα προσροφημένα άτομα, που έχουν απορροφήσει αρκετή θερμική ενέργεια, επιστρέφουν στην αέρια φάση. Κατά την επιφανειακή διάχυση (surface diffusion), τα εναποτιθέμενα άτομα μετακινούνται στην επιφάνεια με ένα μέσο μήκος διάχυσης που εξαρτάται από την κινητική τους ενέργεια κατά την εναπόθεση.

Ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορούν να σχηματιστούν πυρήνες (nuclei) διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του εναποτιθέμενου υλικού (διαδικασία πυρηνοποίησης–nucleation). Η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών μετά το στάδιο της πυρηνοποίησης απαιτεί τη δημιουργία μιας κρίσιμης διάστασης πυρήνων. Κατά τη διαδικασία της ιοντοβολής, ενεργητικά άτομα από την αέρια φάση προσπίπτουν στην επιφάνεια και αποκολλούν επιφανειακά άτομα (εναποτιθέμενα ή του υποστρώματος) (sputtered atoms). Στην ενδοδιάχυση (interdiffusion) έχουμε αμοιβαία διάχυση από το υπόστρωμα στο υμένιο και αντίστροφα. Η ενδοδιάχυση εξαρτάται από τα χημικά δυναμικά του υμενίου και του υποστρώματος και από τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των ατόμων της διεπιφάνειας υμενίου/υποστρώματος που προκαλεί τη λείανση των διεπιφανειών. Τέλος, η διαδικασία της ανάπτυξης του υμενίου συνίσταται στην προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων στους πυρήνες και τις νησίδες του εναποτιθέμενου υλικού και όχι στο υπόστρωμα.

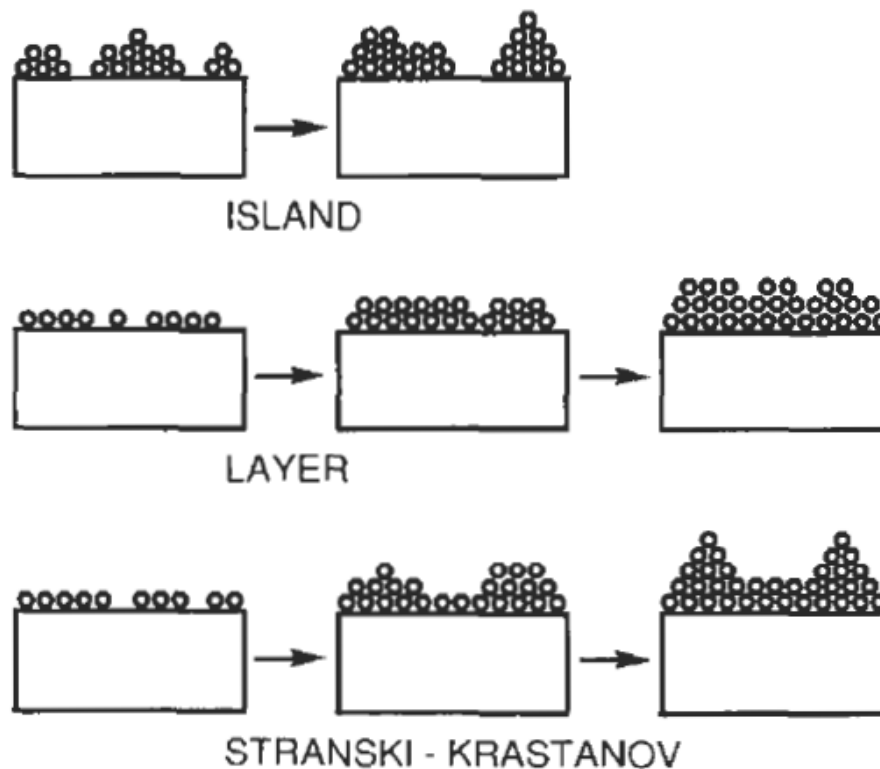
Σε συνθήκες ισορροπίας όλοι οι μηχανισμοί είναι διπλής κατεύθυνσης (δηλαδή έχουμε δημιουργία και καταστροφή πυρήνων, προσρόφηση και εξάχνωση) και οι συχνότητες τους είναι ίσες και στις δύο κατευθύνσεις. Όμως κάτω από συνθήκες ισορροπίας δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη ακριβώς εξαιτίας της διπλής κατεύθυνσης των ατομικών μηχανισμών. Για αυτό το λόγο η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Η ανάπτυξη των υμενίων εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μετασταθών φάσεων και υλικών.



**Σχήμα 1.2** Σχηματική παράσταση της εξέλιξης της πυκνότητας των νησίδων κατά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Σε ένθετα εμφανίζεται η μορφολογία του υμενίου σε κάθε στάδιο[1].

Κατά τα αρχικά στάδια του σχηματισμού ενός υμενίου πάνω σε μια επιφάνεια, ένας σημαντικά μεγάλος αριθμός από άτομα, μόρια ή και ιόντα σε κατάσταση ατμού συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μία ομοιόμορφη κατανομή από μικρά αλλά με μεγάλη ευκινησία συσσωματώματα (clusters) ή νησίδες (islands). Αυτό το γεγονός αναφέρεται ως κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation stage). Τα συσσωματώματα ή οι νησίδες αυξάνουν μέχρι ένα οριακό μέγεθος, αλλά και πυκνότητα, οπότε το επόμενο βήμα είναι η εμφάνιση του φαινομένου της συνένωσης (coalescence). Αυτό το φαινόμενο επιφέρει μία ελάττωση της πυκνότητας των νησίδων και μία δευτερογενής πυρηνοποίηση (secondary nucleation) λαμβάνει χώρα με αποτέλεσμα όλοι οι ανοιχτοί διάυλοι και τα κενά να πληρούνται και το υμένιο να συμπεριφέρεται πλέον ως ένα συνεχές μέσο. Οι κυρίαρχες μεταβλητές που καθορίζουν την πυρηνοποίηση, την κινητική της ανάπτυξης, τη μικροδομή και επομένως όλες τις φυσικές ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου καθορίζονται από το υλικό του υμενίου και του υποστρώματος, τη ροή του εναποτιθέμενου υμενίου, την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία και καθαρότητα του υποστρώματος και την καθαρότητα του χώρου εναπόθεσης.

Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους-μηχανισμούς:



**Σχήμα 1.3** Οι τρεις τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων επί μιας καθαρής επιφάνειας [1].

1. **Ανάπτυξη σε νησίδες** (ανάπτυξη τύπου Volmer-Weber). Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες (islands) ατόμων του εναποθέτη οι οποίες καθώς περνά ο χρόνος μεγαλώνουν μέχρι που αρχίζει η συνένωση τους.

2. **Ανάπτυξη σε στρώματα** (ανάπτυξη τύπου Franck-Van der Merwe). Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομοιογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα.

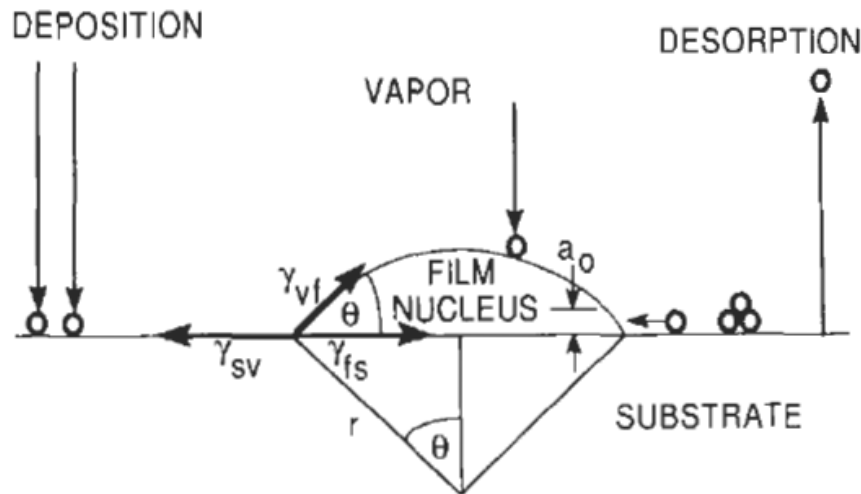
3. **Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov**. Σε αυτή την ενδιάμεση περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα (monolayer) του εναποθέτη και στη συνέχεια πάνω του δημιουργούνται νησίδες που εξελίσσονται όπως στην περίπτωση 1.

Το ποιος τύπος-μηχανισμός ανάπτυξης θα ακολουθηθεί εξαρτάται τόσο από το εναποτιθέμενο υλικό όσο και από το υπόστρωμα. Η ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov συμβαίνει όταν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις πλεγματικές σταθερές του υμενίου και του υποστρώματος. Σε αυτή την περίπτωση, το πλέγμα του υμενίου

προσπαθεί να προσαρμοστεί στο πλέγμα του υποστρώματος απαιτώντας ενέργεια πλαστικής παραμόρφωσης. Η μετάβαση από την ανάπτυξη σε στρώματα σε ανάπτυξη σε νησίδες γίνεται όταν η ελαστική παραμόρφωση ξεπεράσει το όριο που επιβάλλουν οι δυνάμεις πρόσφυσης (adhesion forces) μεταξύ υμενίου και υποστρώματος.

### 1.3 Τριχοειδής Θεωρία Πυρηνοποίησης (Capillary Nucleation Theory)

Η τριχοειδής θεωρία πυρηνοποίησης τη διαδικασία της πυρηνοποίησης και βασίζεται στη μελέτη των επιφανειακών τάσεων  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{fs}$ ,  $\gamma_{vf}$  μεταξύ ενός σχηματισμένου πυρήνα εναποτιθέμενου υλικού και του υποστρώματος.

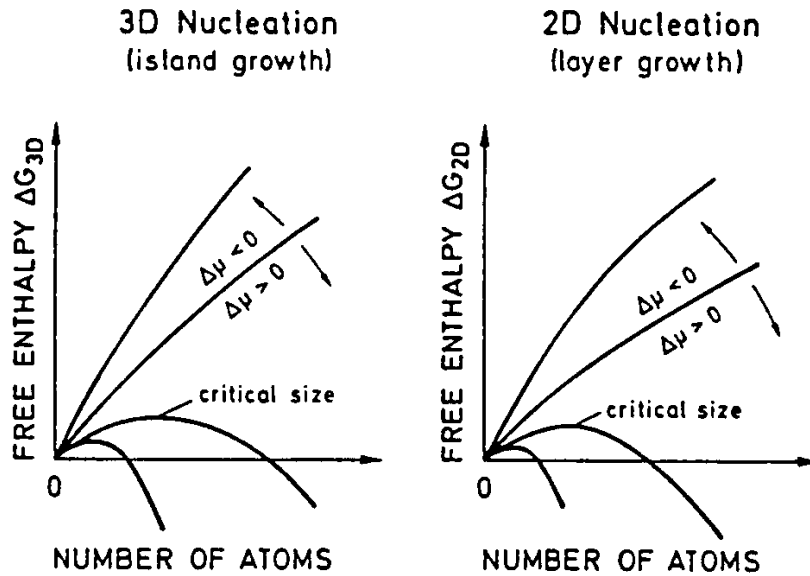


**Σχήμα 1.4** Πυρήνας εναποτιθέμενου υλικού (film nucleus) πάνω στο υπόστρωμα (substrate). Οι  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{fs}$ ,  $\gamma_{vf}$  είναι επιφανειακές τάσεις μεταξύ υποστρώματος-κενού, υποστρώματος-υμενίου και υμενίου-κενού, αντίστοιχα [3].

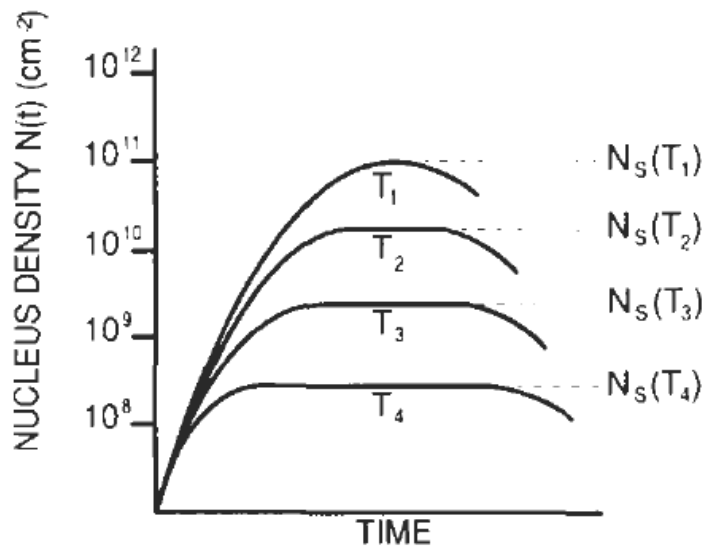
Η θεωρία αυτή προβλέπει ότι υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος κάτω από το οποίο οι πυρήνες δεν είναι σταθεροί και δεν έχουμε ανάπτυξη συσσωματωμάτων ή κρυσταλλιτών. Αντίθετα, αν το μέγεθος των πυρήνων είναι μεγαλύτερο από το κρίσιμο έχουμε ανάπτυξη των συσσωματωμάτων ή των κρυσταλλικών φάσεων. Ο προσδιορισμός του κρίσιμου μεγέθους γίνεται μέσω της απαίτησης ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας. Οι πυρήνες είναι σταθεροί αν είναι μεγαλύτεροι από τους πυρήνες που αντιστοιχούν στη μέγιστη ελεύθερη ενέργεια. Αν είναι μικρότεροι από το κρίσιμο μέγεθος διαλύονται καθώς η αύξηση τους συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας.

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης επηρεάζει και το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου και ο βαθμός υπέρτηξης (κατάσταση κατά την οποία ένα υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της πήξης του παραμένει σε μη στερεή κατάσταση) και η θερμοκρασία ορίζουν το κρίσιμο μέγεθος και το ρυθμό δημιουργίας των πυρήνων. Οι δύο ακραίες περιπτώσεις είναι η δημιουργία πολλών μικρών πυρήνων ή λίγων μεγάλων. Με αύξηση της υπέρτηξης, το κρίσιμο μέγεθος μειώνεται. Δηλαδή η αύξηση της υπέρτηξης προκαλεί τη δημιουργία πολλών πυρήνων μικρού μεγέθους. Σε συνθήκες υψηλού κενού (όπου γίνεται η εναπόθεση

των λεπτών υμενίων) επιτυγχάνονται μεγάλοι βαθμοί υπέρτηξης ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου του υποστρώματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερών πυρήνων που αποτελούνται μόλις από μερικά άτομα.



Σχήμα 1.5 Καμπύλες ελεύθερης ενέργειας που παρουσιάζουν ποιοτικά τις αλλαγές της εσωτερικής ενέργειας και του κρίσιμου μεγέθους πυρηνοποίησης σαν συνάρτηση της υπέρτηξης.

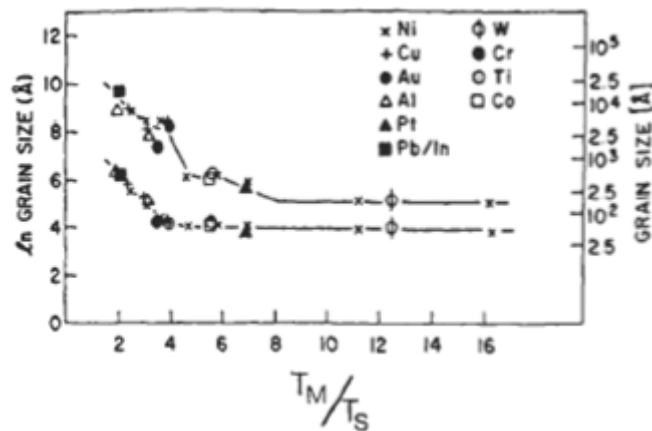


Σχήμα 1.6 Εξάρτηση της πυκνότητας των πυρήνων από τη θερμοκρασία ( $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ ). Η πτώση της πυκνότητας οφείλεται στην συνένωση των πυρήνων [3].

#### 1.4 Θεωρία θερμοκρασιακών ζωνών για την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων

Η μορφολογία των λεπτών υμενίων επηρεάζεται έντονα από την κανονικοποιημένη θερμοκρασία  $T_n = T_{dep}/T_{melt}$  δηλαδή το λόγο της θερμοκρασίας εναπόθεσης προς τη θερμοκρασία τήξης του εναποτιθέμενου υλικού. Οι

θερμοκρασιακές ζώνες είναι ουσιαστικά περιοχές τιμών της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας για τις οποίες το αναπτυσσόμενο λεπτό υμένιο έχει μία συγκεκριμένη μορφολογία. Οι ζώνες αυτές έχει προταθεί [1-3] να είναι 3.



**Σχήμα 1.7** μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλων για διάφορες τιμές της  $1/T_n$

Ζώνη 1,  $T_n < 0.2-0.3$ : τα υμένια αποτελούνται από κωνικούς κρυσταλλίτες. Η επιφανειακή τραχύτητα αυτών των υμενίων είναι πολύ μεγάλη καθώς τα άκρα των κρυσταλλιτών (κοντά στην επιφάνεια) έχουν καμπύλη μορφή (domed edges). Μεταξύ των κρυσταλλιτών (grains) υπάρχει πολύ μεγάλος κενός χώρος (void grain boundaries). Στη ζώνη 1 τα εναποτιθέμενα άτομα δεν έχουν μεγάλη ευκινησία με αποτέλεσμα στην πλειοψηφία τους να μένουν στο σημείο που έχουν προσροφηθεί, έτσι δημιουργούνται οι μεγάλοι κωνικοί κρυσταλλίτες. Τα μεγάλα διάκενα οφείλονται στα φαινόμενα σκίασης (shadowing effects) τα οποία κυριαρχούν στην ανάπτυξη υμενίων της ζώνης 1.

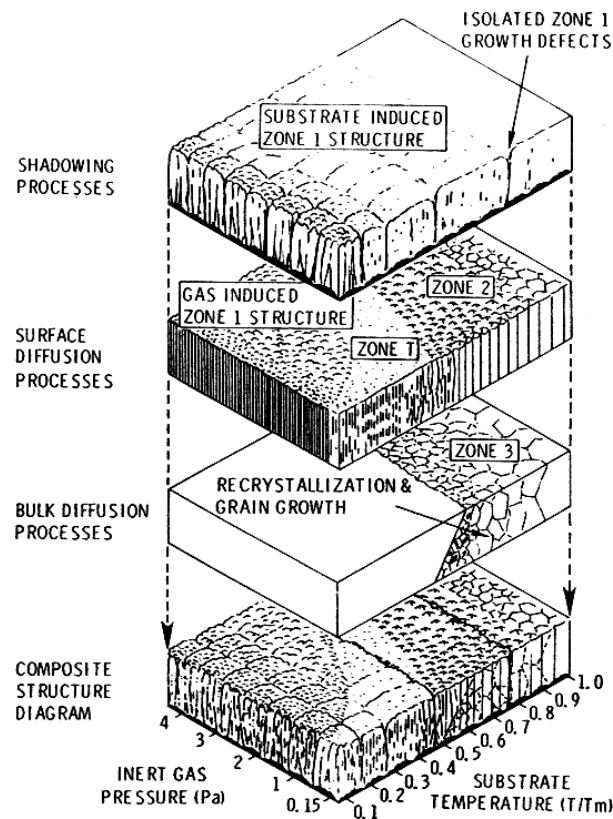
Ζώνη 2,  $0.3 < T_n < 0.5$ : τα υμένια αποτελούνται από πυκνά διατεταγμένους κρυσταλλίτες σε μορφή κολώνων (columnar grains). Οι διεπιφάνειες μεταξύ των κρυσταλλιτών (grain boundaries) είναι ιδιαίτερα πυκνές. Οι επιφάνειες των υμενίων που αναπτύσσονται κάτω από αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες είναι σχετικά λείες. Η μέση διάμετρος  $\langle d \rangle$  των κολώνων είναι μικρότερη από το πάχος του υμενίου και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της διαμέτρου  $\langle d \rangle$  των κολώνων από τη θερμοκρασία  $T_n$  ακολουθεί το νόμο του Arrhenius με ενέργεια κατωφλίου αντίστοιχη με την ενέργεια κατωφλίου επιφανειακής διάχυσης. Αυτό σημαίνει ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός σε αυτή τη ζώνη είναι η επιφανειακή διάχυση.

Τα υμένια της ζώνης 3 ( $0.5 < T_d/T_m < 1$ ) αποτελούνται από πολύ πυκνά διατεταγμένους, έντονα κατευθυνόμενους κρυσταλλίτες σε μορφή κολώνων. Οι διεπιφάνειες μεταξύ των κρυσταλλιτών είναι επίσης ιδιαίτερα πυκνές. Οι επιφάνειες των υμενίων που αναπτύσσονται κάτω από αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες είναι ιδιαίτερα λείες. Η μέση διάμετρος  $\langle d \rangle$  των κολώνων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των υμενίων της ζώνης 2 και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της διαμέτρου  $\langle d \rangle$  των κολώνων από τη θερμοκρασία  $T_n$  ακολουθεί το νόμο του Arrhenius με ενέργεια κατωφλίου αντίστοιχη με την ενέργεια κατωφλίου



της αυτοδιάχυσης όγκου (bulk self-diffusion) υποδεικνύοντας ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός σε αυτή τη ζώνη είναι η αυτοδιάχυση όγκου.

Στην περίπτωση των υμενίων που παρασκευάζονται με ιοντοβολή, βρέθηκε ότι υπάρχει και μια ζώνη μετάβασης (transition zone) που ονομάζεται ζώνη T και βρίσκεται ανάμεσα από τις ζώνες 1 και 2 για μεγάλες πιέσεις αργού. Τα υμένια της ζώνης T έχουν τη μορφή μιας πυκνής διάταξης πολύ λεπτών κολώνων με δυσδιάκριτα όρια.



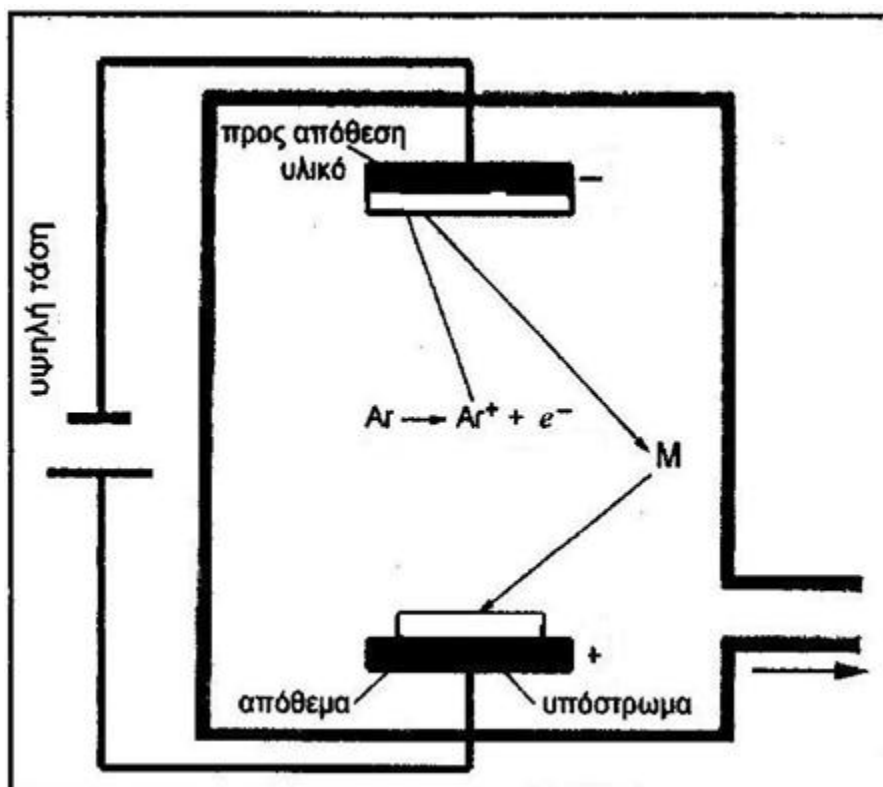
**Σχήμα 1.8** Οι μορφολογίες των υμενίων που αναπτύσσονται με ιοντοβολή και ανήκουν στις περιοχές 1,2,3 και T. Σημειώνονται οι διάφορες ζώνες και τα κύρια χαρακτηριστικά των υμενίων σε κάθε περιοχή. Στα πιο πάνω επίπεδα παρουσιάζονται οι κύριοι ατομικοί μηχανισμοί και οι αντίστοιχες περιοχές της μερικής πίεσης του Ar και τη θερμοκρασία  $T_n$  όπου συμβαίνουν [4].

### 1.5 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Τα λεπτά υμένια οξειδίου του νικελίου που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία αναπτύχθηκαν με τις μεθόδους της ιοντοβολής συνεχούς ρεύματος (DC sputtering) και της ιοντοβολής με χρήση magnetron (DC reactive magnetron sputtering) ενώ η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au έγινε με την τεχνική της παλμικής εναπόθεσης με laser (pulsed laser deposition - PLD).

#### 1.5.a Ιοντοβολή συνεχούς ρεύματος (DC sputtering)

Η βασική αρχή λειτουργίας της ιοντοβολής συνεχούς ρεύματος βασίζεται στην εξάχνωση του προς απόθεση υλικού με βομβαρδισμό από θετικά ιόντα ενός ευγενούς αερίου (συνήθως Ar). Τα ιόντα που αποσπώνται από το στόχο έχουν πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια (τυπικές μέσες κινητικές ενέργειες αρκετές δεκάδες eV) και, ακολουθώντας ευθείες τροχιές, προσκρούουν στο υπόστρωμα. Σε υψηλές πιέσεις, τα ιόντα του στόχου συγκρούονται με τα άτομα του περιβάλλοντος αερίου, διαχέονται και τελικά προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος έχοντας ακολουθήσει τυχαία τροχιά. Η πίεση του αερίου ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  mbar) αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα για το τελικό υμένιο και όσο πιο μικρή είναι η διαφορά των μαζών μεταξύ του Ar και του στοιχείου του στόχου, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η μετατροπή κινητικής ενέργειας σε ενέργεια ιονισμού του Ar [3].



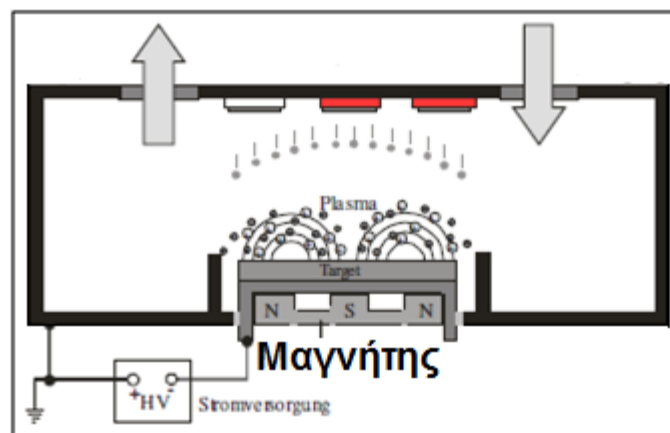
Σχήμα 1.9 Απλοποιημένο σύστημα ιοντοβολής

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται απλουστευμένη μία διάταξη ιοντοβολής. Αποτελείται από ένα σύστημα κενού, ένα τροφοδοτικό, δύο επίπεδα ηλεκτρόδια και μία παροχή για το αέριο (εδώ Ar). Το προς απόθεση υλικό (στόχος) τοποθετείται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). Στο απέναντι θετικό ηλεκτρόδιο τοποθετείται το υποστρώμα στο οποίο θα εναποτεθεί το υμένιο (άνοδος) [5].

Μετά τη δημιουργία υψηλού κενού μέσα στο θάλαμο, εισάγεται το αέριο, το οποίο συνήθως είναι Ar επειδή είναι σχετικά φθηνό και επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός εναπόθεσης (αριθμός των ατόμων που αποσπά κάθε προσπίπτον ιόν σε σχέση με την ενέργεια του).

