



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
Τομέας Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών
Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών

**Ανάπτυξη νανοδομημένων λεπτών υμενίων Cu_xO και
εφαρμογή τους στην αίσθηση CO**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Ε. Μυλωνάς

Επιβλέπων : Δημήτριος Μ. Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Μάιος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
Τομέας Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών
Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών

**Ανάπτυξη νανοδομημένων λεπτών υμενίων Cu_xO και
εφαρμογή τους στην αίσθηση CO**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Ε. Μυλωνάς

Επιβλέπων : Δημήτριος Μ. Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την /5/2012.

Αθήνα, Μάιος 2012

.....

Δημήτριος Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....

Ιωάννης Ξανθάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....

Μιχάλης Κομπίτσας

Ερευνητής Ε.Ι.Ε

.....
Δημήτριος Ε. Μυλωνάς

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

Copyright © Δημήτριος Ε. Μυλωνάς 2012.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των ηλεκτρικών και μορφολογικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων οξειδίου του χαλκού και η εφαρμογή τους σαν αισθητήρες μονοξειδίου του άνθρακα.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια ανασκόπηση των τεχνολογιών αίσθησης αερίων, με έμφαση στις πιο καινοτόμες προσεγγίσεις. Στο δεύτερο κεφάλαιο εξετάζονται τόσο η κρυσταλλική, όσο και η ηλεκτρονιακή δομή των οξειδίων του χαλκού προκειμένου να είμαστε σε θέση να εξηγήσουμε τη συμπεριφορά τους σαν αισθητήρες. Στο τρίτο κεφάλαιο επιχειρείται να δοθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει τον μηχανισμό αίσθησης των ημιαγώγιμων οξειδίων με ενδογενή αγωγιμότητα p-τύπου, ενώ στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διάφορες τεχνολογίες ανάπτυξης ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων.

Στη συνέχεια ακολουθεί το πειραματικό κομμάτι, όπου μελετώνται οι ιδιότητες (ηλεκτρικές, μορφολογικές) τεσσάρων λεπτών υμενίων οξειδίου του χαλκού, τα οποία έχουν αναπτυχθεί με τη μέθοδο παλμικής εναπόθεσης με laser (pulsed laser deposition-PLD). Έπειτα γίνεται η δοκιμή τους σαν αισθητήρες αίσθησης μονοξειδίου του άνθρακα και στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα.

Λέξεις κλειδιά

Οξείδια του χαλκού, Αισθητήρες μονοξειδίου του άνθρακα, Ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, Λεπτά στρώματα, Παχέα στρώματα, Νανοκαλώδια, Παλμική εναπόθεση με laser, Μέθοδος Van der Pauw, Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is to study the electrical and morphological properties of thin films of copper oxides, and their application as carbon monoxide sensors.

The first chapter gives an overview of gas sensing technologies, with emphasis on more innovative approaches. In the second chapter are discussed, both the crystalline and the electronic structure of copper oxides, in order to be able to explain their behavior as sensors. The third chapter attempts to give a mathematical model, which describes the sensing mechanism of semiconducting metal oxides with intrinsic p-type conductivity, while in the fourth chapter are presented several technologies with which semiconducting metal oxides can be developed.

In the experimental part that follows, is attempted an illustration of the electrical and morphological properties of four samples of copper oxide, deposited by pulsed laser deposition (PLD). The samples were firstly characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and Van der Pauw method. Then they were examined as carbon monoxide sensors. The study's results are presented in the last chapter.

Keywords

Cuprous oxide (Cu_2O), Cupric oxide (CuO), Carbon monoxide gas sensors, Semiconducting metal oxides, thin films, thick films, Nanowires, Pulsed laser deposition (PLD), Van der Pauw method, Scanning electron microscopy (SEM), Atomic force microscopy (AFM).

Ευχαριστίες

Η συγγραφή της παρούσας διπλωματικής δεν θα είχε καταστεί δυνατή χωρίς τη συμβολή ορισμένων ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω. Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δημήτρη Τσαμάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση αυτής τη διπλωματικής καθώς και για τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια τόσο του πειραματικού, όσο και του συγγραφικού κομματιού. Ακόμα καθοριστική ήταν η συμβολή της υποψήφιας διδάκτορα Μαρίας Σταματάκη, αφού χωρίς τις προτροπές και τις υποδείξεις της δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση του πειραματικού κομματιού. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Μιχάλη Κομπίτσα για την ανάπτυξη των δειγμάτων που μελετήσαμε, καθώς και τον τεχνικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Κώστα Κονιδάρη, για τη βοήθειά του στην αντιμετώπιση διαφόρων τεχνικών δυσκολιών.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ	11
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.2 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (SMOX)	13
1.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	14
1.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ MOSFET	15
1.5 ΟΠΤΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ	16
1.5.1 Φασματοσκοπικές διατάξεις ανίχνευσης	16
1.5.2 Ελλειψομετρία	17
1.5.3 Συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (<i>Surface Plasmon resonance</i>)	17
1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	19
1.7 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΑΚΟΥΣΤΙΚΩΝ ΚΥΜΑΤΩΝ (SAW)	21
1.8 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ	22
1.8.1 Μέτρηση με πιεζοηλεκτρικά στοιχεία	23
1.8.2 Μέτρηση με προσδιορισμό χωρητικότητας	23
1.8.3 Μέτρηση με οπτικές μεθόδους	23
1.8.4 Αίσθηση αερίων με αισθητήρες μηχανικού τύπου	24
1.9 ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	25
1.9.1 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες καύσης (<i>catalytic combustion</i>)	25
1.9.2 Αισθητήρες θερμικής αγωγιμότητας	26
1.9.3 Αισθητήρες θερμικής απορρόφησης	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΑΙΣΘΗΣΗ	28
ΑΕΡΙΩΝ	