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται υψηλή τάση στα ηλεκτρόδια και δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο ικανό να ιονίσει τα άτομα του Ar. Τα θετικά ιόντα Ar επιταχύνονται και προσκρούουν στην επιφάνεια του στόχου. Από την πρόσκρουση αυτή, σωματίδια της επιφάνειας του στόχου αποσπώνται και παράγουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια προκαλούν περαιτέρω ιονισμό του αερίου. Με αύξηση της πίεσης του αερίου έχουμε αύξηση του ιονισμού, συνεπώς και αύξηση της αγωγιμότητας του αερίου.

Για να αυξηθεί ο λόγος ιονισμού, με αύξηση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, συνήθως εφαρμόζεται ένα κυκλικό μαγνητικό πεδίο κάτω από τον στόχο. Τα ηλεκτρόνια «παγιδεύονται» και κινούνται σε κυκλικές τροχιές κοντά στην επιφάνεια του στόχου.



**Σχήμα 1.10** Σχηματικό διάγραμμα ιοντοβολής με συνεχές ρεύμα και μαγνήτη [6].

Λόγω της αρνητικής τάσης που έχει εφαρμοστεί στο στόχο, τα θετικά κατιόντα του αργού προσκρούουν σε αυτόν με μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, εξαναγκάζοντας άτομα του στόχου να αποκολληθούν και να δημιουργήσουν το πλάσμα. Τα άτομα που αποτελούν το πλάσμα, ουδέτερα κατά 90%, προσκολλώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος (άνοδος), σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο φιλμ [3,7].

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την ιοντοβολή είναι η πίεση του περιβάλλοντος αερίου, ο τρόπος εισαγωγής του αερίου (και το αν δημιουργείται βαθμίδα πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου ανάπτυξης), η τάση στα ηλεκτρόδια και η θερμοκρασία του υποστρώματος [3].

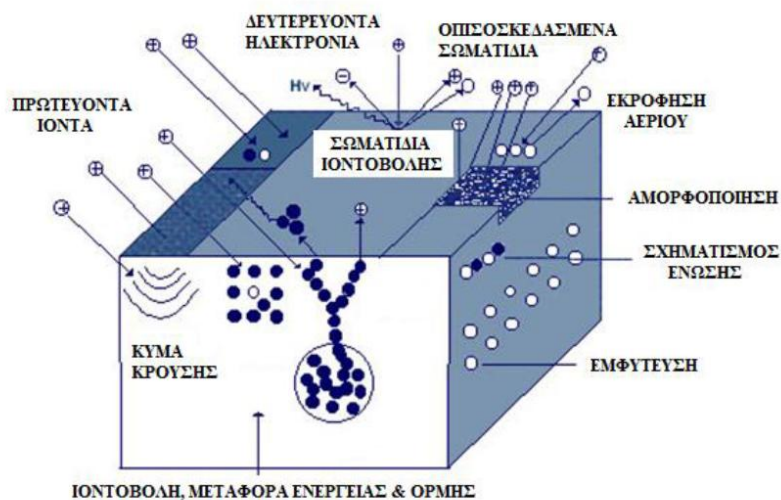
1.5.β Φυσικά και χημικά φαινόμενα στην διαδικασία της Ιοντοβολής

Κατά την πρόσκρουση ενός ιόντος στο στόχο μπορούν να συμβούν τα παρακάτω φαινόμενα [1-3, 8-10]:

-Εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων και δευτερευόντων θετικών και αρνητικών ιόντων. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια και αρνητικά ιόντα απομακρύνονται από το στόχο λόγω της ύπαρξης ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Τα συγκεκριμένα σωματίδια κατά τη διαδρομή τους καταναλώνουν μέρος την ενέργειάς τους στον ιονισμό ουδέτερων ατόμων του φέροντος αερίου ενώ, όταν φτάσουν στην άνοδο, η εναπομένουσα ενέργειά τους μετατρέπεται σε θερμότητα του αναπτυσσόμενου υμενίου. Από την άλλη πλευρά, τα θετικά ιόντα αντί να μεταφέρουν την ενέργειά τους στο στόχο και να αναγκάσουν ουδέτερα σωματίδια να εξαχθούν από αυτόν, ανακλώνται, χάνουν το φορτίο τους και βομβαρδίζουν το αναπτυσσόμενο υμένιο. Το ποσοστό ανάκλασης είναι αντιστρόφως ανάλογο της ενέργειας βομβαρδισμού.

- Εκπομπή ακτινοβολίας (φωτονίων και ακτίνων X). Η δημιουργία φωτονίων από το βομβαρδισμό μιας επιφάνειας με ιόντα ή ηλεκτρόνια, ή ως αποτέλεσμα αποδιέγερσης με εκπομπή ακτινοβολίας ιονισμένων σωματιδίων οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας του εναποτιθέμενου υμενίου. Εκτός από φωτόνια εκπέμπονται και ακτίνες X, χαρακτηριστικές του υλικού του στόχου. Ακτίνες X μπορούν να παραχθούν και στην επιφάνεια του υμενίου από δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν σε αυτή.

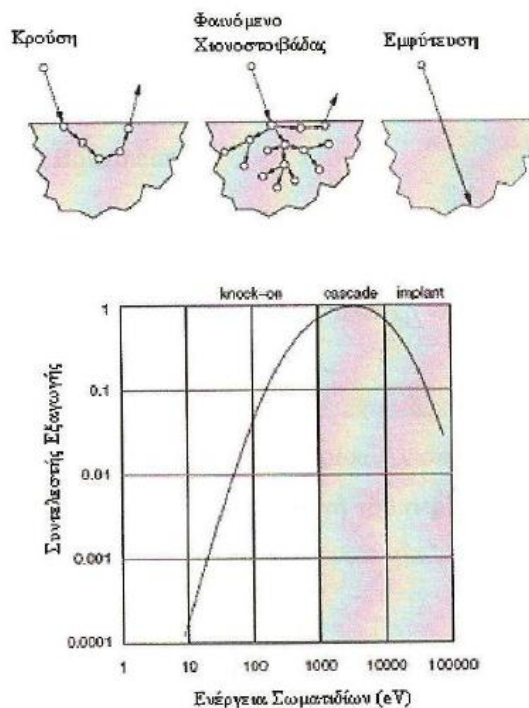
-Αμορφοποίηση του στόχου, εμφύτευση ιόντων ή σχηματισμός ένωσης



Σχήμα 1.11 Αλληλεπιδράσεις εξαιτίας του βομβαρδισμού με ιόντα [1].

1.5.γ Επίδραση του στόχου και ο συντελεστής εξαγωγής

Ο συντελεστής εξαγωγής αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο κατά τη διαδικασία εναπόθεσης με ιοντοβολή. Ορίζει τον αριθμό των ατόμων που εκπέμπονται από το στόχο για κάθε προσπίπτον ιόν. Είναι προφανές ότι εκφράζει τόσο το ρυθμό διάβρωσης του στόχου όσο και το ρυθμό εναπόθεσης του υλικού. Ο συντελεστής εξαγωγής σχετίζεται άμεσα με τη μεταφορά ενέργειας από τα προσπίπτοντα ιόντα στα άτομα του στόχου γι' αυτό και επηρεάζεται από τη μάζα και την ενέργεια του προσπίπτοντος ιόντος καθώς και από τη δομή της επιφάνειας, ενώ δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του στόχου.



Σχήμα 1.12 Συντελεστής εξαγωγής S.

Από το Σχήμα 2.12 φαίνεται ότι μέχρι τα 100eV της ενέργειας των προσπίπτοντων ιόντων, ο συντελεστής εξαγωγής S αυξάνεται γραμμικά. Από τα 100eV και μέχρι τα 1000eV (ενέργεια ιόντων, επικρατούν οι καταλληλότερες συνθήκες για εναπόθεση. Με περαιτέρω αύξηση της ενέργειας, ο συντελεστής εξαγωγής φθάνει σε κάποια μέγιστη τιμή όπου στην περιοχή εκείνη συμβαίνει ανακατάταξη των ατόμων σε μεγάλη κλίμακα και καταστροφή τους εξαιτίας κυρίως του μεγάλου βάθους διείσδυσης των ιόντων στην επιφάνεια του στόχου.

Σε υψηλότερες ενέργειες τα ιόντα που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν το φορτίο τους και εμφυτεύονται σε αυτόν.

### 1.5.δ Παλμική Εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων NiO πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD), στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

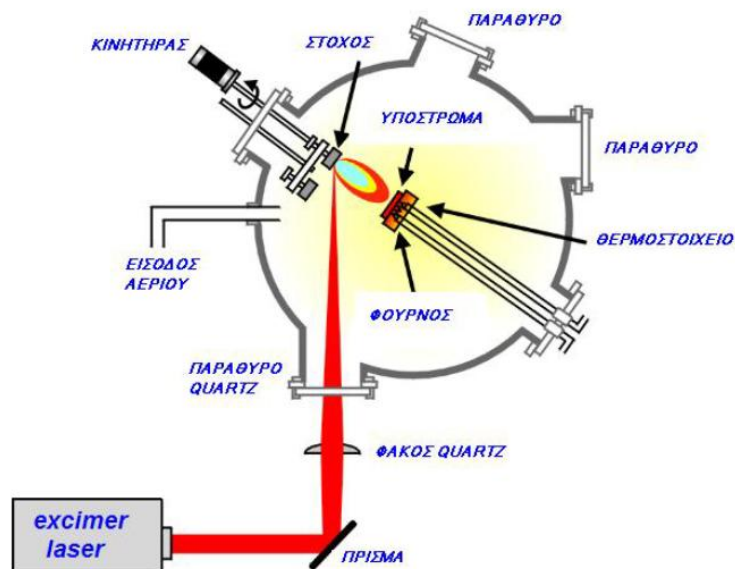
Με την παλμική εναπόθεση με laser αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσότερων στόχων που ακτινοβολούνται από μία εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Τα κύρια χαρακτηριστικά της PLD είναι:

- 1) Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο.
- 2) Η μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (1 nm/pulse).
- 3) Η δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

### 1.5.ε Αρχές της μεθόδου PLD

Γενικά, η PLD είναι μία απλή τεχνική κατά την οποία χρησιμοποιείται η ενέργεια παλμών laser για την απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια ενός στόχου. Το υλικό που εξαερώνεται περιέχει ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και άλλου είδους σωματίδια και είναι γνωστό ως πλάσμα, επάγεται από δέσμη laser και εκτονώνεται με ταχύτητες της τάξεως των  $10^6$  cm/s στο κενό, μακριά από την επιφάνεια του στόχου. Η ανάπτυξη του υμενίου προκύπτει πάνω σ' ένα υπόστρωμα, όπου το υλικό του πλάσματος συμπυκνώνεται [11].

Όπως και στην εναπόθεση με ιοντοβολή, υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός μεταβλητών που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση των ιδιοτήτων του υμενίου, όπως είναι η θερμοκρασία και το είδος του υποστρώματος, η ροή ενέργειας κατά μήκος της δέσμης του laser ή η πίεση του περιβάλλοντος αερίου. Μια τυπική διάταξη PLD φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 1.13 Τυπική διάταξη εναπόθεσης υμενίων με laser.

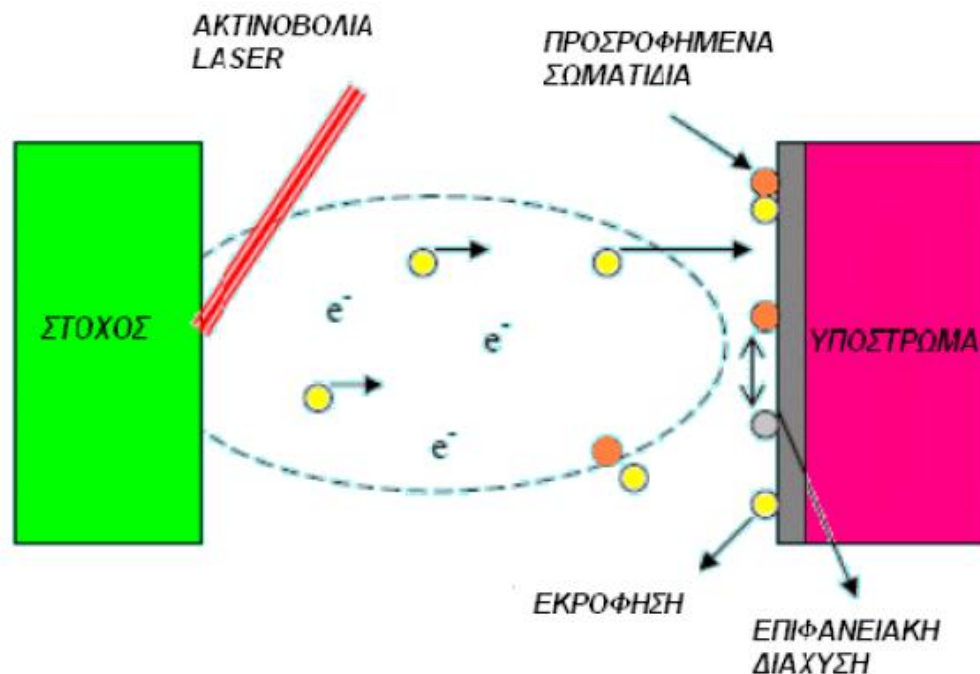
Η διάταξη αποτελείται από ένα σύστημα κενού (θάλαμος εναπόθεσης, αντλίες, μανόμετρα κ.α.) και ένα σύστημα laser. Η δέσμη laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης. Τα οπτικά εξαρτήματα, όπως τα κάτοπτρα που κατευθύνουν τη δέσμη και οι φακοί που την εστιάζουν, είναι τοποθετημένα πριν την είσοδο στο θάλαμο, ενώ εντός του η δέσμη κατευθύνεται προς το στόχο. Για την επίτευξη ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μπορεί να μετατοπίζεται με τη βοήθεια κατάλληλου μηχανισμού κάθετα, οριζόντια ή και περιστροφικά, ενώ η δέσμη του laser παραμένει σταθερή. Απέναντι από το στόχο βρίσκεται το υπόστρωμα, τοποθετημένο σε κατάλληλη απόσταση [11].

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες της PLD κατατάσσονται κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης ως:

α. Αλληλεπίδραση της δέσμης laser με το στόχο, έχοντας ως αποτέλεσμα την εκρηκτική φωτοαποδόμηση επιφανειακού στρώματος του στόχου, την παραγωγή του πλάσματος και πιθανόν την αλληλεπίδρασή του με τη διερχόμενη δέσμη.

β. Ανισότροπη αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος στο κενό ή σε αέριο και

γ. Αλληλεπίδραση των παραγόμενων σωματιδίων με την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου [12].



**Σχήμα 1.14** Απεικόνιση της δημιουργίας λεπτού υμενίου με τη μέθοδο PLD [13].

### 1.6 Βιβλιογραφία

- [1] Κατεργασίες με δέσμες μεγάλης ενέργειας Κ.Α. Χαριτίδης Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2011).
- [2] Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων και Επιφανειών Σ. Λογοθετίδης Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ.
- [3] The materials science of thin films Milton Ohring Academic Press (1992).
- [4] J.A. Thornton Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 293 (1977).
- [5] Κ. Παπαδόπουλος, Διδακτορική διατριβή «Αισθητήρες Αερίων βασισμένοι σε Ημιαγωγίμες διατάξεις Λεπτών Στρωμάτων», Ε.Μ.Π. (1996).
- [6] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/research/sputtering/www-sputter-eng.pdf>
- [7] <http://chimikoergastirio.blogspot.com/2010/05/sputter-deposition.htm>
- [8] M. Kaminsky, “Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces”, New York (1965) 90.
- [9] G. K. Wehner, “Handbook of Thin Film Technology”, New York (1970).
- [10] Dr Geoff / Martin, “Pulsed Laser Deposition and Plasma Plume investigations”, Application Note.
- [11] Εφαρμογές των laser στη χημεία Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Μ. Κομπίτσας Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2005).
- [12] Π. Κοράλλη, Διπλωματική εργασία «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στην φωτοβολταϊκή τεχνολογία», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2010).
- [13] [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Από το 1950, οξειδία μετάλλων (TiO, ZnO, NiO κ.α.) χρησιμοποιούνται ως το ευαίσθητο υλικό για την ανάπτυξη αισθητήρων υδρογόνου [1]. Τα υλικά αυτά είναι ημιαγώγιμα και η παρουσία αναγωγικού αερίου προκαλεί μεταβολές στην ηλεκτρική τους αντίσταση. Επίσης, είναι δυνατή η ανάπτυξη των παραπάνω υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων και η ενσωμάτωσή τους σε μικροηλεκτρομηχανικούς αισθητήρες (MicroElectroMechanical Sensors-MEMS) και σε συνδυασμό με το αυξανόμενο ενδιαφέρον για το υδρογόνο ως εναλλακτικό καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε νέες πολύ ενδιαφέρουσες και χρήσιμες εφαρμογές για την ασφάλεια και την εποπτεία σε γραμμές παραγωγής, οχήματα κλπ [2,3] .

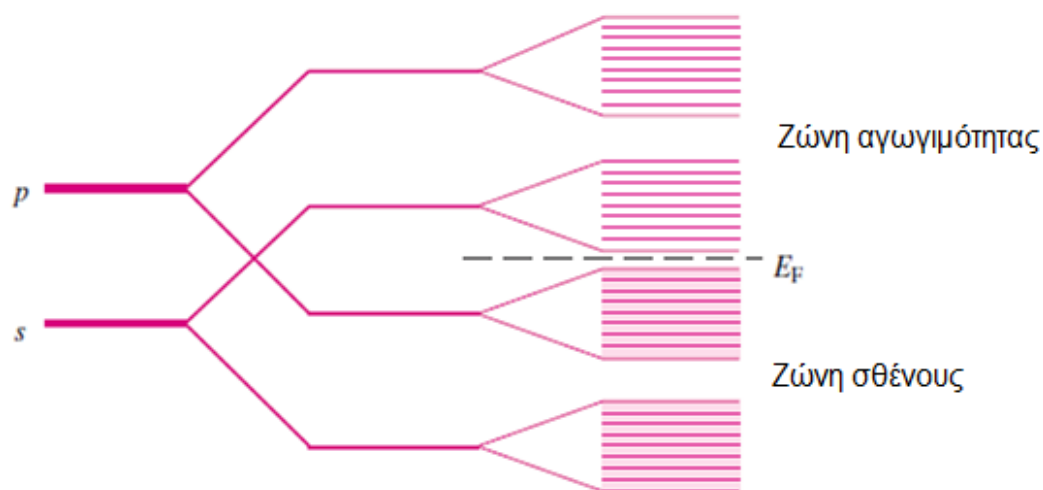
### 2.1 Ημιαγωγοί

#### 2.1.α Ημιαγωγοί – Ιδιότητες Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί (semiconductors) είναι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν σε αγωγούς και μονωτές και η οποία αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ηλεκτρονική τους δομή περιγράφεται με τη θεωρία των ζωνών.

Η ζώνες είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονιακών σταθμών των επιμέρους ατόμων που αποτελούν ένα στερεό.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται μία απλοποιημένη αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών και των ενεργειακών σταθμών ενός κρυσταλλικού υλικού.



**Σχήμα 2.1** Σύνθεση ενεργειακών ζωνών από την αλληλεπίδραση s και p ατομικών τροχιακών [4].

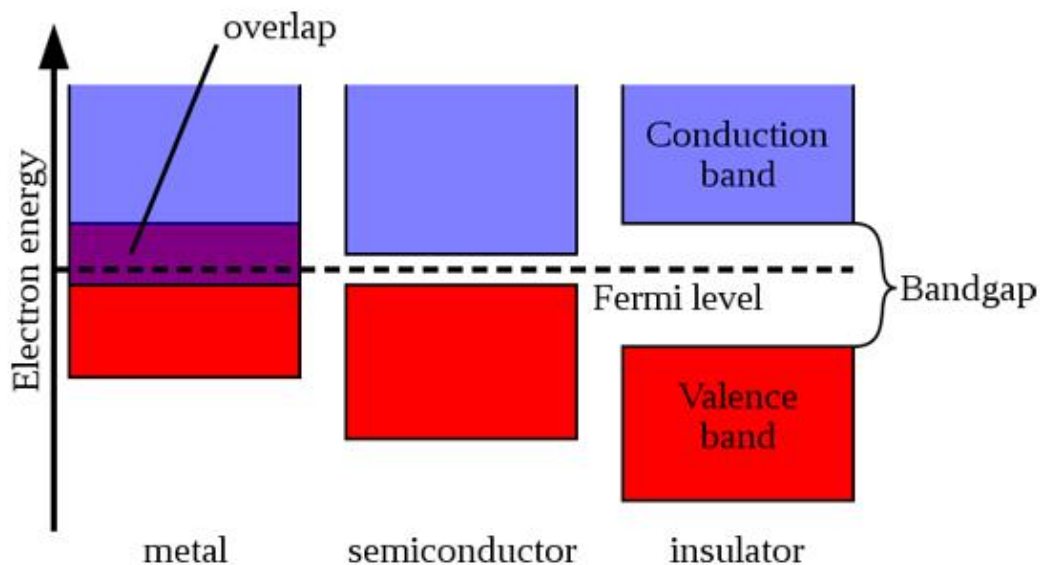
Η ζώνη που αντιστοιχεί στην εξώτατη στιβάδα του ατόμου και περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους καλείται ζώνη σθένους (valence band) και μπορεί να είναι πλήρως ή μερικώς κατειλημμένη. Οι κατώτερες ζώνες αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών στιβάδων του ατόμου, είναι πλήρως κατειλημμένες και ονομάζονται εσωτερικές ζώνες.

Η πρώτη μη κατειλημμένη ζώνη πάνω από τη ζώνη σθένους ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) και περιλαμβάνει τις πιθανές ενεργειακές καταστάσεις που μπορούν να καταλάβουν διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους.

Οι ενεργειακές στάθμες μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας δεν μπορούν να καταληφθούν (απαγορευμένη ζώνη) και το εύρος της ορίζεται ως το ενεργειακό χάσμα (energy gap— $E_g$ ).

Η ενέργεια Fermi ( $E_F$ ) αντιπροσωπεύει την ενεργειακή στάθμη της οποίας η πιθανότητα να καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο είναι  $\frac{1}{2}$  [5].

Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη του στερεού είναι πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη, τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς (μέταλλα) και ημιαγωγούς (Σχήμα 2).

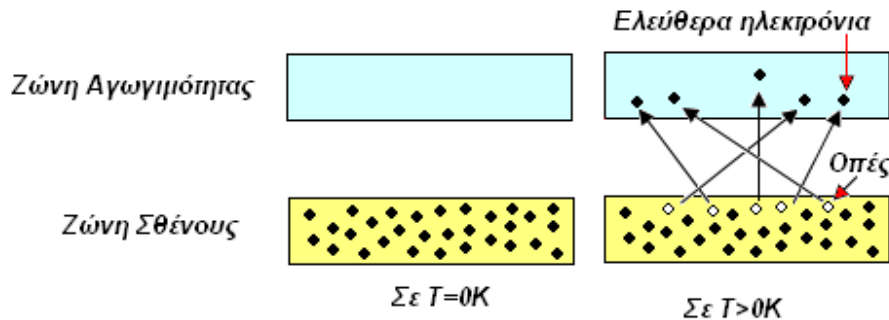


Σχήμα 2.2 Οι ηλεκτρονιικές ζώνες των μεταλλικών, ημιαγωγικών και μονωτικών υλικών [6].

### 2.1.β Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς

Η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς οφείλεται στο μικρό ενεργειακό τους χάσμα. Σε πολύ μικρές θερμοκρασίες, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη σθένους δεν αποκτούν αρκετή ενέργεια για να υπερβούν το ενεργειακό χάσμα και ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται ως μονωτής. Με αύξηση της θερμοκρασίας όμως, τα

ηλεκτρόνια αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας και ο ημιαγωγός αποκτά αγωγιμότητα [7].



**Σχήμα 2.3** Διέγερση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας

Οι κενές θέσεις που αφήνουν πίσω τους τα ηλεκτρόνια ονομάζονται οπές και μπορούν να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν έτσι στην αγωγιμότητα του υλικού (Σχήμα 3). Δηλαδή, στους ημιαγωγούς σημειώνεται αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους. Για την περιγραφή της αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους βολεύει να μη χρησιμοποιείται η κίνηση των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις οπές, αλλά η κίνηση των ίδιων των οπών (ως αποτέλεσμα της μετακίνησης ηλεκτρονίων). Οι οπές αλληλεπιδρούν με εξωτερικό πεδίο σα να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Συνεπώς, στους ημιαγωγούς υπάρχουν δύο είδη φορέων αγωγιμότητας: ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και οπές στη ζώνη σθένους. Όσον αφορά στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, στους ημιαγωγούς παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία, αφού αυξάνεται το πλήθος των ηλεκτρονίων και των οπών που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

### 2.1.γ Είδη Ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

(α) Ενδογενείς ημιαγωγοί:

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors) είναι εκείνοι στους οποίους η ηλεκτρική συμπεριφορά βασίζεται στην ηλεκτρονιακή δομή των καθαρών υλικών. Το ενεργειακό τους διάκενο είναι μικρότερο από 2 eV, π.χ. στο καθαρό Ge είναι 0.66 eV και στο καθαρό Si 1.12 eV [7].

(β) Εξωγενείς ημιαγωγοί:

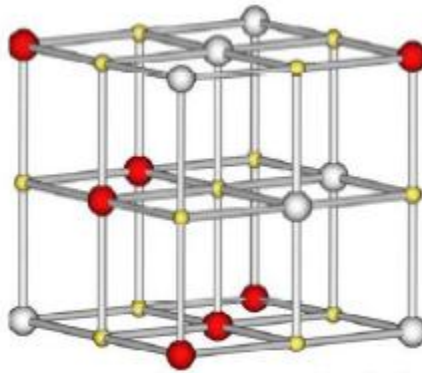
Οι εξωγενείς ημιαγωγοί είναι τεχνητά υλικά που η ηλεκτρονιακή δομή της κύριας φάσης έχει τροποποιηθεί από εμβόλιμα άτομα νόθευσης (dopants). Τα άτομα νόθευσης έχουν συνήθως διαφορά ενός ηλεκτρονίου στην εξωτερική στοιβάδα σε σχέση με τα άτομα της κύριας φάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η νόθευση καθαρού Si (4 ηλεκτρόνια) με P (5 ηλεκτρόνια) ή B (3 ηλεκτρόνια) [7]. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία επιτρεπτών ενεργειακών ζωνών μέσα στην

απαγορευμένη περιοχή της κύριας φάσης. Αν η εισαγόμενη στάθμη βρίσκεται λίγο κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας (τα άτομα νόθευσης είναι δότες ηλεκτρονίων) έχουμε την περίπτωση ημιαγωγού τύπου n, ενώ αν η εισαγόμενη στάθμη βρίσκεται λίγο πάνω από τη ζώνη σθένους (τα άτομα νόθευσης είναι δέκτες ηλεκτρονίων) έχουμε τη περίπτωση ημιαγωγού τύπου p. Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι το ποσοστό νόθευσης επηρεάζει το εύρος του ενεργειακού χάσματος [5,7].

### 2.2 Το οξείδιο του νικελίου (NiO)

#### 2.2.α. Δομή και Χαρακτηριστικά

Το NiO είναι ημιαγωγός τύπου p με ενεργειακό χάσμα 3.6-4 eV [9]. Κρυσταλλώνεται σε δομή ορυκτού άλατος με πλεγματική σταθερά 4.17 Å και αναπτύσσεται με τεχνικές sol-gel [10], ιοντοβολή [11,12] και παλμική εναπόθεση με laser [13]. Είναι αντισιδηρομαγνητικό υλικό κάτω από τους 523K [11].



**Σχήμα 2.4** Δομή NiO. Διακρίνονται με κόκκινο τα άτομα Ni ↑↑, με άσπρο τα άτομα Ni ↓↓ και με άσπρο τα άτομα οξυγόνου.

Παρουσιάζει μεγάλη χημική σταθερότητα, εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι κατάλληλο υλικό για αισθητήρες αερίων [14].

#### 2.2.β Ημιαγωγιμότητα στα οξείδια του νικελίου (NiO)

Ημιαγωγιμότητα παρουσιάζουν και τα ιοντικά στερεά όπως το NiO. Το συγκεκριμένο υλικό σε απόλυτα στοιχειομετρική μορφή είναι μονωτής.

Σε εξαιρετικά μικρό ποσοστό όμως υφίσταται ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο  $\text{Ni}^{2+}$  και μετατροπή αυτών σε  $\text{Ni}^+$  και  $\text{Ni}^{3+}$  (Σχήμα 4α) δηλαδή το ένα ιόν έχει μία οπή παραπάνω και το άλλο ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω συνεπώς η ισοψηφία των φορέων διατηρείται, αλλά αλλάζει η κατανομή τους στο χώρο. Σε αυτή την περίπτωση το υλικό παρουσιάζει (ασθενή) ενδογενή ημιαγωγιμότητα (Σχήμα 4β) [8].

Σε άλλη περίπτωση, το πλέγμα του NiO, είναι δυνατό να περιέχει ελαφρώς περισσότερα ανιόντα  $O^{2-}$  από κατιόντα  $Ni^{2+}$  ( $NiO_{1+\delta}$ ,  $\delta \ll 1$ ) με αποτέλεσμα την ύπαρξη κενών πλεγματικών θέσεων του Ni (Σχήμα 4γ), Για λόγους ηλεκτρουδετερότητας δύο γειτονικά  $Ni^{2+}$  οξειδώνονται σε  $Ni^{3+}$  (Σχήμα 4δ) και λειτουργούν ως άτομα νόθευσης με περίσσεια οπών (δέκτες ηλεκτρονίων) [8]. Σε αυτή τη περίπτωση, το υλικό παρουσιάζει ημιαγωγιμότητα τύπου P.



Σχήμα 2.5 Η ενδογενής (α,β) και εξωγενής (γ,δ) ημιαγωγιμότητα στο NiO [8].

### 2.3 Αγωγιμότητα σε περιβάλλον αερίων

Η αγωγιμότητα του NiO, εξαρτάται από την περίσσεια του οξυγόνου (και συνεπώς από τη μερική πίεση του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα του οξειδίου) που είναι προσροφημένο στη δομή του υλικού. Η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα του οξειδίου κάποιου αναγωγικού ή οξειδωτικού αερίου μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση με το προσροφημένο οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της επιφανειακής κάλυψης του οξυγόνου που στη συνέχεια θα μεταβάλει την κατανομή φορέων φορτίου στο υλικό δηλαδή υπάρχει αντίδραση στην επιφάνεια και ανταλλαγή φορτίου με το υλικό [15].

**2.3.α Επιφανειακά φαινόμενα**

Στην επιφάνεια συμβαίνουν τα εξής φαινόμενα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια
3. Αντίδραση στην επιφάνεια
4. Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια
5. Διάχυση των προϊόντων μακριά από την επιφάνεια

Το μέγεθος που παίζει ρόλο στην προσρόφηση και εκρόφηση είναι αυτό της κάλυψης επιφάνειας (εξίσωση 1):

$$\theta = \frac{C_{επ}}{C_{κορ}} \quad (2.1)$$

όπου  $C_{επ}$  ο λόγος των μορίων ενός αερίου ως προς την επιφάνεια και  $C_{κορ}$  η επιφανειακή συγκέντρωση κορεσμού [15].

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε δύο είδη, τη φυσική και τη χημική. Η φυσική προσρόφηση συμβαίνει όταν σωματίδια αλληλεπιδρούν με ασθενείς φυσικές δυνάμεις τύπου Van der Waals και η χημική προσρόφηση όταν τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με χημικούς δεσμούς [17]. Η φυσική προσρόφηση είναι ταχύτερη αντιστρεπτή διαδικασία και προηγείται σχεδόν πάντα της χημικής [16].

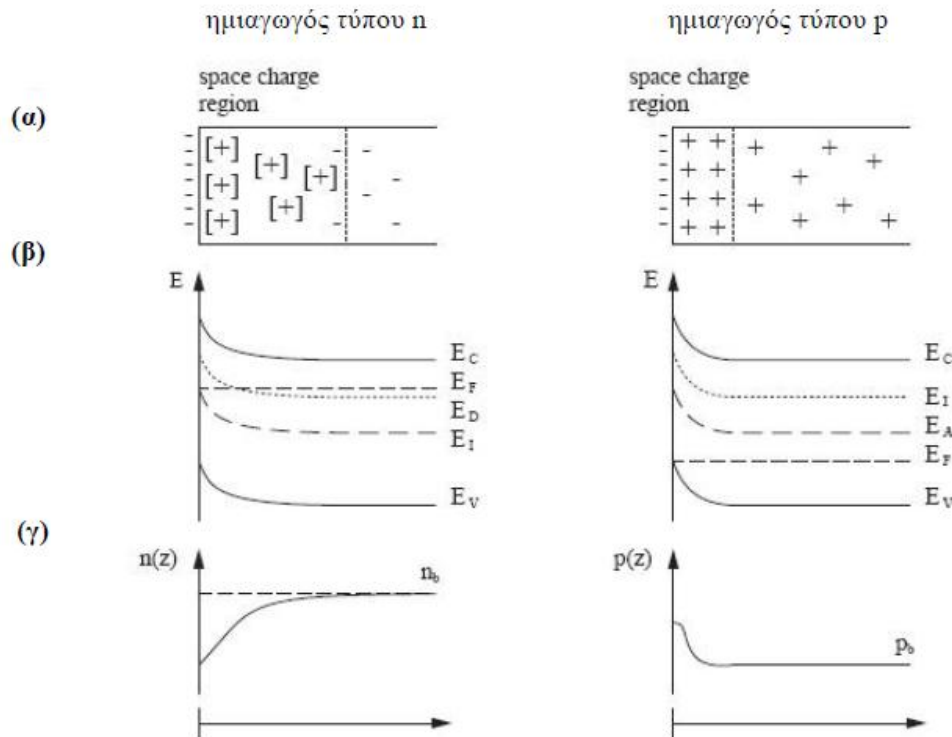
Ο ρυθμός προσρόφησης ενός μορίου εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο φτάνουν τα μόρια στην επιφάνεια και η πιθανότητα προσκόλλησης  $S$  ορίζεται από το νόμο του Arrhenius (εξίσωση 2):

$$S = f(\theta) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.2)$$

όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης,  $T$  η θερμοκρασία,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $f(\theta)$  συνάρτηση της επιφανειακής κάλυψης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση δικαιολογεί και την επιλογή υψηλών θερμοκρασιών για τη λειτουργία των αισθητήρων [18].

**2.3.β Ανταλλαγή φορτίων με το υλικό-μοντέλο μεταφοράς φορτίου (Charge Transfer Model-CTM)**

Στο μοντέλο αυτό, κατά την προσρόφηση, ένα μόριο μπορεί να ανταλλάξει φορτίο με το υλικό δημιουργώντας επιφανειακές καταστάσεις. Το προσροφημένο άτομο εισάγει καινούργιες ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού και οι ζώνες κάμπτονται κοντά στην επιφάνειά που έχει γίνει η προσρόφηση.

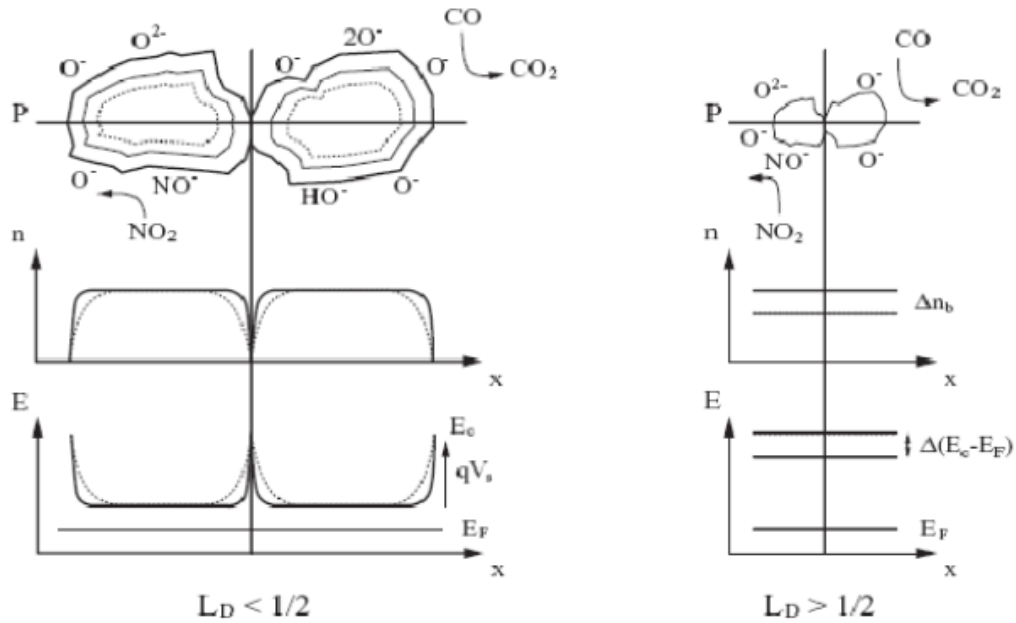


**Σχήμα 2.6** (α) κατανομή των φορέων φορτίου, (β) κλίση της ζώνης στη περιοχή της επιφάνειας και (γ) συγκέντρωση φορέων φορτίου στη ζώνη σθένους προς την απόσταση από την επιφάνεια.  $E_i$ : ενεργειακή στάθμη που εισάγεται από το προσροφημένο αέριο[15].

**2.3.γ Πολυκρυσταλλικότητα και μεταφορά φορτίου**

Το NiO έχει συνήθως πολυκρυσταλλική δομή και τα όρια των κόκκων αυξάνουν τη διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια. Ο έλεγχος του μεγέθους των κόκκων και το μήκος Debye (Debye length) καθορίζουν το πόσο έντονη αλληλεπίδραση θα συμβεί [19,15].

Για παράδειγμα, σε ένα πολυκρυσταλλικό ημιαγωγό τύπου n, εάν το μήκος Debye είναι μικρότερο από το μισό του μήκους του κόκκου, τότε η αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από την περιοχή απογύμνωσης φορτίου στο όριο των κόκκων. Αν το μήκος Debye είναι μεγαλύτερο, η μεταφορά φορτίου συμβαίνει σε όλο τον κόκκο και η ζώνη αγωγιμότητας θα μετακινηθεί σε σχέση με τη στάθμη Fermi [15].



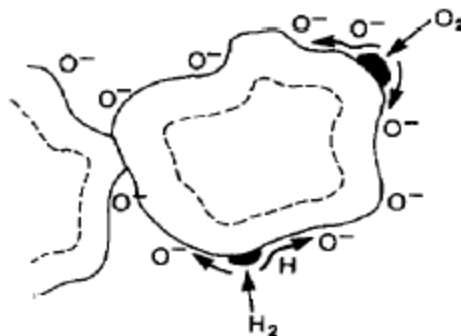
Σχήμα 2.7 Η επίδραση του μήκους Debye ( $L_D$ ) στις ενεργειακές ζώνες ενός πολυκρυσταλλικού ημιαγωγού τύπου n με προσροφημένο οξυγόνο σε ατμόσφαιρα CO [15].

### 2.3.δ Νανοδομημένα χρυσά ως καταλύτες

Για την περαιτέρω βελτίωση των χαρακτηριστικών του οξειδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες με τη μορφή νανοδομημένων χρυσά ή άλλων ευγενών μετάλλων, διασπαρμένων στην επιφάνεια του [19].

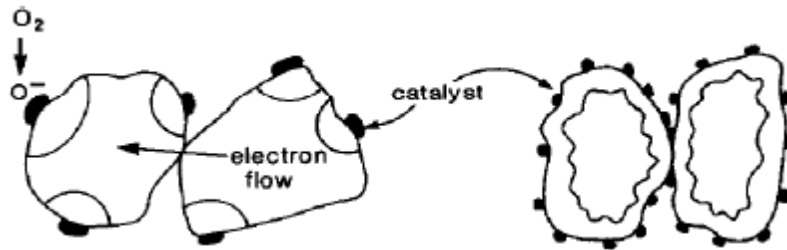
Η επίδραση των νανοδομημένων αυτών είναι διπλή:

- διασπούν τα αέρια μόρια που προσροφώνται στην επιφάνειά τους και διευκολύνεται η διάχυσή τους στην επιφάνεια του οξειδίου (spill over).
- εισάγουν επιφανειακές καταστάσεις στο οξείδιο



Σχήμα 2.8 Spill over υδρογόνου και οξυγόνου από νανοδομημένα χρυσά [19].

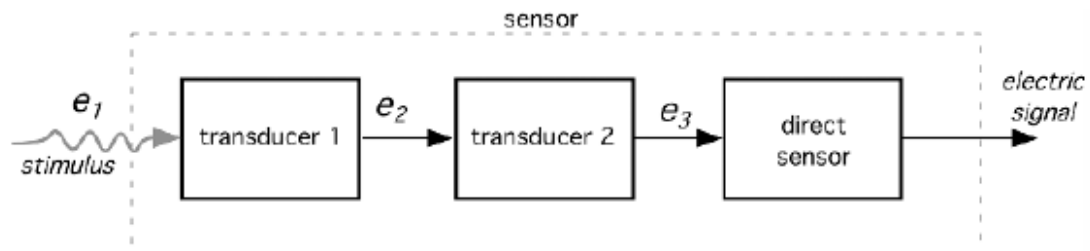




Σχήμα 2.9 Επίδραση στις επιφανειακές καταστάσεις των νανοσωματιδίων του καταλύτη.

## 2.4 Αισθητήρες

Αισθητήρας (sensor) είναι μια διάταξη που μετατρέπει ένα ερέθισμα (μηχανικό, θερμικό, χημικό, βιολογικό κλπ) σε ηλεκτρικό σήμα.



Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός αισθητήρα.

Ένας αισθητήρας μπορεί να είναι άμεσος (direct) όταν μετατρέπει σήμα μιας μορφής ενέργειας σε ηλεκτρικό σήμα άμεσα ή μπορεί να είναι σύνθετος (complex), δηλαδή να αποτελείται από μια σειρά μετατροπών (transducers) με το τελευταίο τμήμα του να είναι ένας άμεσος αισθητήρας [20,24].

Οι αισθητήρες διακρίνονται επίσης σε παθητικούς και ενεργούς:

- Παθητικοί αισθητήρες (passive sensors)

Είναι αισθητήρες στους οποίους δημιουργείται άμεσα ένα ηλεκτρικό σήμα ως αποτέλεσμα ενός εξωτερικού ερεθίσματος χωρίς τη χρήση πρόσθετης πηγής ενέργειας. Παραδείγματα τέτοιων αισθητήρων είναι το θερμοζεύγος, η φωτοδίοδος και ο πιεζοηλεκτρικός αισθητήρας.

- Ενεργοί αισθητήρες (active sensors)

Οι ενεργοί αισθητήρες χρειάζονται εξωτερική ισχύ για την παραγωγή του σήματος εξόδου. Η ισχύς αυτή ονομάζεται σήμα διέγερσης (excitation signal). Το σήμα αυτό τροποποιείται κατάλληλα από τον αισθητήρα για την παραγωγή του σήματος εξόδου. Παράδειγμα τέτοιου αισθητήρα είναι το θερμίστορ. Το θερμίστορ είναι αντίσταση που είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία και δεν παράγει κάποιο ηλεκτρικό σήμα.

Ωστόσο όταν περάσει ηλεκτρικό ρεύμα (σήμα διέγερσης), η αντίσταση του θερμίστορ μπορεί να μετρηθεί με το να ανιχνεύσουμε μεταβολές στο ρεύμα ή στην τάση που εφαρμόζουμε. Αυτές οι μεταβολές σχετίζονται με την θερμοκρασία μέσω μιας δεδομένης συνάρτησης.

Γενικά μπορούμε να ταξινομήσουμε τους αισθητήρες βάσει του ερεθίσματος που μετρούμε, βάσει των χαρακτηριστικών τους, βάσει του φυσικού φαινομένου που μετρούν, βάσει του μηχανισμού μετατροπής που χρησιμοποιούν, βάσει του υλικού κατασκευής τους, και τέλος βάσει της εφαρμογής που έχουν.

**Πίνακας 2.1** Τύποι αισθητήρων και τα φαινόμενα που ανιχνεύουν

Τύπος αισθητήρα	Ιδιότητα που ανιχνεύει
Μηχανικός	Διαστάσεις, επιτάχυνση, ροή, δύναμη, πίεση
Θερμικός	Θερμοκρασία, ειδική θερμότητα, ροή θερμότητας
Ηλεκτρικός	Φορτίο, ρεύμα, τάση, αντίσταση
Μαγνητικός	Πυκνότητα μαγνητικής ροής, μαγνητική ροπή
Οπτικός	Ένταση φωτός, μήκος κύματος, πόλωση
Εκπομπής ακτινοβολίας	Τύπος, αριθμός ή/και ενέργεια σωματιδίων ακτινοβολίας, οπτικές ιδιότητες εκτός του ορατού φωτός
Χημικός	Σύσταση, συγκέντρωση, pH, είδος αερίου

#### 2.4.a Χαρακτηριστικά αισθητήρων

Οι αισθητήρες αερίων και γενικότερα οι αισθητήρες χαρακτηρίζονται από τα παρακάτω μεγέθη [20-22]:

**Συνάρτηση μεταφοράς (Transfer function).** Για κάθε αισθητήρα υπάρχει μια ιδανική σχέση που συνδέει το ερέθισμα με το σήμα εξόδου ενός αισθητήρα. Μια τέτοια συνάρτηση που συνδέει το ηλεκτρικό σήμα,  $S$ , στην έξοδο του αισθητήρα με το ερέθισμα,  $s$ , λέγεται συνάρτηση μεταφοράς και έχει τη μορφή:

$$S=f(s) \tag{2.3}$$

Η σχέση μπορεί να είναι γραμμική ή μη γραμμική (λογαριθμική, εκθετική, ή συνάρτηση δύναμης του  $s$ ).

**Ευαισθησία (Sensitivity)** ορίζεται η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς για μια συγκεκριμένη τιμή του ερεθίσματος  $s_0$ :

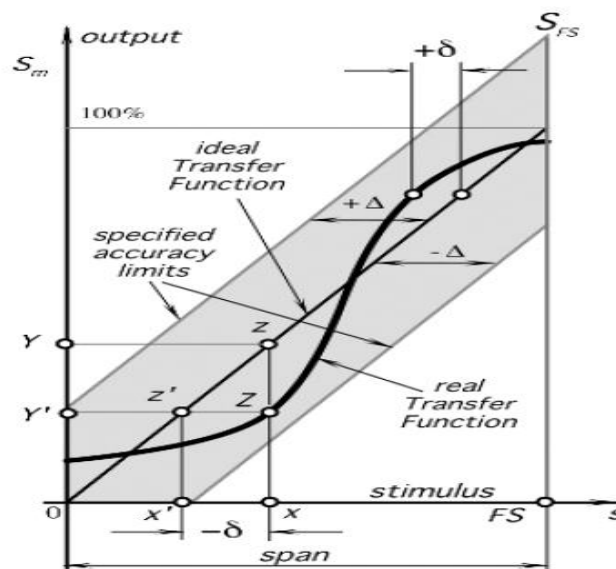
$$b = \frac{dS(s_0)}{ds} \tag{2.4}$$

Πολλές φορές η συνάρτηση μεταφοράς ενός μη γραμμικού αισθητήρα μπορεί να θεωρηθεί γραμμική σε περιορισμένη περιοχή τιμών του σήματος εξόδου. Σε μεγαλύτερη περιοχή, μια μη γραμμική συνάρτηση μεταφοράς μπορεί να προσεγγιστεί από περισσότερες ευθείες γραμμές.

**Εύρος τιμών εισόδου (Full scale input)** είναι η μεγαλύτερη τιμή ερεθίσματος που μπορεί να εφαρμοστεί στον αισθητήρα ώστε να ανταποκρίνεται με ανεκτή ακρίβεια. Για αισθητήρες με μεγάλο εύρος απόκρισης που επιπλέον είναι μη γραμμικό, το μέγεθος αυτό εκφράζεται σε decibels.

**Εύρος τιμών εξόδου (Full scale output)** είναι η διαφορά της τιμής του ηλεκτρικού σήματος εξόδου που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του ερεθίσματος και της τιμής του σήματος εξόδου που αντιστοιχεί στην ελάχιστη τιμή του ερεθίσματος.

**Ακρίβεια (Accuracy)** ή καλύτερα **ανακρίβεια**, ορίζεται ως η μέγιστη απόκλιση της τιμής εισόδου από την τιμή εισόδου που αντιστοιχεί στην ιδανική συνάρτηση μεταφοράς.



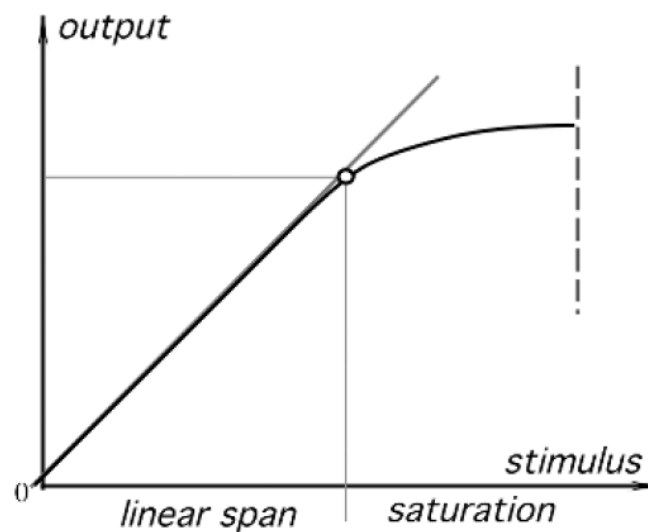
Σχήμα 2.11 Υποθετικό σήμα και ο ορισμός της ακρίβειας [20].

**Βαθμονόμηση (calibration).** Αν τα όρια ανοχής που δίνει ο κατασκευαστής για έναν αισθητήρα είναι ευρύτερα από την απαιτούμενη ακρίβεια της μέτρησης, ο αισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί εφόσον πρώτα βαθμονομηθεί κατάλληλα ώστε να δίνει την απαιτούμενη ακρίβεια. Αν η συνάρτηση μεταφοράς είναι μη γραμμική, τότε μπορεί να χρειάζεται να καθοριστούν περισσότερα από δύο σημεία στη συνάρτηση μεταφοράς. Κάθε συνάρτηση μεταφοράς μπορεί να προσεγγιστεί από πολυωνυμική συνάρτηση και ανάλογα με την αναγκαία ακρίβεια, επιλέγεται ένας αριθμός σημείων για την βαθμονόμηση. Ένας άλλος τρόπος βαθμονόμησης για μια μη γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, είναι να επιλεγούν μικρές περιοχές στη συνάρτηση μεταφοράς όπου παρουσιάζει γραμμικότητα. Τότε μπορούμε να βαθμονομήσουμε αυτές τις μικρές γραμμικές περιοχές ξεχωριστά.

**Υστέρηση.** Σφάλμα υστέρησης είναι η απόκλιση του σήματος εξόδου του αισθητήρα για συγκεκριμένη τιμή του σήματος εισόδου, όταν πλησιάζουμε σε αυτή την τιμή του σήματος εισόδου από την αντίθετη κατεύθυνση.

**Μη γραμμικότητα.** Το σφάλμα μη γραμμικότητας ορίζεται για τους αισθητήρες των οποίων η συνάρτηση μεταφοράς μπορεί να προσεγγιστεί από ευθεία γραμμή. Το σφάλμα αυτό είναι η μέγιστη απόκλιση της πραγματικής συνάρτησης μεταφοράς από την προσεγγιστική ευθεία γραμμή.

**Κορεσμός (Saturation).** Κάθε αισθητήρας έχει ένα άνω όριο στην τιμή του ερεθίσματος πάνω από το οποίο η απόκρισή του δεν είναι γραμμική. Τότε λέμε ότι επέρχεται κορεσμός.



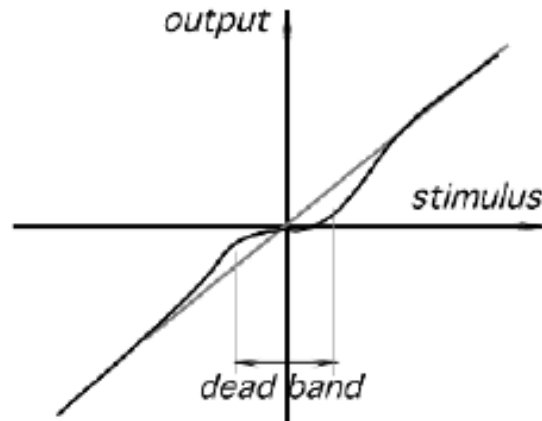
Σχήμα 2.12 Υποθετικό σήμα το οποίο παρουσιάζει κόρο [20].

**Επαναληψιμότητα (Repeatability/Reproducibility)** Το σφάλμα επαναληψιμότητας οφείλεται στην ανικανότητα του αισθητήρα να δώσει την ίδια τιμή εξόδου κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες. Ορίζεται ως η μέγιστη απόκλιση μεταξύ δύο ενδείξεων όπως έχουν καθορισθεί από δύο κύκλους βαθμονόμησης. Συνήθως παριστάνεται ως % του μεγέθους Full-Scale input (FS στην παρακάτω εξίσωση):

$$\delta_r = \frac{\Delta}{FS} \times 100\% \quad (5)$$

Πιθανές αιτίες του σφάλματος αυτού μπορεί να είναι ο θερμικός θόρυβος, κάποιο επιβαλλόμενο φορτίο ή/και η πλαστικότητα του υλικού.

**Νεκρό Εύρος (Dead band)** Είναι η περιοχή των τιμών του ερεθίσματος για τις οποίες ο αισθητήρας δεν είναι ευαίσθητος και δείχνει σήμα εξόδου μηδέν.



Σχήμα 2.13 Υποθετικό σήμα και με νεκρό εύρος [20].

**Ευκρίνεια (Resolution)** είναι η μικρότερη δυνατή επαύξηση του ερεθίσματος που μπορεί να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα.

**Αξιοπιστία (Reliability)** είναι η ικανότητα του αισθητήρα να λειτουργεί κάτω από ορισμένες συνθήκες για ορισμένη περίοδο χωρίς βλάβη. Αυτή εκφράζεται ως πιθανότητα ότι ο αισθητήρας θα λειτουργεί χωρίς βλάβη για ορισμένο χρόνο ή ορισμένο αριθμό χρήσεων.

#### 2.4.β Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τους αισθητήρες

Οι διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη λειτουργία ενός αισθητήρα. Οι συνθήκες αποθήκευσης του αισθητήρα καθορίζονται από τα περιβαλλοντικά όρια στα οποία ο αισθητήρας μπορεί να εκτεθεί κατά τη διάρκεια ορισμένης περιόδου έτσι ώστε να λειτουργεί κανονικά όπως λειτουργεί κάτω από τις κανονικές συνθήκες λειτουργίας του [20]. Τέτοια περιβαλλοντικά όρια είναι η μέγιστη και ελάχιστη θερμοκρασία, η μέγιστη σχετική υγρασία σε αυτές τις θερμοκρασίες, η μέγιστη πίεση, η παρουσία ορισμένων αερίων ή ανεπιθύμητων αναθυμιάσεων που μολύνουν τον αισθητήρα κλπ. Οι παράγοντες αυτοί μπορεί να είναι βραχυπρόθεσμοι και μακροπρόθεσμοι. Βραχυπρόθεσμοι είναι αυτοί που επηρεάζουν τον αισθητήρα μέσα σε λεπτά, ώρες ή και μέρες. Οι μακροπρόθεσμοι σχετίζονται με τη γήρανση του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο αισθητήρας. Η γήρανση προκαλείται από μη αντιστρεπτές αλλαγές του υλικού που σχετίζονται με ηλεκτρικές, χημικές, μηχανικές ή θερμικές ιδιότητές του.

Ο σχεδιασμός, το βάρος και οι διαστάσεις ενός αισθητήρα προσαρμόζονται σε συγκεκριμένη εφαρμογή. Το κόστος, για παράδειγμα, μπορεί να είναι δευτερεύουσα παράμετρος αν η αξιοπιστία και η ακρίβεια του αισθητήρα είναι πολύ πιο σημαντικά. Τέτοιοι αισθητήρες μπορεί να χρησιμοποιούνται σε συστήματα διάσωσης, οπτικά και αμυντικά συστήματα και αεροδιαστημικές εφαρμογές. Από την άλλη μεριά, αν ένας αισθητήρας προορίζεται για ευρύτερες καταναλωτικές εφαρμογές, τότε το κόστος καθορίζει το σχεδιασμό του.

### 2.5 Βιβλιογραφία

- [1] Hydrogen Sensors—A review T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach Sensors and Actuators B 157 (2011) 329–352.
- [2] Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells, V. Aroutiounian, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 1145–1158.
- [3] Function and applications of gas sensors, D. Kohl, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) R125–R149.
- [4] Manuel Cardona Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties Peter Y. Yu Springer (2005).
- [5] Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και Φωτοβολταϊκές διατάξεις Κ.Θ.Δέρβος Σημειώσεις Μαθήματος Σχολή Ηλεκτρολόγων μηχανικών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2010).
- [6] <http://www.learner.org/courses/physics/unit/text.html?unit=8&secNum=2> (Ιανουάριος 2012).
- [7] Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων S.O. Kasap Παπασωτηρίου (2004).
- [8] Διαλέξεις χημείας ημιαγωγών Σχολή Χημικών Μηχανικών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Ζ. Λοΐζος 2009.
- [9] Μεταπτυχιακή Εργασία Σταματάκη Μαρία, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους, Δ.Π.Μ.Σ. ‘Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών’, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2006).
- [10] Z.Jiao et al, Nanotechnology 12(2003) 458.
- [11] T.G.Souza Cruz et al. Applied Physics Letters 81 (2002) 4922.
- [12] M.Lee et al, Integrated Ferroelectrics 68 (2004) 19.
- [13] I.Fasaki, F.Roubani-Kalantzopoulou, A.Lagoyannis, S.Harissopoulos, Applied Physics A91 (2008) 487.
- [14] I.Hotovy, J.Huran, P.Siciliano, S.Capone, L.Spiess, V.Rehacek, Sensors and Actuators B 103 (2004) 300.
- [15] Simulation and Characterization of a Micromachined Gas Sensor and Preparation for Model Order Reduction, J.Hildenbrand, Diploma thesis (2003).
- [16] Χημική και κινητική και κατάλυση, Φ. Ρουμπάνη-Καλαντζοπούλου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (1998).

[17] Στοιχεία–Αρχές χημικής κινητικής και κατάλυσης, Ι.Χανδρινός, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (1997).

[18] Hydrogen sensors-A review T.Hubert et.al. Sensors and Actuators B, 157 (2011) 329-352.

[19] Selectivity in semiconductor gas sensors S.Roy Morrison Sensors and Actuators, 12 (1987) 425-440.

[20] Μικροσυστήματα και αισθητήρες, Δρ.Σπύρος Γαρδέλης, σημειώσεις μαθήματος, ΔΜΠΣ Μικροηλεκτρονική Τμήμα Πληροφορικής Πανεπιστήμιο Αθηνών (2008).

[21] Αισθητήρες Ημιαγωγών, αισθητήρες θερμικοί, μαγνητικοί, αισθητήρες ακτινοβολίας και χημικοί αισθητήρες, Αθανάσιος Α. Αργυρίου, Πανεπιστήμιο Πατρών (2004).

[22] Handbook of modern sensors, Jacob Fraden, Springer (2004).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3.1 Περίθλαση ακτίνων X

Η κρυσταλλικότητα των λεπτών υμενίων NiO μελετήθηκε με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction -XRD).

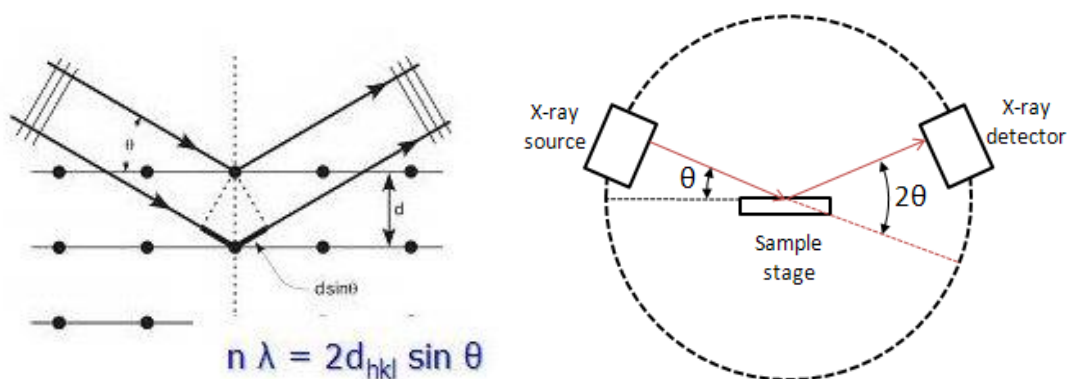
#### Αρχή λειτουργίας

Η τεχνική XRD στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X στο εσωτερικό ενός κρυσταλλικού υλικού [1]. Τα βασικά μέρη της πειραματικής διάταξης είναι μία πηγή ακτίνων X, ένας ανιχνευτής φωτονίων, ευθυγραμμιστές δέσμης φωτονίων, ένα γωνιόμετρο για την περιστροφή του δείγματος και ένα γωνιόμετρο για την περιστροφή του ανιχνευτή.

Η πηγή των ακτίνων X εκπέμπει προς το δείγμα φωτόνια σε γωνία  $\theta$  ως προς την επιφάνεια του. Σε περίπτωση που το δείγμα είναι κρυσταλλικό, περίθλαση θα υποστούν φωτόνια με μήκη κύματος  $\lambda$  για τα οποία ισχύει:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

όπου  $n$  θετικός ακέραιος και  $d$  η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος. Η σχέση (3.1) είναι γνωστή ως νόμος του Bragg. Τα φωτόνια αυτά περιθλώνται σε γωνία ίση με αυτή της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ τα υπόλοιπα απορροφώνται από το δείγμα, δηλαδή η γωνία σκέδασης είναι  $2\theta$ . Τα περιθλώμενα φωτόνια καταμετρώνται από τον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται ταυτόχρονα με το δείγμα σε συζευγμένη κατάσταση, δηλαδή όταν το δείγμα περιστρέφεται κατά  $\theta$  ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά  $2\theta$ .



**Εικόνα 3.1** Αριστερά: Περίθλαση ακτίνων X σε δύο διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα, Δεξιά: Σχηματική απεικόνιση της σχέσης  $\theta$ - $2\theta$  πηγής (source) και ανιχνευτή (detector) ακτίνων X.

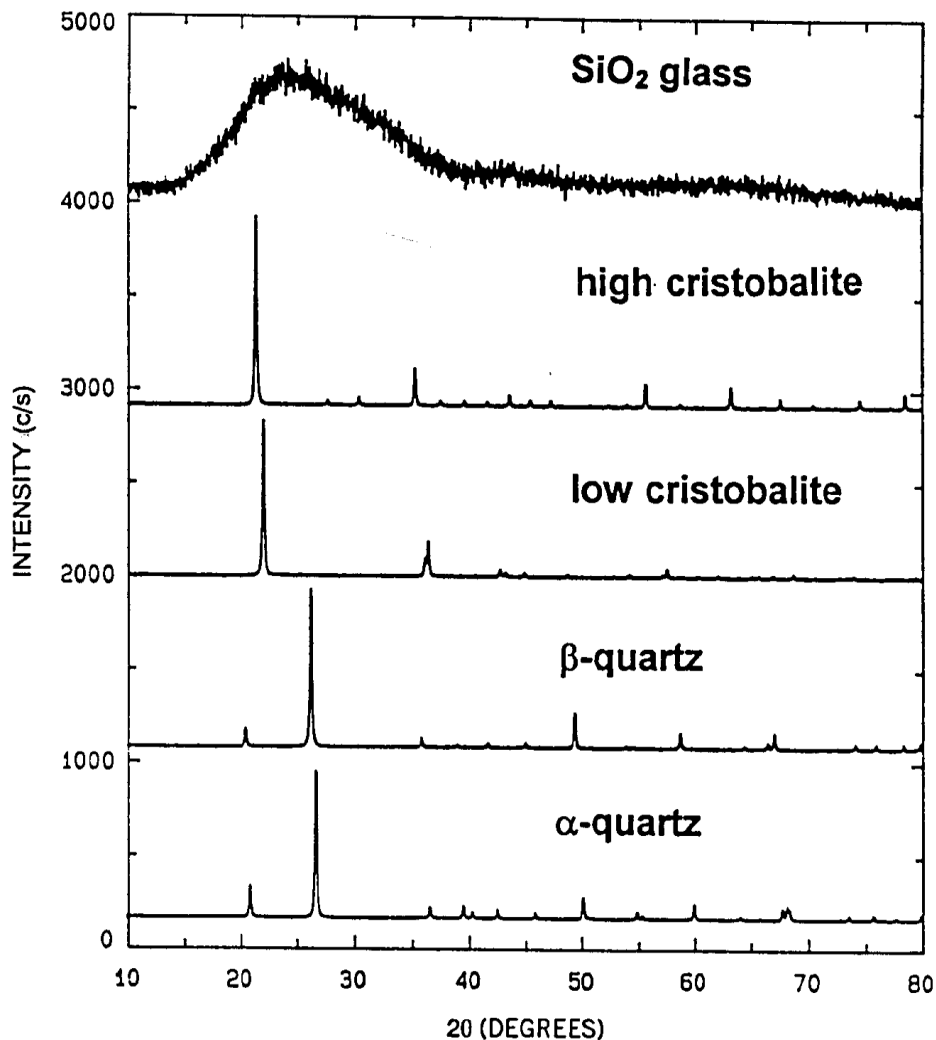


Η πλεγματική σταθερά  $a$  ενός κυβικού κρυστάλλου συνδέεται με την απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων με το τύπο:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.2)$$

όπου  $h, k, l$  οι δείκτες Miller.

Το περιθλασιογράφημα που προκύπτει φέρει πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα (ή μη) του εξεταζόμενου δείγματος, την αναλογία των κρυσταλλικών φάσεων καθώς και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Γενικά ένα κρυσταλλικό υλικό αναμένεται να δώσει οξίες κορυφές που αντιστοιχούν στα πλεγματικά του επίπεδα, ενώ ένα πολυκρυσταλλικό θα εμφανίσει τις κορυφές των επιμέρους φάσεων που θα έχουν μια πιο διαπλατιωμένη εμφάνιση. Ένα πλήρως άμορφο υλικό θα εμφανίζει πλατιές και χαμηλής έντασης κορυφές.



Σχήμα 3.2 Σύγκριση περιθλασιογραφήματος ακτίνων X για άμορφο γυαλί και κρυσταλλικών φάσεων χαλαζία.

### 3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope -SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X –X energy dispersive x - ray spectroscopy EDX

Η επιφανειακή δομή μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και η στοιχειομετρία με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X.

#### Αρχή λειτουργίας

Σε αυτού του τύπου μικροσκόπιο [2] το δείγμα σαρώνεται με ηλεκτρόνια και το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

1. Μία πηγή ηλεκτρονίων
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης
3. Ένα σύστημα κενού

Η πηγή ηλεκτρονίων (νήμα W που δουλεύει στους 2500-2700 K) παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού  $V$  μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια  $eV$ . Όμως

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \Rightarrow v = \left( \frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Για την ορμή του ηλεκτρονίου ισχύει δεδομένης της προηγούμενης σχέσης:

$$p = m_0 v = m_0 \left( \frac{2eV}{m_0} \right)^{1/2} = (2eVm_0)^{1/2} \quad (3.4)$$

Τελικά, καθώς  $p = h\lambda$ , έχουμε:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (3.5)$$

όπου  $m_0$  η μάζα αδρανείας των ηλεκτρονίων. Η σχέση αυτή ισχύει για ενέργειες μέχρι περίπου 100 kV αλλιώς θα πρέπει να ληφθούν υπόψη σχετικιστικές διορθώσεις.

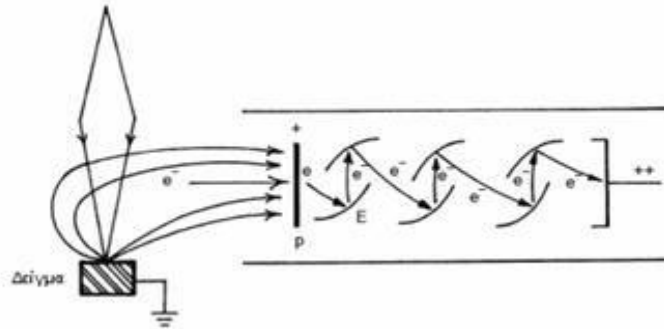
Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από

1. Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο).
2. Το σχήμα της διατομής της ακτίνας (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό).
3. Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο).

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα  $33,85 * 10^{-6} \text{ mbar}$ . Καθώς η εξερχόμενη από το νήμα δέσμη δεν είναι παράλληλη, ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων που καλούνται φακοί συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται και από τον ανιχνευτή και συγκεκριμένα από:

- Την ευαισθησία του (υψηλότερη τόσο το καλύτερο).
- Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα).

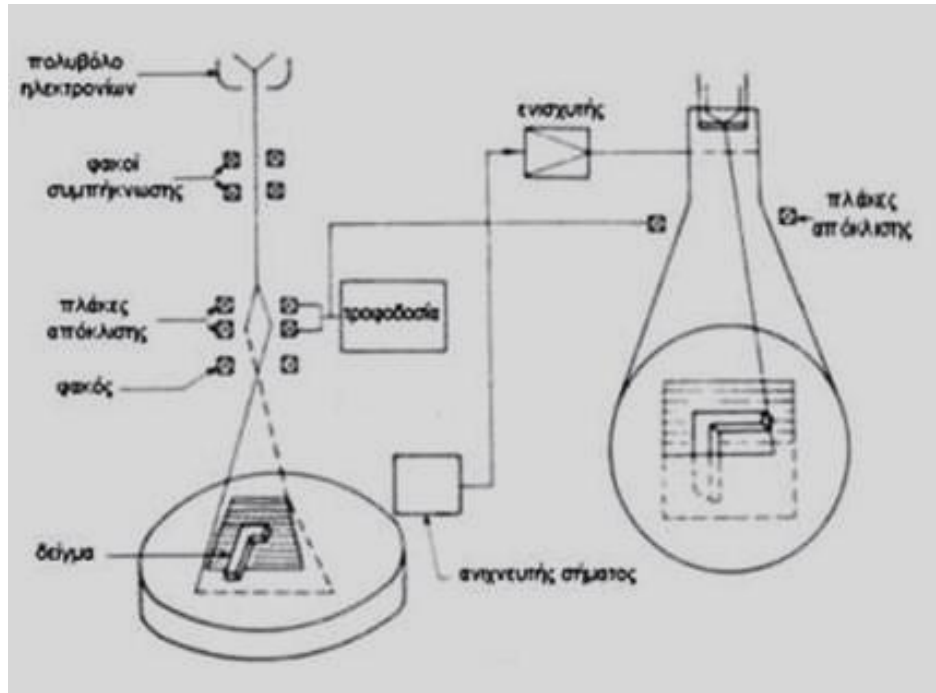
Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοση του σε καθοδικού σωλήνα όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορούμε να επιτύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως είδαμε καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια όπου παράγονται είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος.



Σχήμα 3.3 Συλλογή και ενίσχυση δευτερευόντων ηλεκτρονίων

Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις όπου παράγονται είναι τυχαίες πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα (η πλάκα p του Σχήματος 3.3) υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωση τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα E του Σχήματος 3.3 και παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm, φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος, ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή. Οι ακτίνες X τέλος, έχοντας ενέργειες χαρακτηριστικές των ατομικών ειδών, ανιχνεύονται δίνοντας πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Ένας τρόπος ανίχνευσης στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των παλμών όπου δημιουργούνται καθώς τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν σε επαφή p - n δημιουργώντας έτσι ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή [2] ονομάζεται φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (energy dispersive x - ray spectroscopy EDX). Η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 3.4 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

### 3.3 Νανοδιείσδυση

Οι νανομηχανικές ιδιότητες των υμενίων NiO προσδιορίστηκαν με τη τεχνική της νανοδιείσδυσης.

#### 3.3.α Νανοδιείσδυση (Nanoindentation) Επιφανειών & Λεπτών Υμενίων

Η νανοδιείσδυση είναι τεχνική προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων μικρο- και νανοδομών και επιφανειών και λειτουργεί κατ' αντιστοιχία με τη σκληρομέτρηση, δηλαδή το δείγμα φορτίζεται μέσω ενός εντυπωτή συγκεκριμένης γεωμετρίας και εξετάζεται το ίχνος που έχει αποτυπωθεί στην επιφάνεια του δείγματος.

Συγκεκριμένα στις μέρες μας έχει επιτευχθεί χρήση φορτίων nN και ανίχνευση βάθους διείσδυσης του εντυπωτή περίπου 0,1 nm, καθιστώντας τη νανοδιείσδυση κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένια και επικαλύψεις, και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm. Με τη χρήση διατάξεων νανοδιείσδυσης είναι δυνατός, μέσω των λαμβανόμενων καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης (φόρτισης-βάθους διείσδυσης), ο προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υλικών. Επίσης με τη χρήση αισθητήρα επαπτομενικής δύναμης διενεργούνται πειράματα εγχάραξης κατά μήκος της επιφάνειας των δοκιμίων με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των τριβολογικών τους ιδιοτήτων.

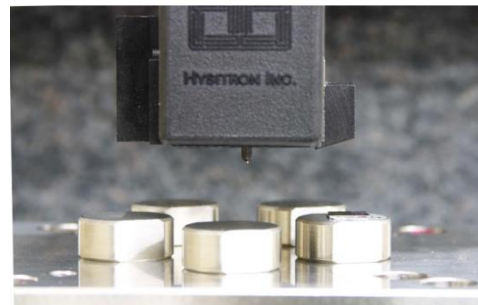
#### 3.3.β Πειραματική διάταξη νανοδιείσδυσης

Η διάταξη νανοδιείσδυσης της Hysitron (Σχήμα 3.5) είναι ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων νανοδιείσδυσης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας εντύπωσης (0.04 nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5  $\mu\text{m}$  και το εφαρμοζόμενο φορτίο (1 nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10 mN.



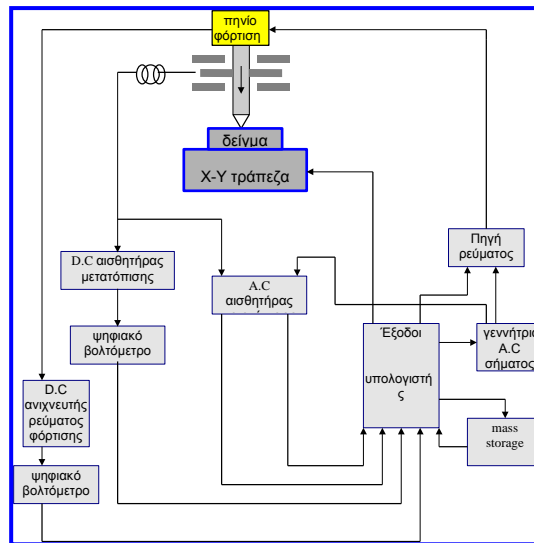
**Σχήμα 3.5** Σύστημα Νανοδιείσδυσης.

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Σχήμα 3.6) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή.



**Σχήμα 3.6** Η διάταξη και ο δειγματοφορέας της διάταξης.

Μετακινώντας το δειγματοφορέα φέρεται επάνω από το δείγμα η στήλη, στην οποία στηρίζεται η ακίδα εντύπωσης. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Probe Microscopy-SPM) (περιοχή σάρωσης 10-20  $\mu\text{m}$ , ρυθμός σάρωσης 1-2 Hz) και επιλέγονται οι θέσεις στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η νανοδιείσδυση. Οι επιμέρους μονάδες της διάταξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7.

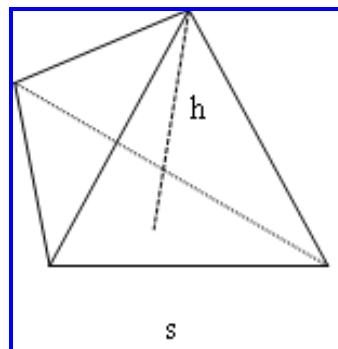


Σχήμα 3.7 Διάγραμμα του συστήματος νανοδιείσδυσης.

Η κίνηση της ακίδας ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. Όταν η ακίδα έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται σε αυτή φορτίο, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακολουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείσδυσης της ακίδας προσδιορίζεται από χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, η έξοδος του οποίου συνδέεται με DC αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος ψηφιοποιεί το DC σήμα μετατόπισης, και το οδηγεί σε ψηφιακό βολτόμετρο συνδεδεμένο με τον υπολογιστή.

Το φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα καταγράφεται από DC ανιχνευτή ρεύματος, ο οποίος «διαβάζει» το DC ρεύμα φόρτισης στο πηνίο. Το DC ρεύμα φόρτισης ψηφιοποιείται από ανιχνευτή συνδεδεμένο με ψηφιακό βολτόμετρο, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται σε είσοδο του υπολογιστή. Τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω, μετρήσεις και συνθήκες πειράματος, εισέρχονται στον υπολογιστή. Τα στοιχεία αυτά αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων [3].

Η ακίδα (Σχήμα 3.8) είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:



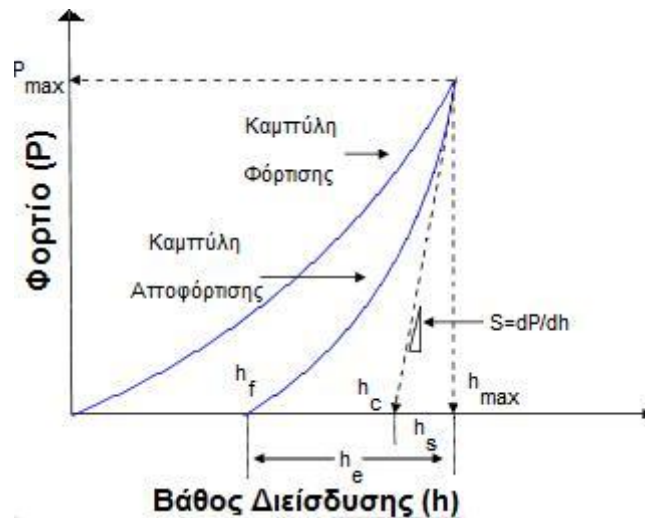
Σχήμα 3.8 Ακίδα εντύπωσης γεωμετρίας Berkovich.

- $S/h = 7.5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια  $A$ :  $A=f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα:  $65,3^\circ$
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία:  $70,32^\circ$
- Ακτίνα Επαφής: 100 nm

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι είναι δυνατή η τοποθέτηση ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη του Berkovich, όπως Vickers, cube corner κ.α., ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού.

### 3.3.γ Βασικές αρχές

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοδιείσδυσης λαμβάνονται καμπύλες (Σχήμα 3.9) εφαρμοζόμενου φορτίου ( $P$ ) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης ( $h$ ) της ακίδας εντύπωσης στο δείγμα (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης). Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζονται η ακαμψία ( $S$ ) των δειγμάτων και στη συνέχεια οι μηχανικές τους ιδιότητες.



Σχήμα 3.9 Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης.

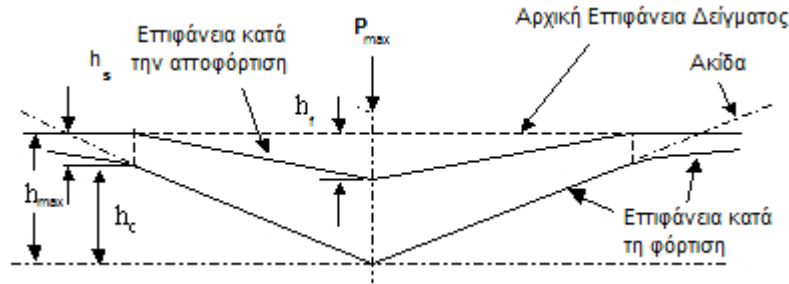
Στις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

- $h_{max}$  : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας εντύπωσης
- $P_{max}$  : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- $h_f$  : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- $h_c$  : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση
- $h_e$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- $h_s$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Το μέγεθος  $h_c$  δεν είναι μετρήσιμο αλλά είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της σκληρότητας του υλικού και μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα.

Στο Σχήμα 3.10 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία της νανοδιείσδυσης και φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής.





Σχήμα 3.10 Σχηματική απεικόνιση νανοδιείσδυσης, όπου φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής.

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων από τα δεδομένα φορτίου-βάθους διείσδυσης, ακολουθείται η μέθοδος των Oliver και Pharr [4]. Αρχικά, υπολογίζεται η ακαμψία ( $S$ ) από την κλίση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9, σύμφωνα με τη σχέση (3.6) [5]:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.6)$$

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ) όσο και η σκληρότητα ( $H$ ) των υλικών. Ακολουθεί ανάλυση πώς από την ακαμψία των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητά τους.

Το βάθος επαφής  $h_c$  υπολογίζεται από τη σχέση (3.7):

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3.7)$$

Η ελαστική μετατόπιση  $h_s$  του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα εντύπωσης, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon [6].

Έτσι έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi - 2}{\pi} (h_{max} - h_f) \\ 2\varepsilon &= \frac{\pi - 2}{\pi} \\ h_{max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.8)$$

όπου  $\varepsilon$  συντελεστής εξαρτώμενος από την γεωμετρία της ακίδας (για την ακίδα Berkovich  $\varepsilon=0,75$ ). Επομένως, από τη σχέση (3.8) είναι δυνατός ο υπολογισμός του βάθους επαφής,  $h_c$ , και συνεπώς, της επιφάνειας επαφής,  $A$ , μεταξύ ακίδας και δείγματος, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής  $A=f(h_c)$ .

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος δίνεται από τη σχέση (3.9) [7]:

$$S = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (3.9)$$

όπου  $S$  είναι η ακαμψία,  $A$  είναι η επιφάνεια επαφής και  $E_r$  το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας του συστήματος ακίδα-δείγμα. Η σχέση αυτή προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό.

Η σχέση (3.9) συνδέει την ακαμψία με το  $E_r$ . Η βασική υπόθεση πάνω στην οποία βασίζεται η εξαγωγή της σχέσης (3.9) είναι ότι κατά την έξοδο της ακίδας από το δείγμα, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα παραμένει σταθερή και, επομένως, η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να προσεγγισθεί με την ανάλυση του Sneddon για διεισδύσεις σε ελαστικό δείγμα από κυλινδρική ακίδα.

Η ανάλυση του Sneddon οδηγεί στην εξαγωγή μιας απλής σχέσης (σχέση 3.10) ανάμεσα στη φόρτιση  $P$  και το βάθος διείσδυσης  $h$ :

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot h \quad (3.10)$$

όπου  $\alpha$  : ακτίνα της κυλινδρικής ακίδας

$\mu$  : το μέτρο διάτμησης

$\nu$  : ο λόγος Poisson

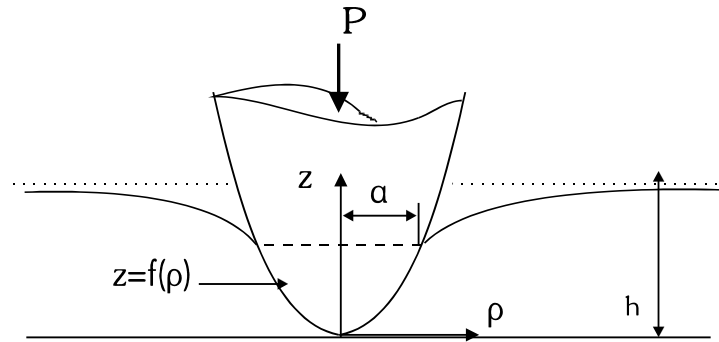
Δεδομένου ότι η επιφάνεια επαφής είναι  $\pi \alpha^2$  και ότι το μέτρο διάτμησης συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας μέσω της σχέσης:

$$E = 2 \mu (1 + \nu) \quad (3.11)$$

διαφορίζοντας τη φόρτιση  $P$  ως προς το βάθος διείσδυσης  $h$ , προκύπτει η σχέση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (3.12)$$

Το επόμενο βήμα είναι να αποδειχθεί ότι η σχέση (3.12), που προέκυψε θεωρώντας ένα κυλινδρική ακίδα, ισχύει γενικότερα για ακίδες με αξονική συμμετρία. Η απόδειξη έγινε από τους G.M. Pharr, W.C. Oliver και F.R. Brotzen [8] και προκύπτει άμεσα από την ανάλυση των διεισδύσεων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile” (Sneddon). Η γεωμετρία της διαδικασίας σκληρομέτρησης για την παραπάνω απόδειξη δίνεται στο Σχήμα 3.11.



**Σχήμα 3.11** Ανάλυση των διεισδύσεων σε “linear elastic half spaces by rigid punches f arbitrary profile”.

Η ακίδα περιγράφεται με μια αυθαίρετη συνάρτηση  $z=f(\rho)$  που περιστρέφεται γύρω από τον άξονα  $z$  για την παραγωγή του στερεού. Η συνάρτηση επιλέγεται έτσι ώστε  $f(0)=0$  και με μόνο περιορισμό η συνάρτηση να είναι ομαλή.

Με την εφαρμογή μιας φόρτισης  $P$  στην ακίδα, αυτή μετατοπίζεται ελαστικά στο δείγμα κατά  $h$ , ενώ η επιφάνεια επαφής στην επιφάνεια του δείγματος είναι ένας κύκλος ακτίνας  $a$ . Ορίζεται μια αδιάστατη μεταβλητή,  $x = \frac{\rho}{a}$ , ώστε στην περιοχή επαφής

$0 < x < 1$  η μορφή της ακίδας περιγράφεται από τη συνάρτηση  $z=f(x)$ . Βάσει των μετασχηματισμών Hankel, ο Sneddon εξήγαγε εκφράσεις για τα μεγέθη  $P$  και  $h$  σε όρους ακεραίων της συνάρτησης μορφής της ακίδας.

Η μετατόπιση δίνεται από την εξίσωση:

$$h = \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (3.13)$$

και η φόρτιση από την εξίσωση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (3.14)$$

όπου  $f'(x)$  είναι η παράγωγος του  $f(x)$  ως προς  $x$ . Για να αποδειχθεί ότι η ακαμψία είναι ανεξάρτητη του γεωμετρικού σχήματος της ακίδας η εξίσωση (3.14) γράφεται:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \left[ \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} - \int_{x=0}^{x=1} \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \right] \quad (3.15)$$

Δεδομένου ότι ο πρώτος όρος στην παρένθεση είναι η μετατόπιση  $h$  η εξίσωση (3.15) μπορεί να γραφεί (με διαφοράριση ως προς  $\alpha$ ):

$$\frac{dP}{da} = \frac{4 \cdot \alpha \cdot \mu}{1 - \nu} \cdot \frac{dh}{d\alpha} + \frac{P}{\alpha} - \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot \frac{d}{d\alpha} \int \sqrt{1 - x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{dP/d\alpha}{dh/d\alpha} = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \quad (3.16)$$

Θέτοντας  $A = \pi a^2$  και  $\mu = \frac{E}{2(1 - \nu)}$  στην εξίσωση (3.16), προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (3.17)$$

Βάσει του τρόπου απόδειξης της εξίσωσης (3.17), αυτή ισχύει για ακίδες εντύπωσης των οποίων το σχήμα μπορεί να ταυτιστεί με το σχήμα ενός στερεού εκ περιστροφής. Το τελευταίο βήμα, λοιπόν, είναι η απόδειξη της δυνατότητας χρησιμοποίησης της εξίσωσης (3.14) σε ακίδες εντύπωσης διαφορετικής γεωμετρίας. Ο King έχει αποδείξει τη σχέση (3.17):

$$\frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot E_r$$

όπου  $\beta$  είναι μια σταθερά, η τιμή της οποίας είναι:

$\beta = 1.000$  για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.034$  για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta = 1.012$  για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας λαμβάνει υπόψιν του ότι η ελαστική παραμόρφωση που εμφανίζεται κατά τη νανοδιείσδυση, εμφανίζεται τόσο στο δοκίμιο με μέτρο ελαστικότητας  $E$  και λόγο Poisson  $\nu$ , όσο και στην ακίδα εντύπωσης με μέτρο ελαστικότητας  $E_i$  με λόγο Poisson  $\nu_i$  και δίνεται από τη σχέση (3.10):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.18)$$

Η σκληρότητα  $H$  ενός υλικού υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.19)$$

όπου  $P_{\max}$  είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στο δείγμα και  $A$  είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής. Η τιμή της σκληρότητας που δίνεται από τη σχέση (3.19) βασίζεται στην προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής υπό την επίδραση του φορτίου  $P_{\max}$  και μπορεί να διαφέρει από τη συμβατική σκληρότητα, η οποία υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια του εναπομένοντος αποτυπώματος. Η διαφορά νανοσκληρότητας και συμβατικής σκληρότητας είναι σημαντική για υλικά που παρουσιάζουν αξιωσημείωτη ελαστική επαναφορά.

### 3.4 Χαρακτηρισμός αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων έγινε σε ειδικά για αυτό το σκοπό αναπτυγμένη διάταξη του εργαστηρίου Εφαρμογών Laser του Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

#### 3.4.α Αρχή λειτουργίας

Ο χαρακτηρισμός ενός αισθητήρα αερίων δεν έχει ακόμα τυποποιηθεί διεθνώς με αποτέλεσμα κάθε εργαστήριο να αναπτύσσει και το δικό του σύστημα. Η κεντρική ιδέα είναι να εκτεθεί ο αισθητήρας στο προς ανίχνευση αέριο και να διαπιστωθεί κάποια μεταβολή στην αγωγιμότητα του. Συνεπώς κάθε προσέγγιση μπορεί να εστιάσει σε συγκεκριμένες παραμέτρους θερμοκρασίας, σύστασης αέριου μίγματος, εφαρμοζόμενης τάσης κλπ.

Στη παρούσα εργασία, η διάταξη χρησιμοποιήθηκε για να καταγράψει τη μεταβολή του ρεύματος που διαπερνούσε τα δείγματα του NiO σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και εφαρμοζόμενης τάσης, για μεταβαλλόμενη σύσταση του αέριου μίγματος στο οποίο εκτιθόταν κάθε φορά το δείγμα.

#### 3.4.β Πειραματική διάταξη

Η διάταξη μελέτης δειγμάτων ως υλικά ανίχνευσης αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη:

1. Σύστημα κενού
2. Θερμαινόμενος δειματοφορέα
3. Σύστημα διαχείρισης αερίων
4. Θάλαμο προ-ανάμιξης
5. Ηλεκτρονικά όργανα

Το σύστημα κενού αποτελείται από ένα αλουμινένιο θάλαμο κενού χωρητικότητας 3lt και διαθέτει τέσσερις εξόδους. Εντός του θαλάμου τοποθετείται το προς μελέτη δείγμα τοποθετημένο οριζόντια, στον κατάλληλο θερμαινόμενο δειματοφορέα.

Στη μια έξοδό του είναι συνδεδεμένος ένας μεταλλικός σύνδεσμος σχήματος σταυρού, που συνδέει το θάλαμο με ένα μανόμετρο, την αντλία αντεπιστροφής και την αντλία κενού. Άλλη έξοδος έχει διαμορφωθεί ώστε καλώδια από το εσωτερικό του θαλάμου να περνούν στο εξωτερικό του προς τα ηλεκτρονικά όργανα. Ο θάλαμος σφραγίζεται με ένα κομμάτι plexiglass και ελαστική φλάντζα (O-ring).

Ο θάλαμος είναι επίσης συνδεδεμένος με το σύστημα διαχείρισης αερίων. Η εισαγωγή των αερίων γίνεται μέσω ροομέτρων (mass flow controllers).

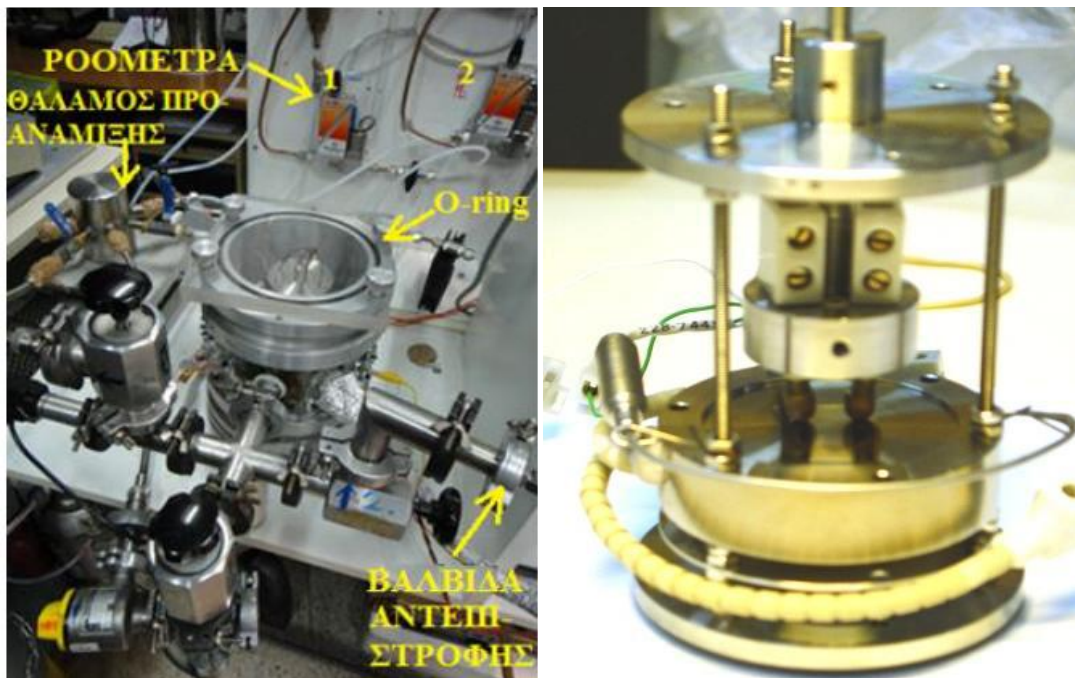
Το ένα ροόμετρο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής του αζώτου στο θάλαμο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ενώ το δεύτερο για τον έλεγχο της ροής του μίγματος αζώτου-υδρογόνου από το θάλαμο προ-ανάμιξης.

Η προετοιμασία του αέριου μίγματος γίνεται σε ένα θάλαμο προ-ανάμιξης, φτιαγμένο από χάλυβα, χωρητικότητας 0,4 lt ο οποίος μπορεί να τροφοδοτηθεί από αέρια ξεχωριστά από το σύστημα κενού. Ο θάλαμος αυτός είναι συνδεδεμένος (μέσω μίας βαλβίδας) με το σταυρωτό σύνδεσμο οπότε και είναι δυνατή η παρασκευή κενού και η παρακολούθηση της πίεσης ανεξάρτητα με το υπόλοιπο σύστημα.

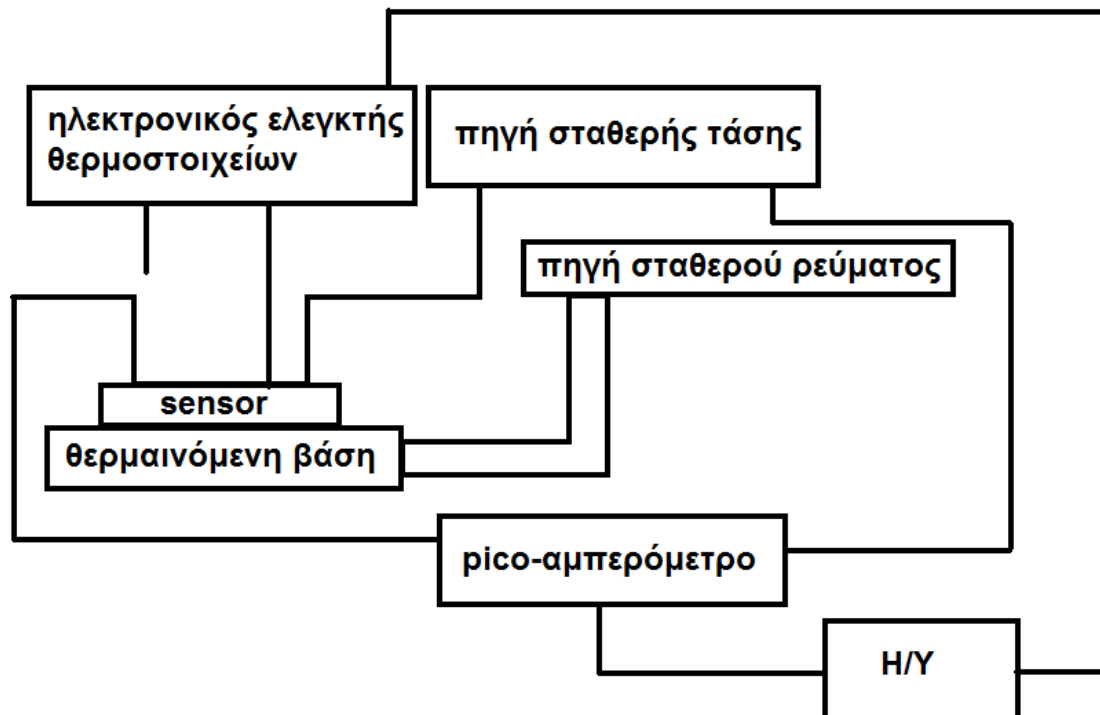
Συμαντικό κομμάτι της διάταξης είναι και ο δειματοφορέας ο οποίος φέρει δύο κάθετα ηλεκτρόδια τα οποία εξυπηρετούν και στο να στερεώνεται το δείγμα στη θέση του. Στο σύστημα υπάρχει και μία θερμαντική αντίσταση για την παροχή θερμοκρασίας καθώς και δύο θερμοστοιχεία – ένα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος του δείγματος χώρου, και ένα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

Τα ηλεκτρονικά όργανα που χρησιμοποιούνται στη διάταξη ανίχνευσης είναι τα ακόλουθα:

1. Μια πηγή σταθερού ρεύματος για την παροχή ρεύματος στο θερμαντικό μέσο του αισθητήρα.
2. Ένα αμπερόμετρο για την ακριβή μέτρηση του ρεύματος της πηγής.
3. Μια πηγή σταθερής τάσης και ένα βολτόμετρο ακριβείας για τη μέτρηση της αντίστοιχης τάσης του αισθητήρα.
4. Ένα pico-αμπερόμετρο για τη μέτρηση του ρεύματος δια μέσου του αισθητήρα.
5. Ένα ηλεκτρονικό ελεγκτή θερμοστοιχείων για την εποπτεία της θερμοκρασίας
6. Ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη καταγραφή της εξόδου του pico-αμπερομέτρου και του ελεγκτή θερμοστοιχείων καθώς και για τον έλεγχο των ροομέτρων.



**Σχήμα 3.12** αριστερά: το σύστημα κενού, ο θάλαμος προ-ανάμιξης και το σύστημα διαχείρισης αερίων, δεξιά: ο δειματοφορέας, διακρίνονται τα ηλεκτρόδια που συγκρατούν το δείγμα.



**Σχήμα3.13** Αναπαράσταση των συνδέσεων του δειγματοφορέα με τα ηλεκτρονικά συστήματα καταγραφής και μέτρησης.

Το αέριο μίγμα παρασκευάζεται στο θάλαμο προπαρασκευής αφού πρώτα έχουν δημιουργηθεί συνθήκες κενού. Προστίθενται διαδοχικά το προς ανίχνευση αέριο και το αδρανές αέριο διάλυσης με ταυτόχρονη καταγραφή της πίεσης μέσω του μανόμετρου στη σταυρωτή σύνδεση. Γνωρίζοντας τον όγκο του θαλάμου και των πιέσεων των αερίων μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του προς ανίχνευση αερίου σε μέρη στο εκατομμύριο (parts per million-ppm). Στη συνέχεια τροφοδοτείται συνεχώς αδρανές αέριο στο θάλαμο που βρίσκεται το δείγμα ώστε να δημιουργηθεί αέριο ρεύμα. Το μίγμα διοχετεύεται από το θάλαμο προπαρασκευής στο θάλαμο του αισθητήρα μέσω ενός ροόμετρου και συμπαρασυρόμενο από το ρεύμα αδρανούς αερίου. Η βαλβίδα αντεπιστροφής επιτρέπει στο θάλαμο του αισθητήρα να επικρατεί ατμοσφαιρική πίεση και τα ηλεκτρονικά όργανα αναλαμβάνουν να καταγράψουν τις μεταβολές του ρεύματος στον αισθητήρα.

### 3.5 Βιβλιογραφία

- [1] Οδηγός βασικών εργαστηριακών ασκήσεων υλικών Σχολή Χημικών Μηχανικών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Ι.Σιμιτζής 2009
- [2] Ηλεκτρονική μικροσκοπία και μικροανάλυση Δρ.Γ.Φούρλαρης Σημειώσεις Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης
- [3] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation MRS Bull. 1992, 17, 28.
- [4] Pharr, G. M.; Oliver, W. C; Brontzen, F. R. J. Mater. Res. 1992, 7, 613
- [5] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation MRS Bull. 1992, 17, 28. Tsui, T. Y.; Oliver, W. C.; Pharr G. M. J.Mater. Res. 1996, 11, 752
- [6]Sneddon, I.N. Int. J. Eng. Sci. 1968, 3, 47
- [7] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res. 1992, 7, 1564
- [8] Pharr, G. M.; Oliver, W. C; Brontzen, F. R. J. Mater. Res. 1992, 7, 613



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα NiO από δύο διαφορετικές ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από λεπτά υμένια οξειδίου του νικελίου (δείγματα 1A, 2A και 3A) ανεπτυγμένα με την τεχνική dc reactive magnetron sputtering στο σύστημα του εργαστηρίου του καθηγητή Ivan Hotovy (Technical University of Bratislava (STUBA), Faculty of Electrical Engineering and Information Technology (FEI)).

Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από λεπτά υμένια NiO ανεπτυγμένα με την τεχνική dc sputtering (δείγματα 1B και 2B) από την ομάδα του Δρ. Marek Guziewicz (Institute of Electron Technology, Warsaw).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων:

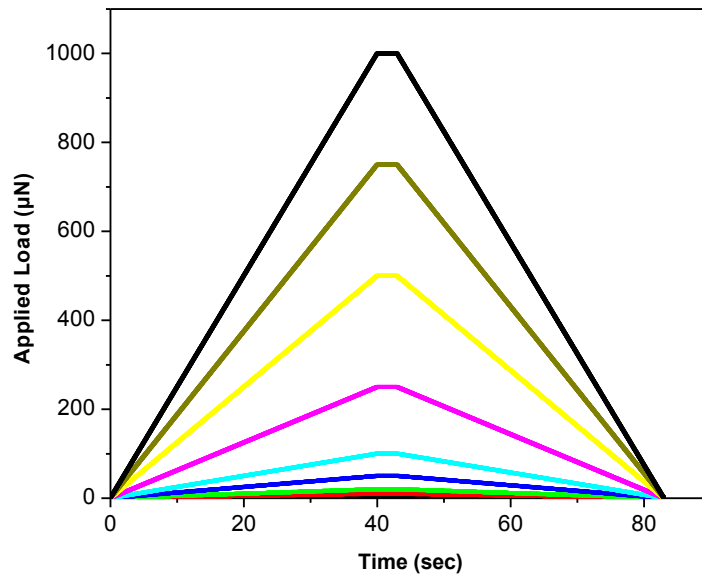
**Πίνακας 4.1** Τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Ομάδα	Υπόστρωμα	Δείγμα	Πάχος (nm)	Ανόπτηση
TU Bratislava	Si/SiO <sub>2</sub>	1A	10	-
		2A		400 °C
		3A		500 °C
University of Warsaw	Quartz	1B	290	-
		2B	85	-

Στα δείγματα της πρώτης ομάδας εναποτέθηκαν νανοσωματίδια χρυσού με την τεχνική PLD. Χρησιμοποιήθηκε laser Nd:YAG (3<sup>η</sup> αρμονική 355nm) με ενέργεια παλμού 23mJ/pulse και η εναπόθεση διήρκεσε ένα λεπτό.

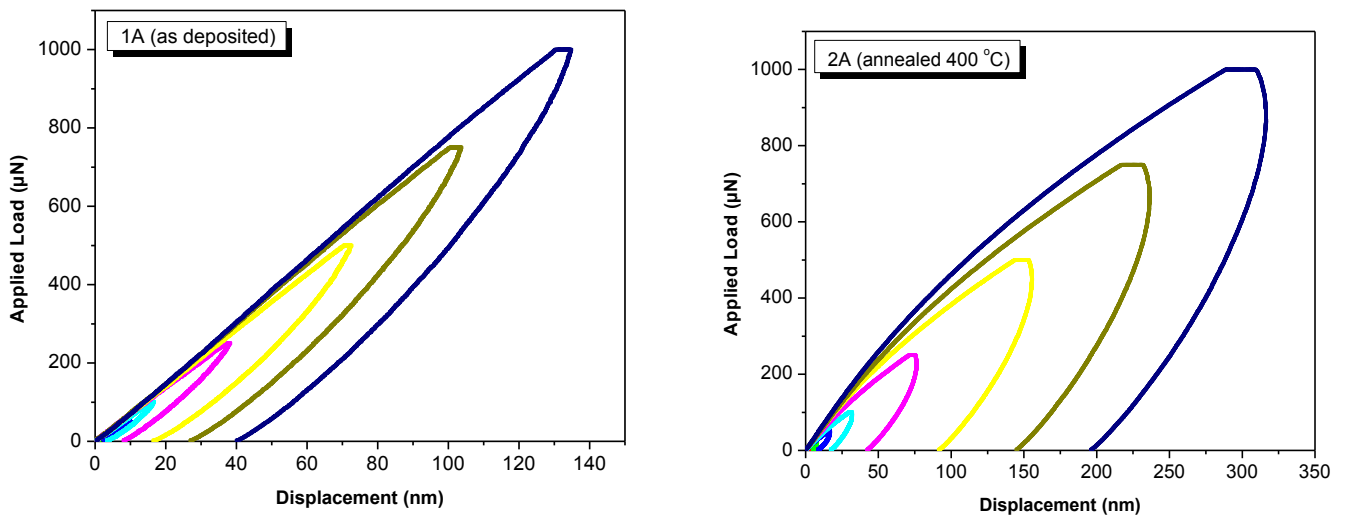
### 4.1 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης

Η σχέση που συνδέει το ρυθμό αλλαγής του εφαρμοζόμενου φορτίου συναρτήσει του χρόνου για τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 (τραπεζοειδής συνάρτηση φορτίου-χρόνου  $P=P(t)$ ).

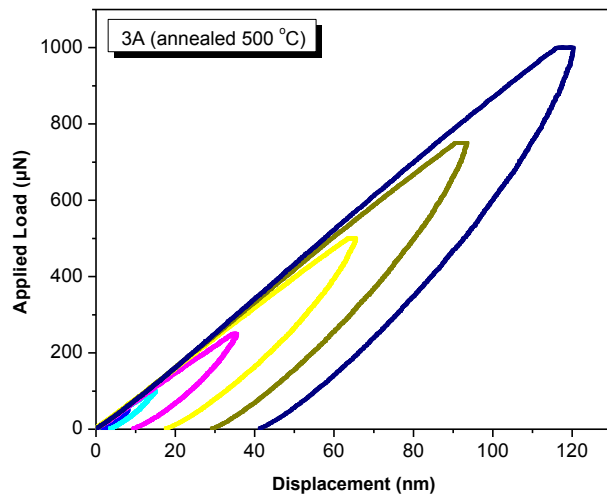


Σχήμα 4.1 Τραπεζοειδής συνάρτηση φορτίου-χρόνου.

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φορτίου-βάθους διείσδυσης (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) για τα δείγματα 1A, 2A και 3A. Εξετάζοντας το σχήμα τους, προσδιορίζεται ο τρόπος με τον οποίο παραμορφώνεται το υλικό.

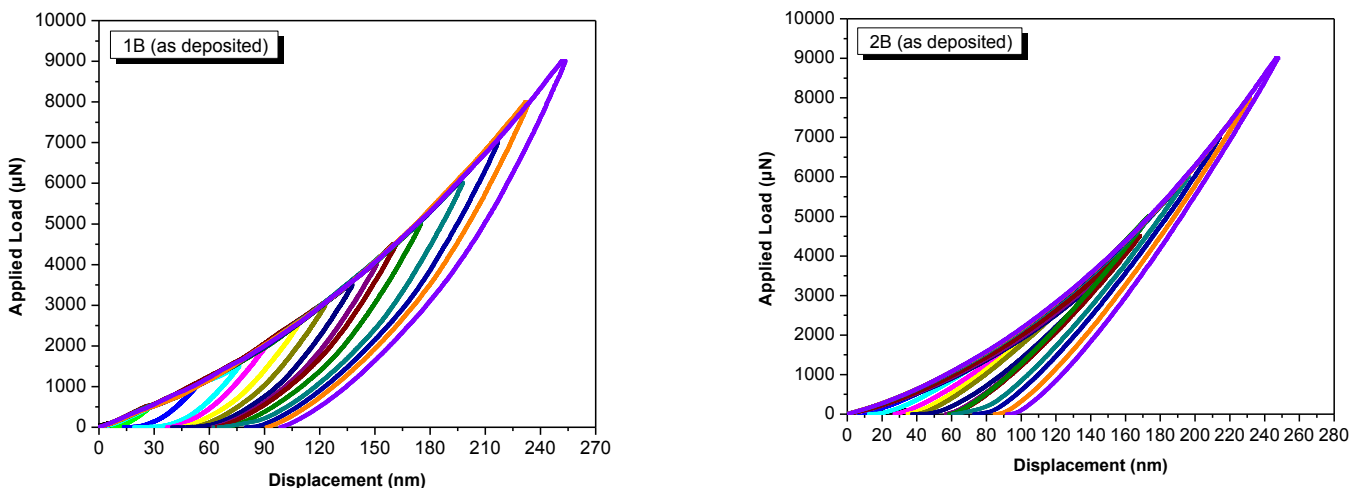


Σχήμα 4.2 Καμπύλες φόρτισης-βάθους διείσδυσης για διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία για τα δείγματα 1A, 2A και 3A.



**Σχήμα 4.2 (Συνέχεια)** Καμπύλες φόρτισης-βάθους διείσδυσης για διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία για τα δείγματα 1A, 2A και 3A.

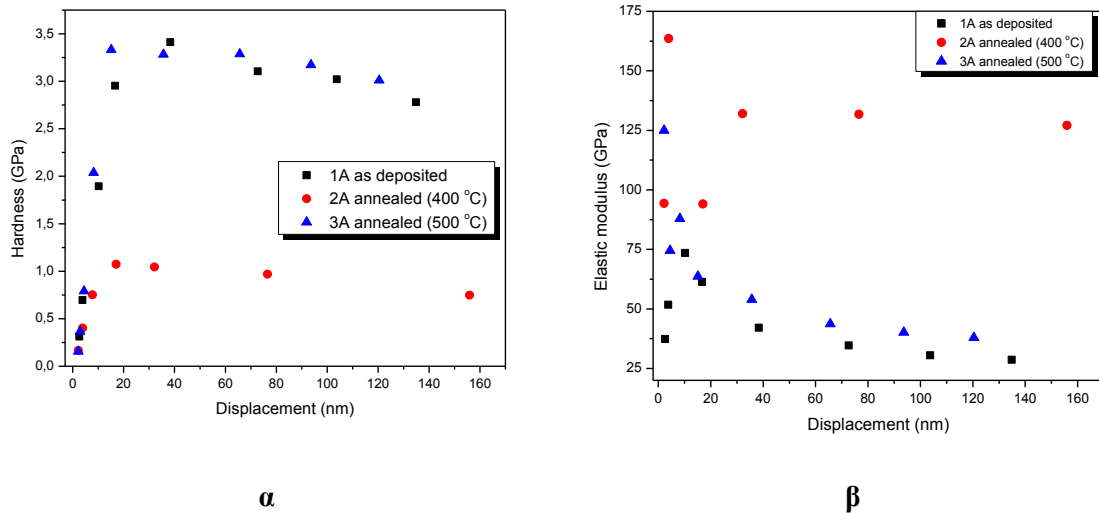
Το ανοπτημένο στους  $400^{\circ}\text{C}$  NiO παρουσιάζει ερπυσμό και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου αυτού. Το ανοπτημένο στους  $500^{\circ}\text{C}$  NiO παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο, δηλαδή απαιτούνται υψηλότερες τιμές φορτίου ώστε η ακίδα να μπει στο ίδιο βάθος σε σχέση με το μη ανοπτημένο NiO. Το μη ανοπτημένο NiO παρουσιάζει μεγαλύτερη πλαστικότητα από το ανοπτημένο στους  $500^{\circ}\text{C}$  NiO (μεγαλύτερο εμβαδό της καμπύλης φόρτισης-αποφόρτισης), δηλαδή μεγαλύτερη ενέργεια αποθηκεύεται στο υλικό μετά το τέλος της νανοδιείσδυσης. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φορτίου-βάθους διείσδυσης (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) για τα δείγματα 1B και 2B.



**Σχήμα 4.3** Καμπύλες φόρτισης-βάθους διείσδυσης για διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία για τα δείγματα 1B και 2B.

Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο από τα δείγματα της πρώτης ομάδας και το δείγμα 1B παρουσιάζει τη μεγαλύτερη πλαστικότητα.

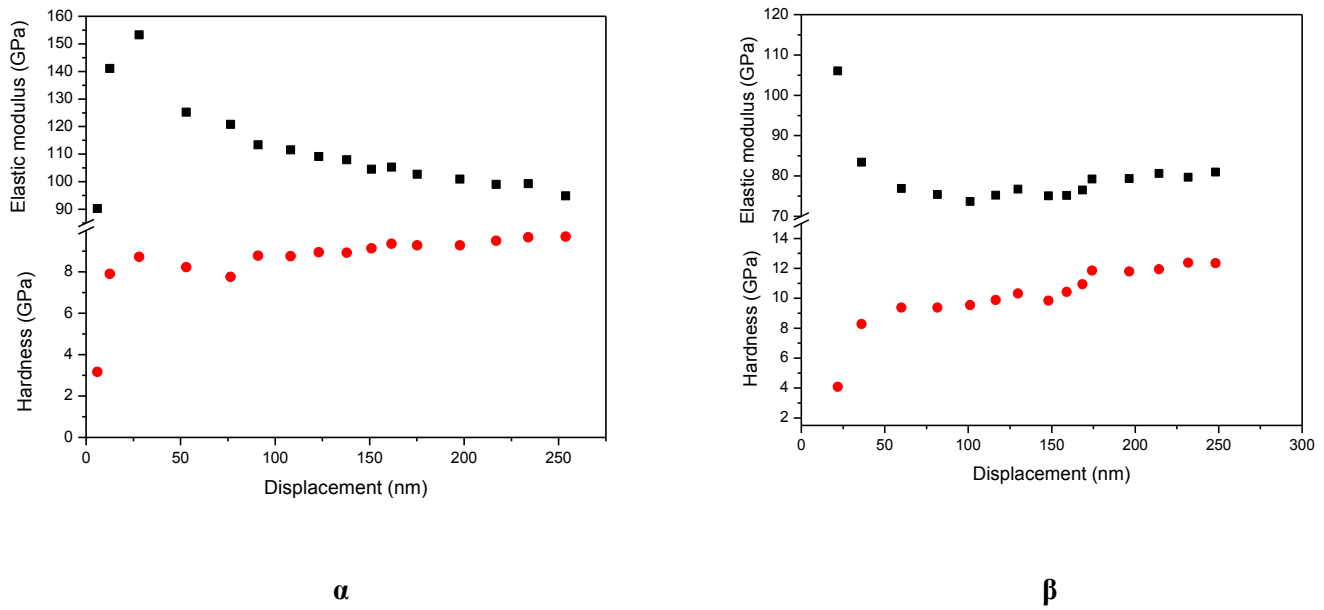
Στα Σχήματα 4.4.α και 4.4.β παρουσιάζονται οι νανομηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα,  $H$ , και μέτρο ελαστικότητας,  $E$ , αντίστοιχα) συναρτήσει του βάθους διείδυσης για τη πρώτη ομάδα δειγμάτων, η ανάλυση των οποίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των Oliver & Pharr [1].



**Σχήμα 4.4** Σκληρότητα (α) και Μέτρο ελαστικότητας (β) των δειγμάτων συναρτήσει του βάθους διείδυσης.

Το ανοπτημένο στους 400 °C NiO παρουσιάζει μειωμένες τιμές σκληρότητας και υψηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας, σε σχέση με το μη ανοπτημένο δείγμα και το ανοπτημένο στους 500 °C. Το μη ανοπτημένο NiO και το ανοπτημένο στους 500 °C παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας.

Το γεγονός ότι το ανοπτημένο στους 400 °C NiO παρουσιάζει μειωμένη σκληρότητα και αυξημένη πλαστικότητα (όπως παρουσιάστηκε παραπάνω) οφείλεται στην ανακρυστάλλωση (δημιουργία κρυσταλλιτών) που προκλήθηκε λόγω της ανόπτησης, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) που θα ακολουθήσει. Το νικέλιο είναι μέταλλο με μικρή μέση ενέργεια σφαλμάτων επιστοίβασης, συνεπώς οι διαταραχές δεν αναρριχώνται εύκολα και κατά συνέπεια οι μηχανικές του ιδιότητες δε μεταβάλλονται παρά μόνο κατά τη διάρκεια της ανακρυστάλλωσης [2]. Στα Σχήματα 4.5.α και 4.5.β παρουσιάζονται συνοπτικά οι νανομηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα,  $H$ , και μέτρο ελαστικότητας,  $E$ , αντίστοιχα) συναρτήσει του βάθους διείδυσης για τη δεύτερη ομάδα δειγμάτων.

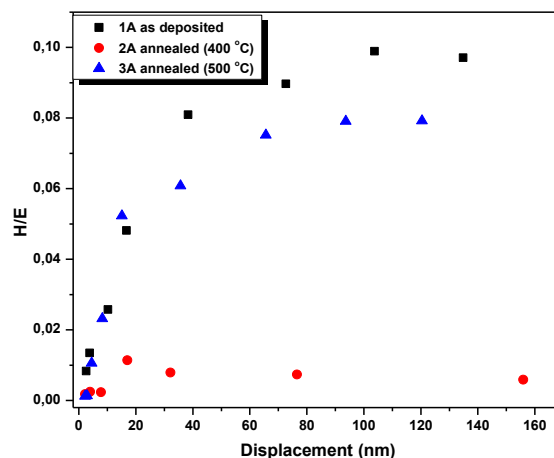


**Σχήμα 4.5** Σκληρότητα και Μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων 1B (α) και 2B (β) συναρτήσει του βάθους διείδυσης.

Τα δείγματα της δεύτερης ομάδας όπως προκύπτει από την ανάλυση παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και μεγαλύτερη σκληρότητα.

Ο λόγος σκληρότητα προς το μέτρο ελαστικότητας ( $H/E$ ) αποτελεί ένα παράγοντα με τον οποίο μπορούν να ταξινομηθούν τα υλικά ως προς τη φθορά που υφίστανται [3]. Στο Σχήμα 4.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο λόγος  $H/E^*$  για τα τρία δείγματα της πρώτης ομάδας συναρτήσει του βάθους διείδυσης της ακίδας. Το ανοπτημένο στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  NiO παρουσιάζει μειωμένες τιμές του λόγου  $H/E$ , για τους λόγους που εξηγήθηκαν παραπάνω.

Ο λόγος  $H/E^*$  είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην τριβολογία καθώς πολλαπλασιαζόμενος με ένα γεωμετρικό παράγοντα αποτελεί δείκτη πλαστικότητας για το υλικό, δηλαδή περιγράφει τις ιδιότητες παραμόρφωσης τραχιών επιφανειών [4].

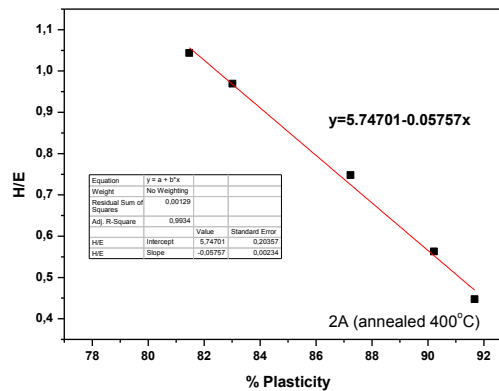


**Σχήμα 4.6**  $H/E$  συναρτήσει του βάθους διείδυσης της ακίδας για τα εξεταζόμενα δείγματα.

Το ολικό έργο που δημιουργείται από τον εντυπωτή ( $W_{tot}$ ), το οποίο προκαλεί ελαστοπλαστική παραμόρφωση σε μέγιστο βάθος διείδυσης, και το έργο που μεταφέρεται στο δείγμα από την ακίδα κατά την αποφόρτιση ( $W_u$ ) συνδέονται με το λόγο  $H/E^*$ , μέσω του παράγοντα  $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$ , δηλαδή του λόγου του αναντίστρεπτου έργου προς το ολικό έργο για μια πλήρη φόρτιση-αποφόρτιση [5]. (Εξίσωση 4.1):

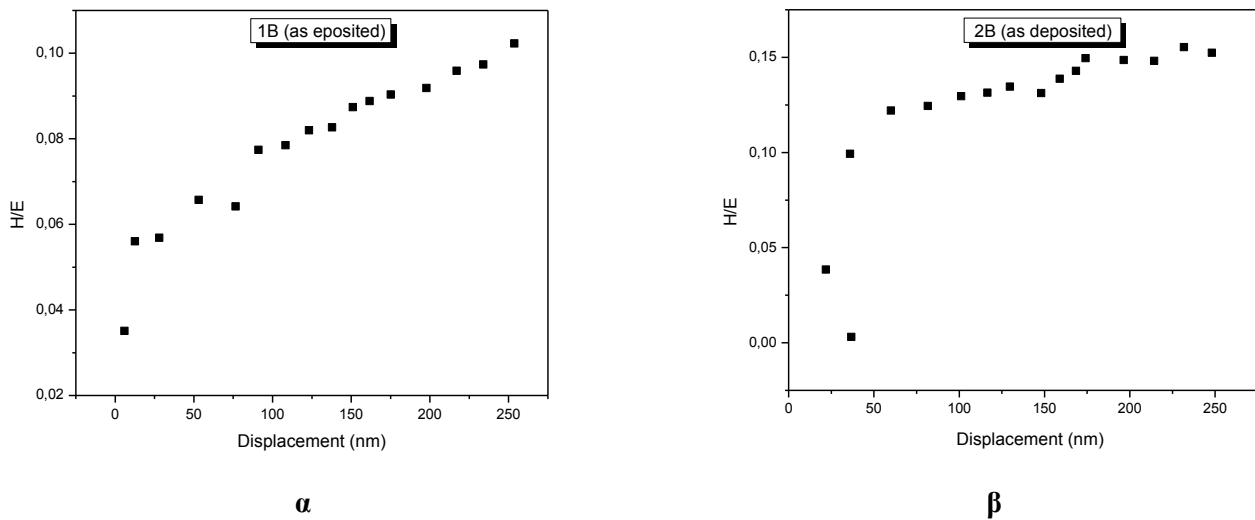
$$\frac{H}{E^*} = \Pi_{\theta} \frac{(W_{tot} - W_u)}{W_{tot}} \quad (4.1)$$

όπου  $E^*=E/(1-\nu^2)$ . Ο δείκτης,  $\theta$ , υποδηλώνει πιθανή εξάρτηση από τη γωνία του εντυπωτή. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται μια κατά προσέγγιση γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου  $H/E^*$  και του λόγου  $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$  για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα δείγματα. Συνεπώς, ο λόγος  $H/E^*$  μπορεί να ληφθεί από μέτρηση των  $W_u$  και  $W_{tot}$ , τα οποία μπορούν να υπολογιστούν από απλή μαθηματική ολοκλήρωση των καμπυλών φόρτισης και αποφόρτισης.



**Σχήμα 4.7** Γραμμική σχέση μεταξύ  $H/E^*$  και  $(W_{tot}-W_u)/W_{tot}$  για το δείγμα 3A.

Στο Σχήμα 4.8 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο λόγος  $H/E^*$  για τα δύο δείγματα της δεύτερης ομάδας συναρτήσει του βάθους διείδυσης της ακίδας.

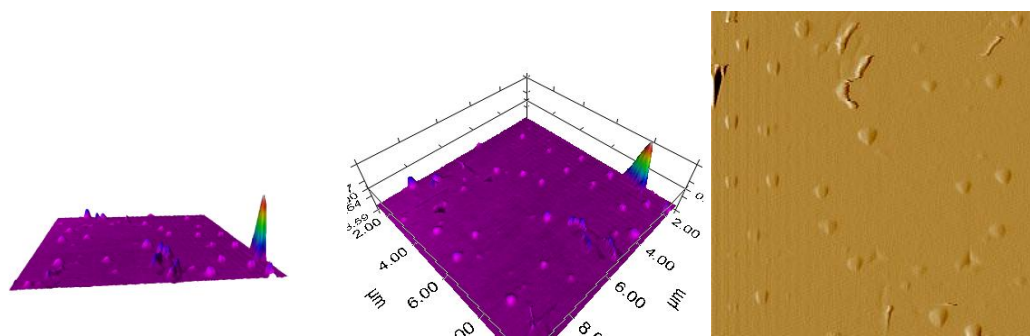


**Σχήμα 4.8** H/E συναρτήσεϊ του βάθους διείσδυσεϊ της ακίδας για τα εξεταζόμενα δείγματα 1B (α) και 2B (β).

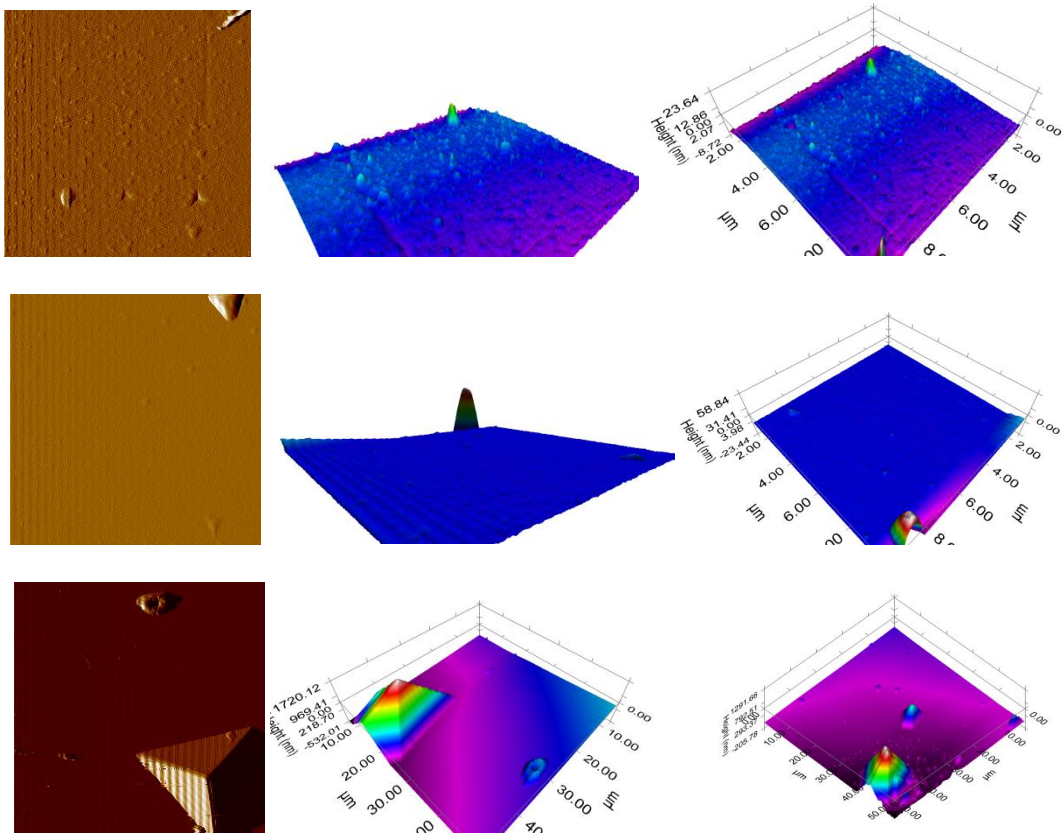
Ο λόγος H/E για τα δείγματα της δεύτερης ομάδας εκτείνεται από 0 έως 0.1 για το 1B και από 0 έως 0.15 για το 2B. Το δείγμα 2B παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά και παραμόρφωση από όλα τα δείγματα.

#### 4.2 Αποτελέσματα μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM)

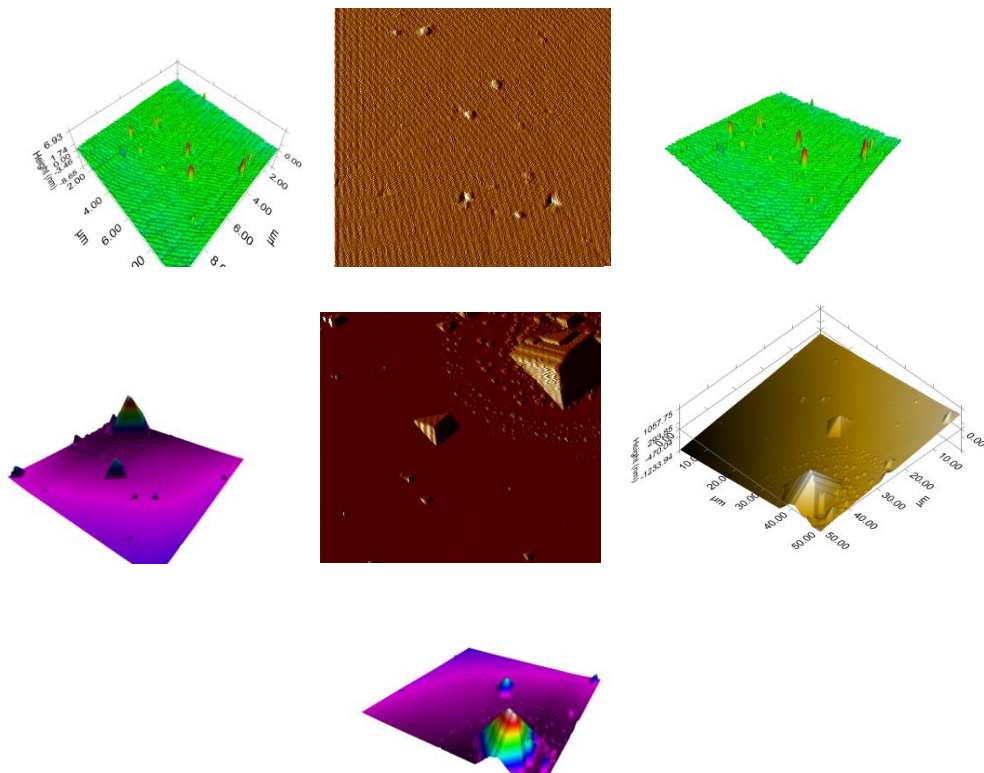
Ακολουθούν εικόνες μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα δείγματα, όπου φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας καθώς και αποτυπώματα της ακίδας.



**Εικόνα 4.1** Εικόνες μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) από το δείγμα 1A.

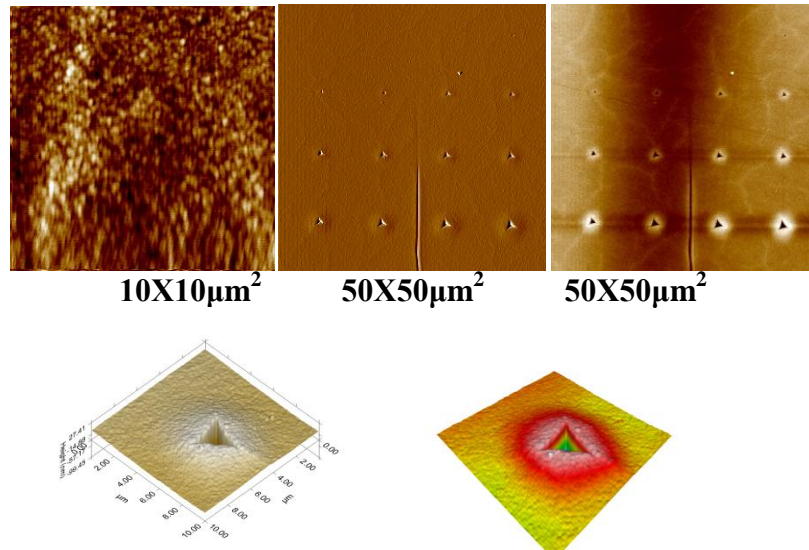


Εικόνα 4.2 Εικόνες μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) από το δείγμα 2Α.

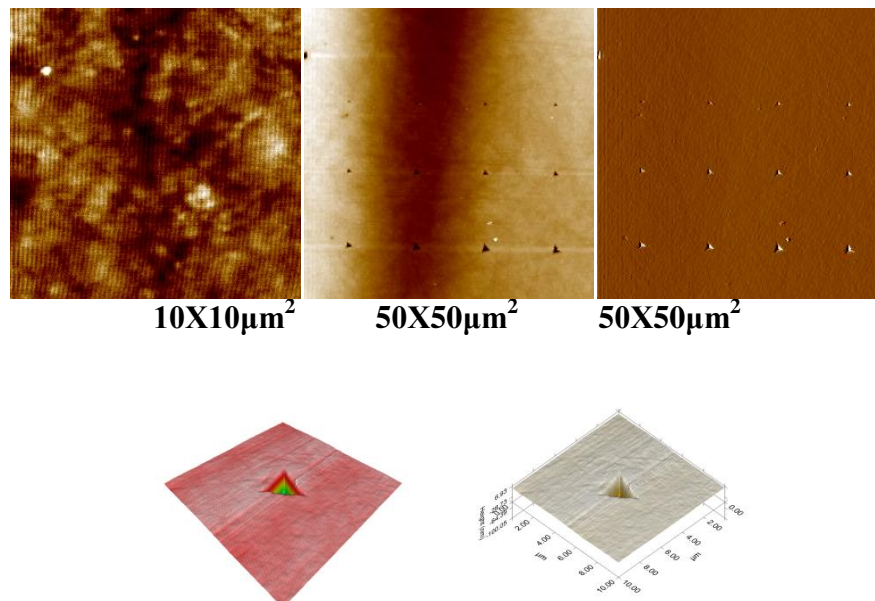


Εικόνα 4.3 Εικόνες μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) από το δείγμα 3Α.





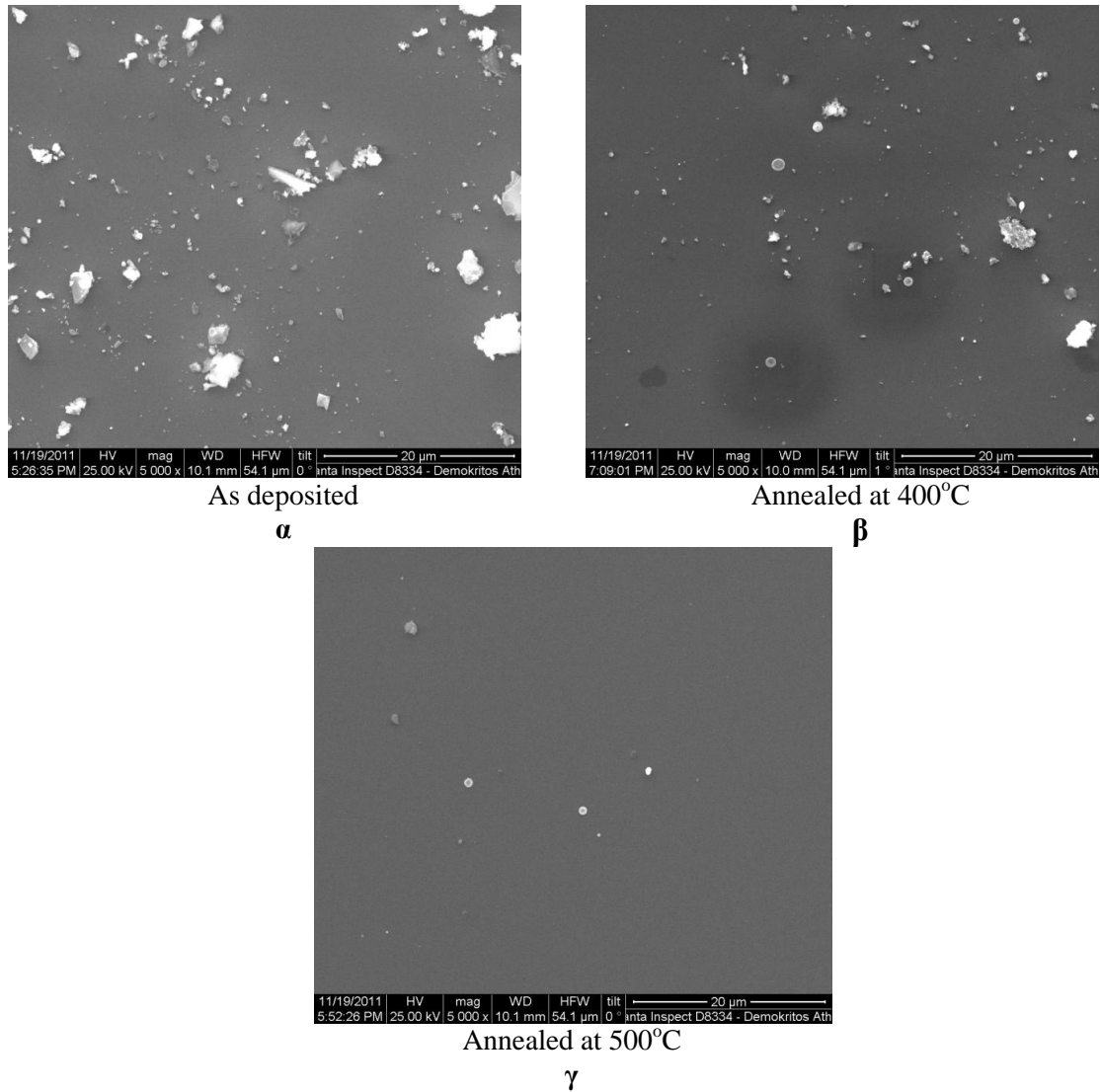
Εικόνα 4.4 Εικόνα μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) από το δείγμα 1B.



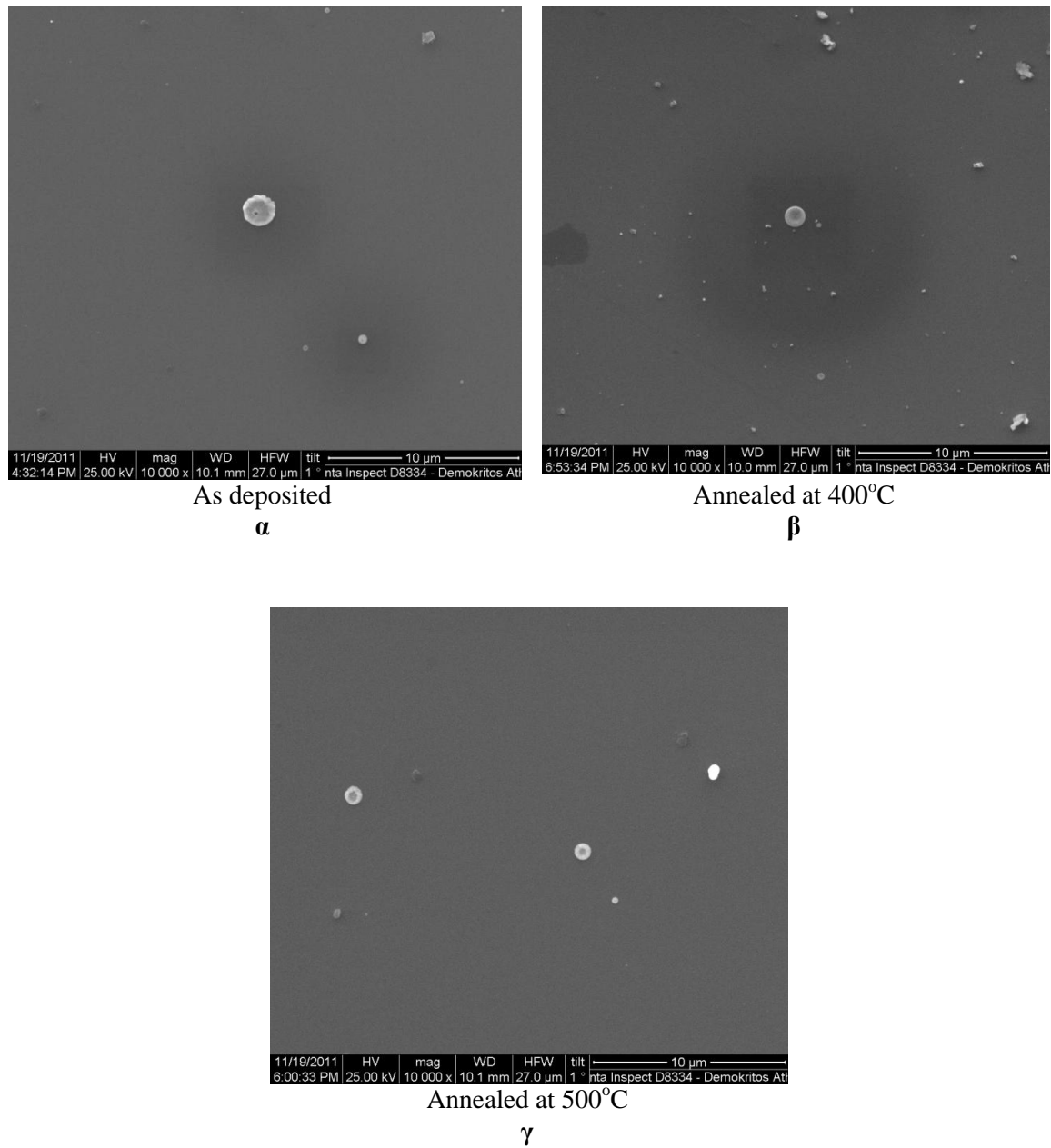
Εικόνα 4.4 Εικόνα μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας (SPM) από το δείγμα 2B.

### 4.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

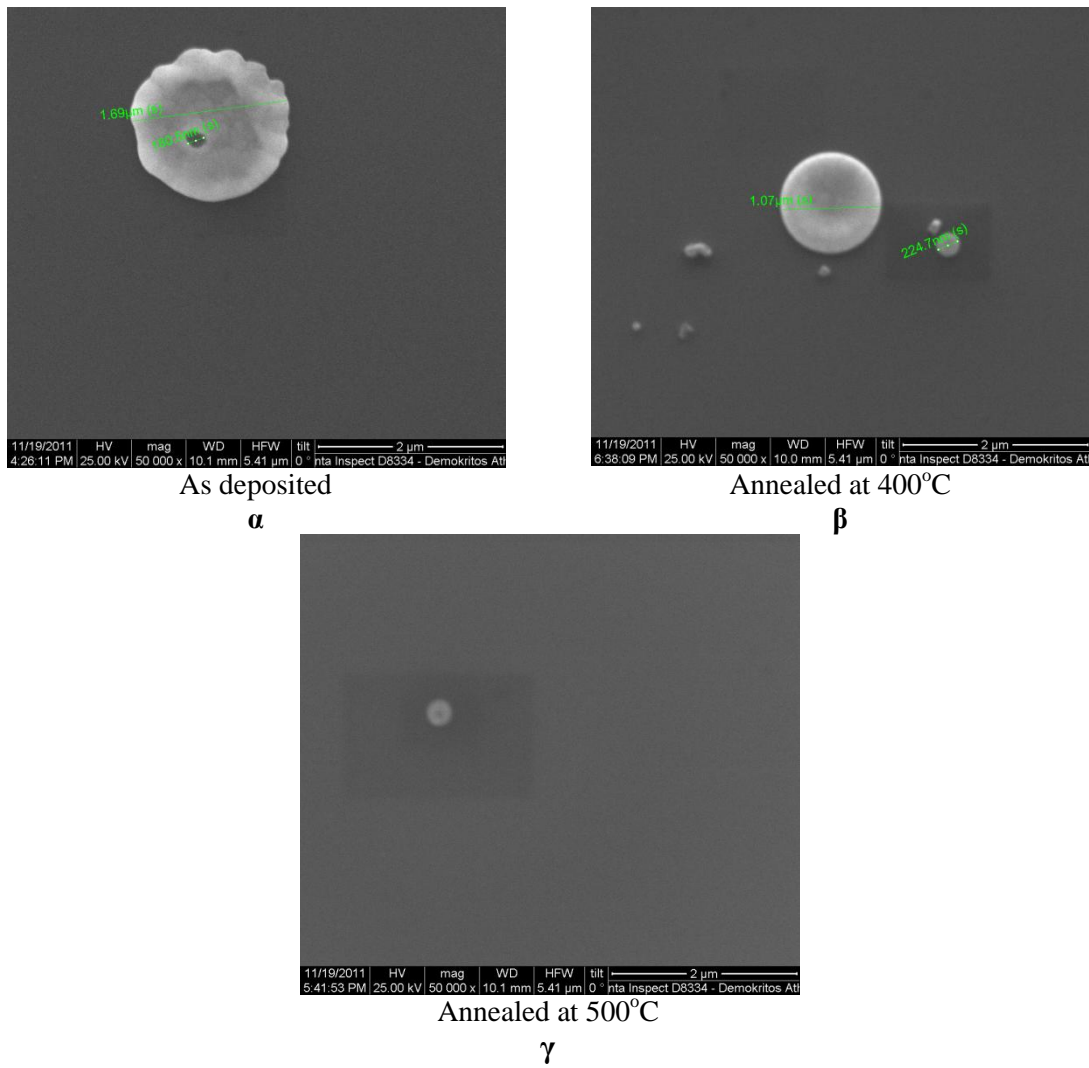
Τα δείγματα της πρώτης ομάδας μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (PHILIPS Quanta Inspect, FEI Company). Από τη μελέτη επιβεβαιώνεται η ανακρυστάλλωση του δείγματος που έχει υποστεί ανόπτηση στους 400 °C καθώς και η παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνεια των δειγμάτων.



**Εικόνα 4.5** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης από τα δείγματα 1A (α), 2A (β) και 3A (γ). Η μεγέθυνση είναι 5000.



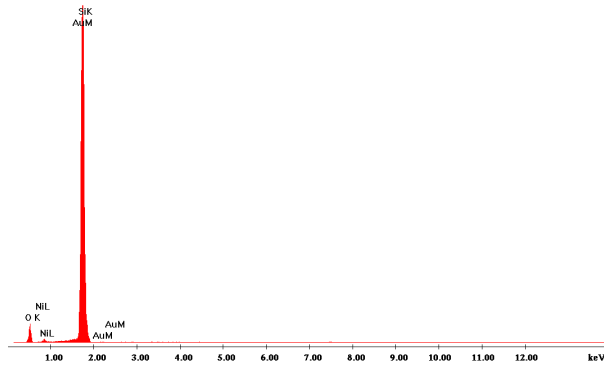
**Εικόνα 4.6** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης από τα δείγματα 1A (α), 2A (β) και 3A (γ). Η μεγέθυνση είναι 10000. Διακρίνονται τα νανοσωματίδια χρυσού.



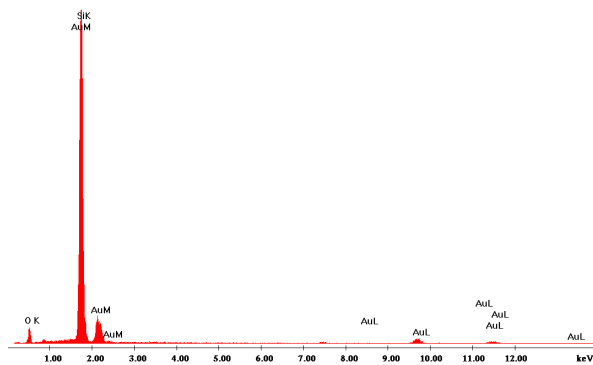
**Εικόνα 4.7** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης από τα δείγματα 1A (α), 2A (β) και 3A (γ). Η μεγέθυνση είναι 50000. Διακρίνονται τα νανοσωματίδια χρυσού.

4.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων –X (EDX)

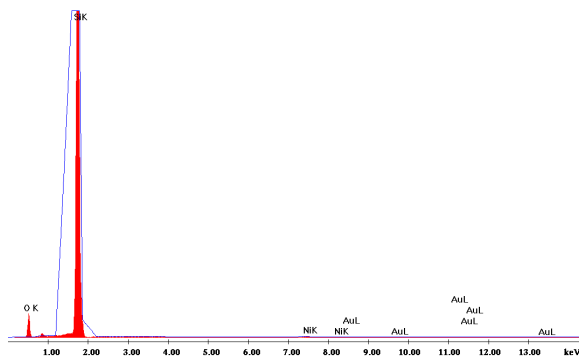
Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων της πρώτης ομάδας πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων –X (EDAX GENESIS, AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS). Στα δείγματα διαπιστώνεται η ύπαρξη των Ni, Au και O με εξαίρεση το δείγμα 3A που φαίνεται να μην έχει χρυσό, πιθανώς όμως επιλέχθηκε επιφάνεια που δεν είχε νανοσωματίδια Au.



Στοιχείο	%w/w	%at.
O	65.01	87.21
Ni	34.99	12.79
Σύνολο	100	100

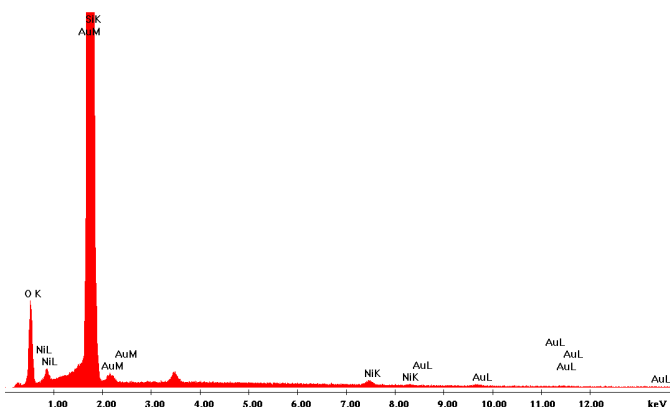


Στοιχείο	%w/w	%at.
O	35.32	87.05
Au	64.68	12.95
Σύνολο	100	100



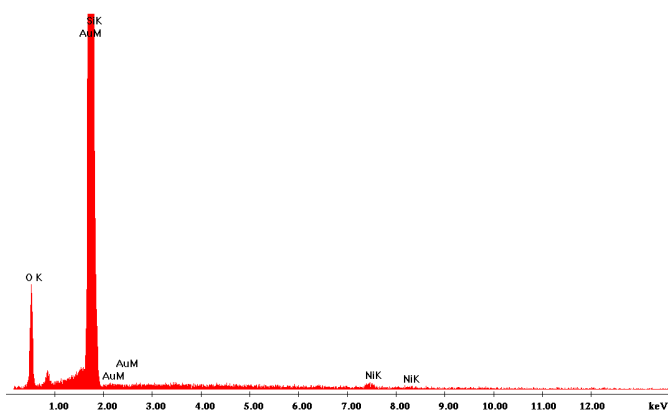
Στοιχείο	%w/w	%at.
O	92.11	97.72
Ni	7.89	2.28
Σύνολο	100	100

Σχήμα 4.9 Φάσματα EDX από το δείγμα 1A και η στοιχειακή ανάλυση.

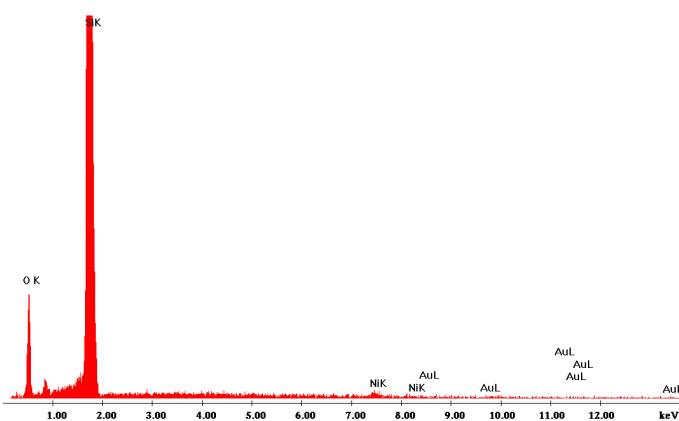


Στοιχείο	%w/w	%at.
O	76.83	96.49
Ni	4.78	1.64
Au	18.39	1.88
Σύνολο	100	100

Σχήμα 4.10 Φάσματα EDX από το δείγμα 2A και η στοιχειακή ανάλυση.



Στοιχείο	%w/w	%at.
O	92.68	97.89
Ni	7.32	2.11
Σύνολο	100	100

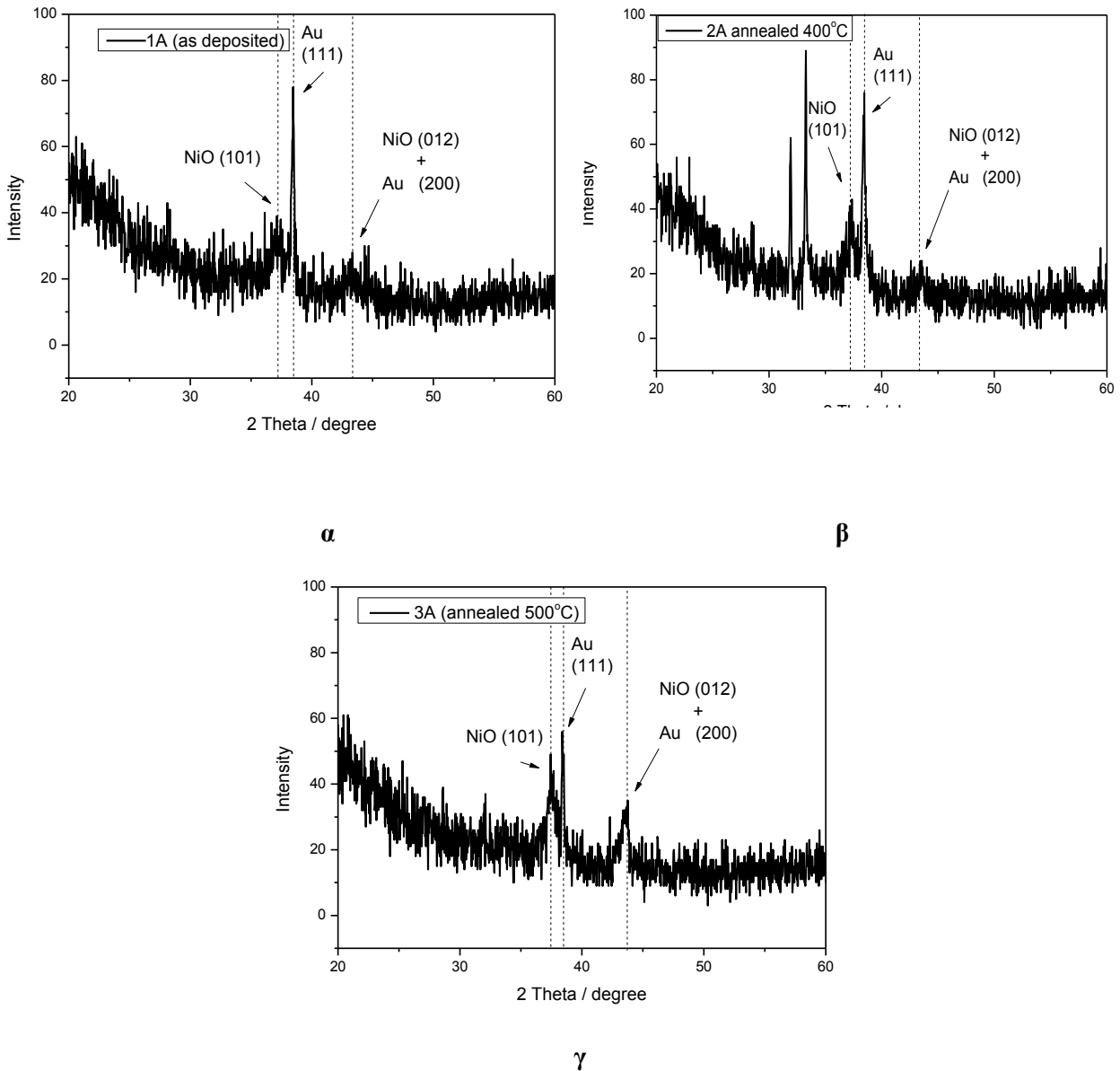


Στοιχείο	%w/w	%at.
O	91.00	97.38
Ni	9.00	2.62
Σύνολο	100	100

Σχήμα 4.11 Φάσματα EDX από το δείγμα 3A και η στοιχειακή ανάλυση.

4.5 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων –X (XRD)

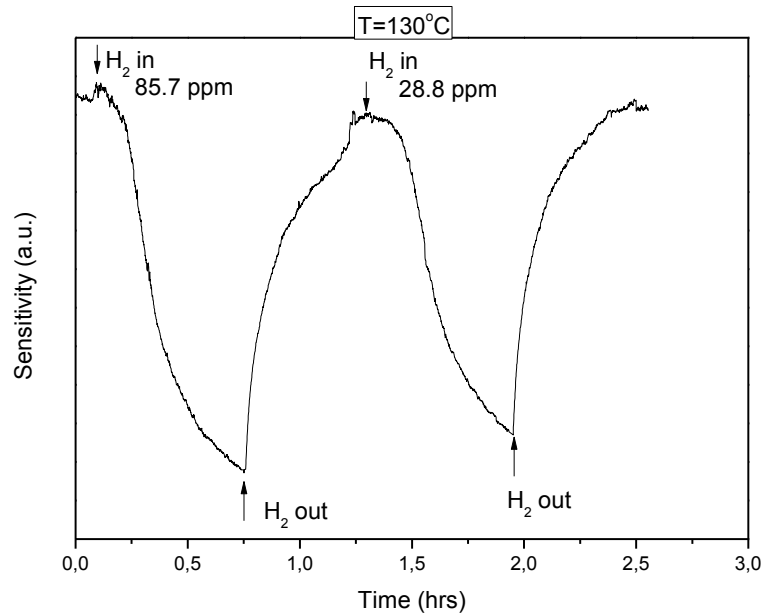
Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων της πρώτης ομάδας επιβεβαιώθηκε με τη τεχνική της περίθλασης ακτίνων X. Οι κορυφές στα περιθλασιογραφήματα έχουν μικρή ένταση και αντιστοιχούν με αυτές του NiO σε γωνίες  $37^\circ$  για το επίπεδο (101) και  $43^\circ$  για το επίπεδο (012) [6]. Στις ίδιες γωνίες αντιστοιχούν και τα επίπεδα (111) και (200) του Au. Η μικρή ένταση των κορυφών οφείλεται στο πολύ λεπτό πάχος των δειγμάτων.



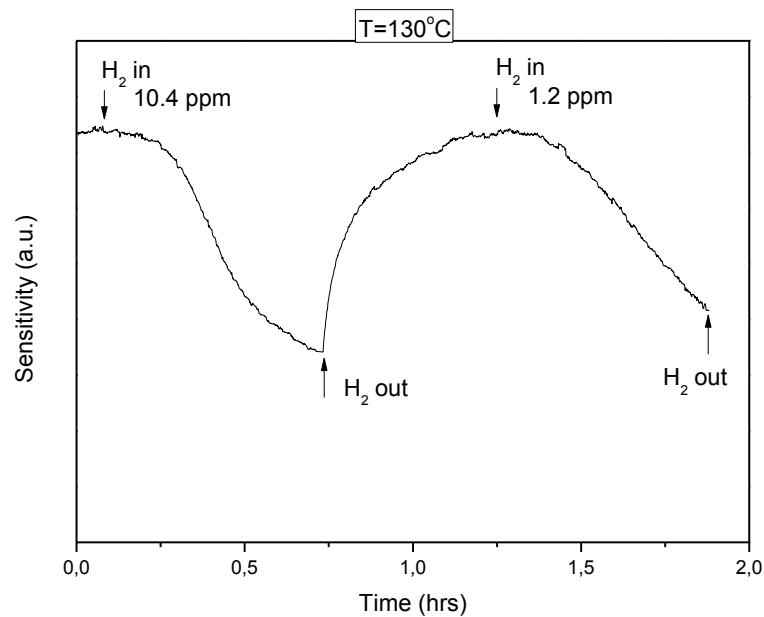
Σχήμα 4.12 Περιθλασιογραφήματα από τα δείγματα 1A ( $\alpha$ ), 2A ( $\beta$ ) και 3A ( $\gamma$ ).

#### 4.6 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των δειγμάτων ως αισθητήρες αερίων σε ελεγχόμενο περιβάλλον μίγματος υδρογόνου, για διάφορες συγκεντρώσεις, σε μέρη ανά εκατομμύριο,  $H_2$  (ppm  $H_2$ , parts per million) και θερμοκρασία δείγματος. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα 1A, 3A, 1B και 2B και προέκυψαν οι παρακάτω καμπύλες ευαισθησίας προς το χρόνο.

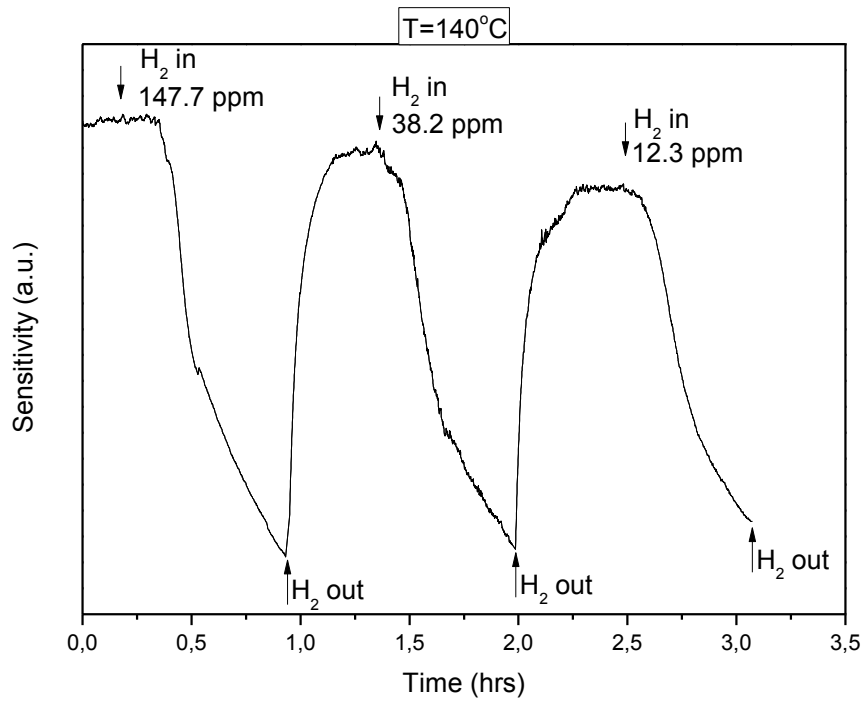


**Σχήμα 4.13** Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις  $H_2$  σε θερμοκρασία  $130^{\circ}C$  για το δείγμα 1A.

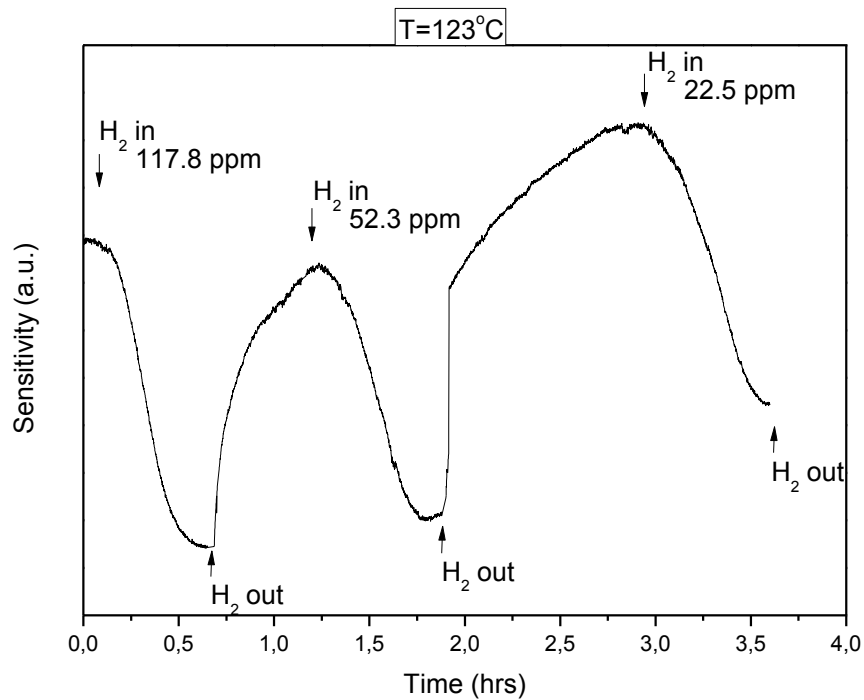


**Σχήμα 4.14** Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις  $H_2$  σε θερμοκρασία  $130^{\circ}C$  για το δείγμα 1A.

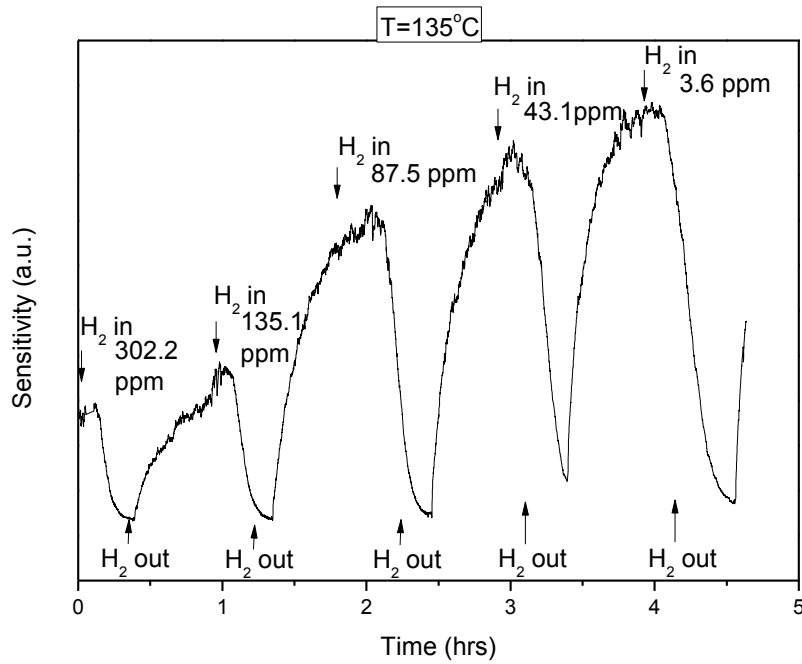




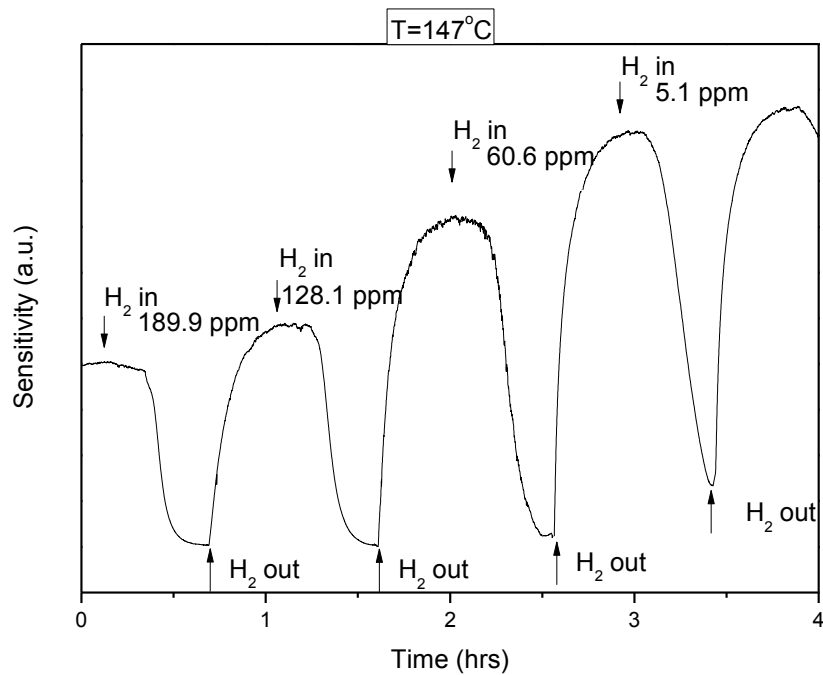
Σχήμα 4.15 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 140°C για το δείγμα 1Α.



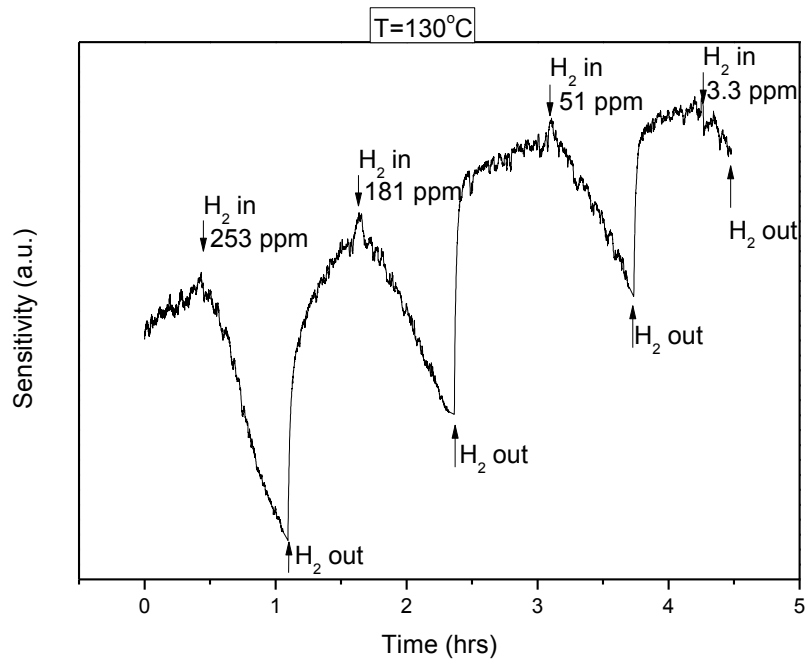
Σχήμα 4.16 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 123°C για το δείγμα 3Α.



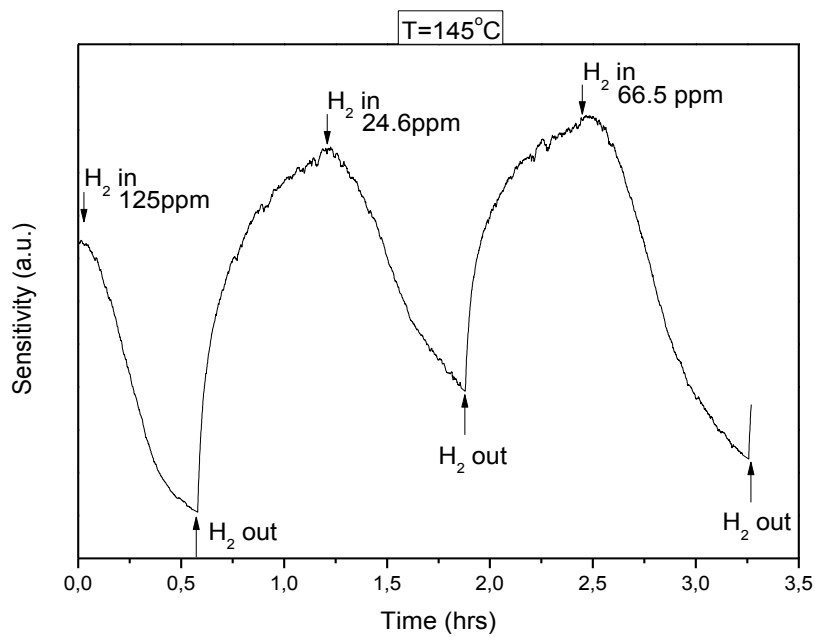
Σχήμα 4.17 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 135°C για το δείγμα 3Α.



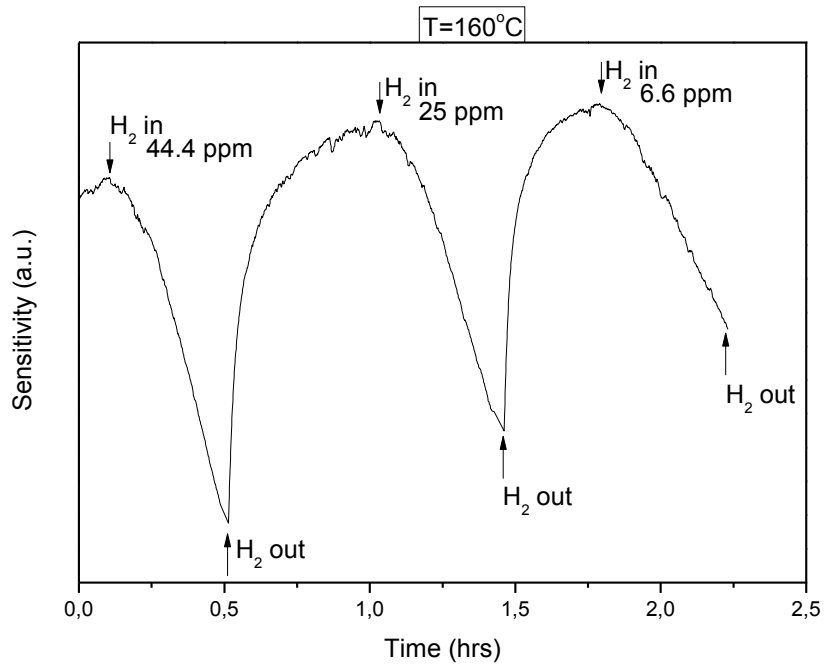
Σχήμα 4.18 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 147°C για το δείγμα 3Α.



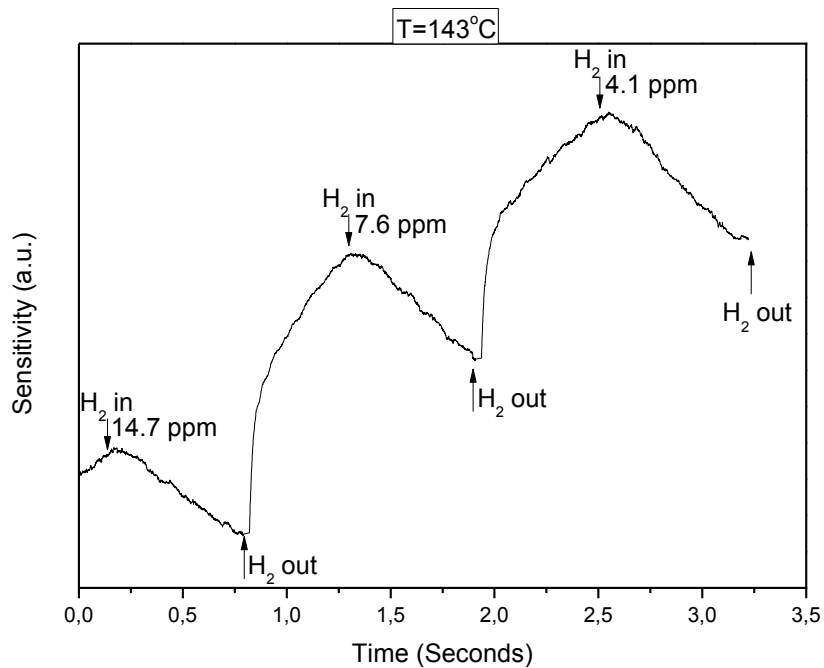
Σχήμα 4.19 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{H}_2$  σε θερμοκρασία  $130^{\circ}\text{C}$  για το δείγμα 1B.



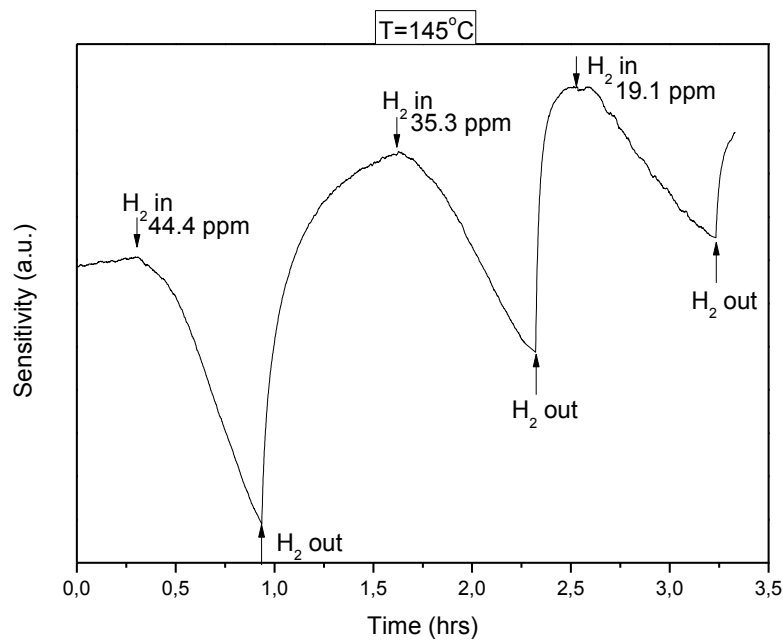
Σχήμα 4.20 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{H}_2$  σε θερμοκρασία  $145^{\circ}\text{C}$  για το δείγμα 1B.



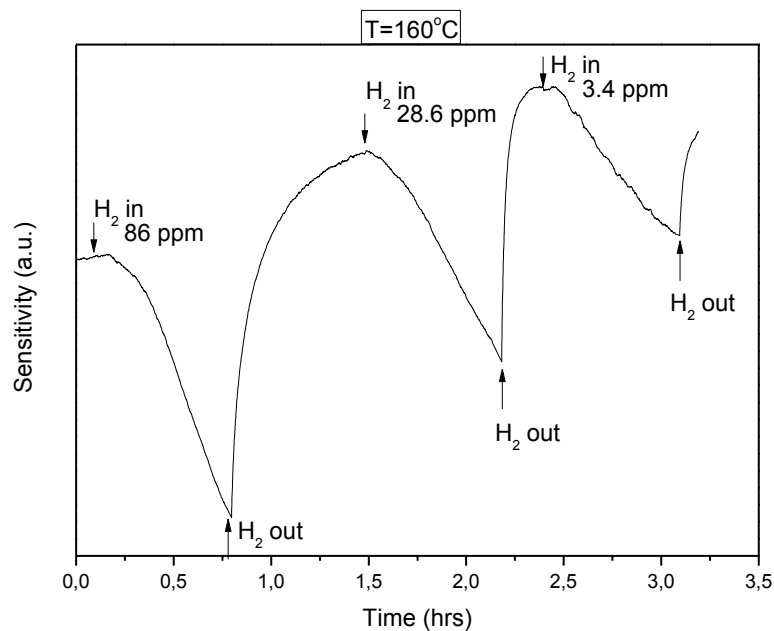
Σχήμα 4.21 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 160°C για το δείγμα 1B.



Σχήμα 4.22 Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 143°C για το δείγμα 2B.



**Σχήμα 4.23** Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 145°C για το δείγμα 2B.



**Σχήμα 4.24** Καμπύλη ευαισθησίας προς το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 160°C για το δείγμα 2B.

Από τις καμπύλες ευαισθησίας προκύπτει ο χρόνος απόκρισης των αισθητήρων δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για τη μεταβολή του σήματος από το 10% στο 90% της συνολικής μεταβολής που καταγράφεται. Επίσης εξετάζεται η μέγιστη ευαισθησία (επί τις εκατό μεταβολή του σήματος) για διαφορετική συγκέντρωση H<sub>2</sub> και προκύπτει από τη σχέση (4.2):

$$S = \frac{I_{sens}-I_b}{I_b} \quad (4.2)$$

όπου  $I_{sens}$  η μέγιστη ένταση του σήματος για συγκεκριμένη συγκέντρωση  $H_2$  και  $I_b$  η ένταση του σήματος απουσία  $H_2$ . Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2**

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος Απόκρισης (min)	Μέγιστη Ευαισθησία
1A	130	85,7	24,5	36,7
		28,8	22,8	31,7
		10,4	22,2	29,7
		1,2	23,4	23,9
	140	147,7	25,3	64,7
		38,2	23,7	61,6
12,3		22,14	54,7	
3A	123	117,8	17,1	93,27
		52,3	20,7	84,15
		22,5	27,1	63
	135	302,2	9	88
		135,1	8,9	88
		87,5	10,4	93
		43,1	10,8	84
		3,6	17,6	92
	147	189,9	10,65	99
		128,1	12,6	99
		60,6	11,9	96,7
		5,1	13,4	82,3
1B	130	253	29	15,9
		189	28	10,9
		51	28	9,1
		3,3		
	145	125	20,5	67,3
		24,6	26	48,1
		66,5	32	64,3
	160	44,4	17	38,3
		25	17,1	32,5
6,6		20	23,5	

**Πίνακας 4.2 (Συνέχεια)**

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος Απόκρισης (min)	Μέγιστη Ευαισθησία
2B	143	14,7	29	4,6
		7,6	28	5
		4,1	31	6,3
	145	44,4	26,5	47
		35,3	30	29,5
		19,1	30	20,1
	160	86	25,5	47
		28,6	31	31,8
		3,4	30	20,5

### 4.7 Βιβλιογραφία

[1] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992, 7, 1564.

[2] Χρυσουλάκης Γ., Παντελής Δ., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου

[3] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of H/E ratio in wear control: a Nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior, *Wear* 246 (2000) 1-11.

[4] J.A. Greenwood and J.B.P. Williamson: *Proc. Roy. Soc. Lond.. Ser. A, Mathem. Phys. Sci.* Vol. 295 (1966), p. 300.

[5] Y.-T. Chen and C.-M. Cheng: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 73 (1998), p. 614.

[6] <http://courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/krystallografia.pdf>



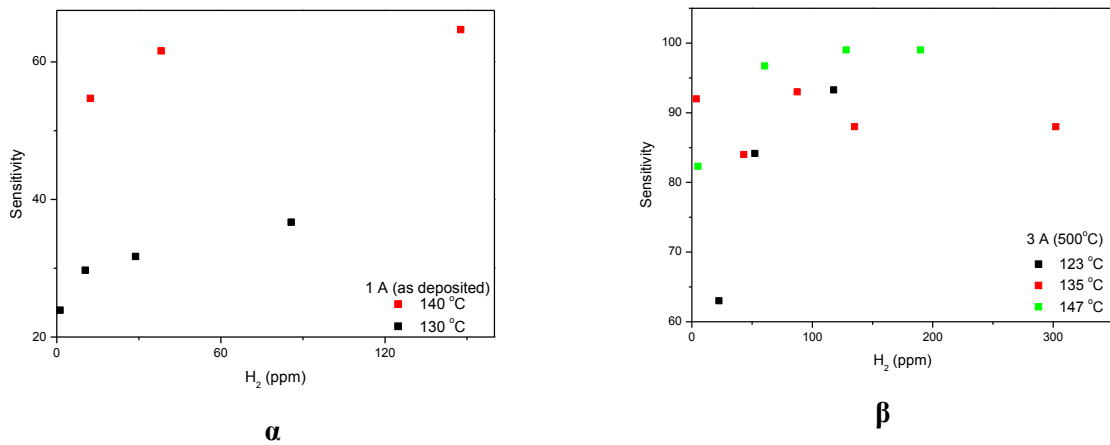
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

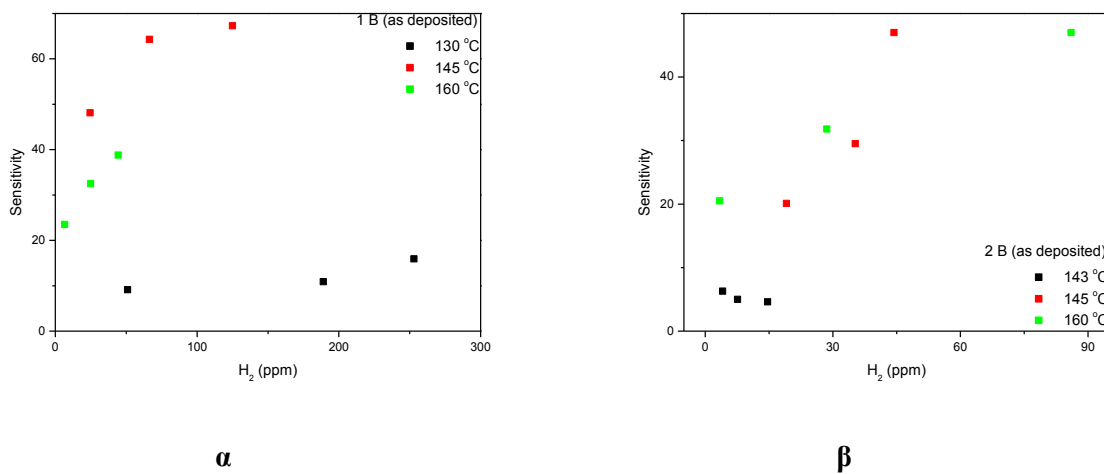
Από τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς των δειγμάτων NiO προκύπτει ότι τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με την τεχνική dc reactive magnetron sputtering έχουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες και πέρα της διαφορετικής τεχνικής εναπόθεσης, σε αυτό παίζει ρόλο και η σημαντική διαφορά πάχους.

Επίσης επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων χρυσού στην επιφάνεια των δειγμάτων 1A, 2A και 3A, διαμέτρων από λίγες εκατοντάδες nm έως μερικά μm.

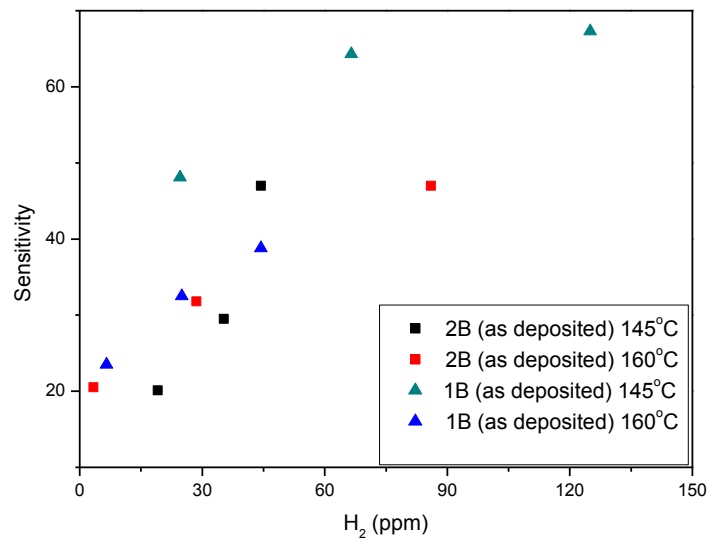
Στη συνέχεια παρουσιάζονται γραφήματα μέγιστης ευαισθησίας ανά συγκέντρωση H<sub>2</sub> για κάθε θερμοκρασία και για κάθε δείγμα.



Σχήμα 5.1 Γραφήματα μέγιστης ευαισθησίας ανά συγκέντρωση H<sub>2</sub> για κάθε θερμοκρασία για τα δείγματα 1A (α) και 3A (β).



Σχήμα 5.2 Γραφήματα μέγιστης ευαισθησίας ανά συγκέντρωση H<sub>2</sub> για κάθε θερμοκρασία για τα δείγματα 1B (α) και 2B (β).



**Σχήμα 5.3** Συγκριτικό γράφημα μέγιστης ευαισθησίας ανά συγκέντρωση H<sub>2</sub> για θερμοκρασία 145 και 160 °C των δειγμάτων 1B και 2B.

Παρατηρώντας τα γραφήματα 5.1 και 5.2 είναι εμφανές ότι τα δείγματα της ομάδας A παρουσιάζουν συνολικά μεγαλύτερη ευαισθησία στο H<sub>2</sub> από τα δείγματα της ομάδας B γεγονός το οποίο οφείλεται στα νανοσωματίδια του χρυσού τα οποία διευκολύνουν τη διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του NiO. Επίσης, όλα τα δείγματα εμφανίζουν γραμμική αύξηση της ευαισθησίας σε μικρές (μέχρι 150 ppm) συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>, ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης η ευαισθησία προσεγγίζει μία μέγιστη τιμή (κορεσμός). Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην εμφάνιση κορεσμού σε μικρότερες συγκεντρώσεις όμως ταυτόχρονα στην αύξηση της κλίσης της γραμμικής περιοχής και συνεπώς μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα για πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Από τη σύγκριση των γραφημάτων 5.1 και 5.2 συμπεραίνουμε επίσης ότι το δείγμα 3A εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία από όλα τα δείγματα καθώς σε θερμοκρασία 147°C το σήμα του αισθητήρα διπλασιάζεται για συγκεντρώσεις μέχρι και σχεδόν 50 ppm H<sub>2</sub>. Επίσης, το δείγμα 3A εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία σε όλο το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας που μελετήθηκαν. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά οφείλεται στο ότι το δείγμα 3A έχει υποστεί ανόπτηση στους 500°C αντίθετα με το δείγμα 1A το οποίο μελετήθηκε χωρίς να έχει υποστεί ανόπτηση.

Στο σχήμα 5.3 γίνεται απευθείας σύγκριση των δειγμάτων 1B και 2B και παρατηρούμε ταύτιση της συμπεριφοράς τους στους 145°C με το δείγμα 1B να εμφανίζει αυξημένη ευαισθησία σε μεγαλύτερη θερμοκρασία.

Ο χρόνος απόκρισης είναι σχετικά μεγάλος και σε αρκετές περιπτώσεις μεγαλύτερος των 20' με εξαίρεση το δείγμα 3A που ακόμα και στους 123 °C ο χρόνος απόκρισης ήταν μικρότερος από 20' για συγκεντρώσεις πάνω από 100ppm. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες ο χρόνος απόκρισης ελαττώνεται περισσότερο για παράδειγμα στους 135 °C και για 302.2 ppm ο χρόνος απόκρισης ήταν 9'.

### 5.2 Συμπεράσματα

Το NiO είναι κατάλληλο ευαίσθητο υλικό για ανίχνευση υδρογόνου κυρίως για τη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας καθώς στη βιβλιογραφία υπάρχουν παραδείγματα αισθητήρων με θερμοκρασίες λειτουργίας αρκετά μεγαλύτερες από 150°C (πχ αισθητήρας Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θερμοκρασίες λειτουργίας 650°C) [1].

Επίσης, το NiO σε θερμοκρασίες 130-160 °C έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει H<sub>2</sub> σε συγκεντρώσεις <10ppm που είναι το κατώτερο όριο αίσθησης για άλλους διαδεδομένους αισθητήρες όπως το ZnO [2].

Σημαντικότερη είναι επίσης η προσθήκη νανοσωματιδίων χρυσού που πολλαπλασιάζουν την ευαισθησία του NiO που σε συνδυασμό με θέρμανση οδηγούν σε εμφάνιση γραμμικότητας για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Τέλος οι καλές μηχανικές ιδιότητες του NiO για υμένα πάχους μερικών δεκάδων nm σε συνδυασμό με τη σχετική ευκολία ολοκλήρωσης του υμενίου σε αισθητήρα επιτρέπει τη χρήση του σε απαιτητικές, λόγω μηχανικών καταπονήσεων, εφαρμογές.

### 5.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Το επόμενο λογικό βήμα στη μελέτη του NiO για χρήση σε αισθητήρα αερίου είναι η βαθμονόμηση της γραμμικής περιοχής ώστε να οδηγήσει σε μία ολοκληρωμένη λύση για την ανίχνευση αερίων. Το γεγονός ότι το υλικό αναπτύσσεται με τεχνικές λεπτών υμενίων καθώς και οι χαμηλές απαιτήσεις σε κατανάλωση ενέργειας το κάνουν συμβατό με τεχνολογίες MEMS και NEMS για χρήση σε τεχνολογίες έξυπνης σκόνης (smart dust) και ασύρματα δίκτυα αισθητήρων.

Επίσης, πρέπει να διερευνηθεί η ικανότητα του NiO να ανιχνεύει και άλλα αέρια πέραν του H<sub>2</sub>, η επιλεκτικότητα του αισθητήρα σε αυτά, καθώς και η επίδραση άλλων ευγενών μετάλλων (πχ Pt) στην ευαισθησία.

Τέλος, πρέπει να διερευνηθεί η πιθανότητα να μειωθεί ο χρόνος απόκρισης καθώς παραμένει αρκετά υψηλός για μικρές συγκεντρώσεις ανιχνευόμενου αερίου.

### 5.4 Βιβλιογραφία

[1] T. Huberta, L. Boon-Brettb, G. Blackb, U. Banacha Sensors and Actuators B 157 (2011) 329– 352

[2] H. Wang, B. Kang, F. Ren, L. Tien, P. Sadik, D. Norton, S. Pearton, J. Lin, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 243-503



## CURRICULUM VITAE

### PERSONAL INFORMATION

**NAME :** Chris Chatzimanolis Moustakas  
**E-Mail :** ChrisChatzimanolis@hotmail.com  
**DATE OF BIRTH :** 4 November 1984

### EDUCATION

2002-2008 Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina

**Diploma Thesis:** Growth and Structural Characterization of Binary and Ternary Transition Metal Nitride Thin Films

2010-2012 Materials Science and Technology MSc School of Chemical Engineering National Technical University of Athens

### PUBLICATIONS/ PRESENTATIONS

Influence of Au nanoparticles on ZnO field-effect transistors fabricated by Pulsed Laser Deposition

F.V. Farmakis, N. Kelaidis, C. Chatzimanolis-Moustakas, E.Makarona, C. Tsamis, M. Kompitsas, I. Fasaki, Th. Speliotis, P.Jedrasik

E-MRS Spring Meeting 2010 Symposium R **oral presentation**

### WORKING EXPERIENCE

2009-2010 Internship at Institute of Microelectronics, National Center for Scientific Research "Demokritos"

### TECHNICAL/SCIENTIFIC KNOWLEDGE

Technology of High and Ultra High Vacuum (techniques and instrumentation)

Metallic, ceramic and polymeric materials characterization:

Electrical, Magnetic and Optical Properties (Hall measurements, I-V curves, VSM-hysteresis loop for magnetic materials, EELS)

Mechanical Properties (tensile strength, Rockwell, Knoop, Vickers και Brinell hardness)

Determination of Structure and Composition (X-Ray Diffraction, Auger spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry, Gel Permeation Chromatography, Viscosity, IR and UV spectroscopy)

Sensors and I.C. Micro fabrication and Characterization (thin film deposition techniques, clean room, wafer handling, optical lithography, etching, oxidation, various electrical characterization techniques)

### **CONFERENCES**

14<sup>th</sup> International Symposium on Metastable and Nano-Materials (2007 Corfu Greece)

### **INFORMATICS KNOWLEDGE**

**Operating Systems**

Windows, Dos, Linux

**Programming**

Basic, C++, FORTRAN

**Programs**

Office, Origin, AutoCAD, Internet Explorer

**General**

Internet (e-mail, retrieving articles), hardware maintenance

### **LANGUAGES**

**English**

1<sup>st</sup> Certificate of English (Cambridge University)

**French**

Private lessons

### **PERSONAL INTERESTS**

Music, Traveling, Reading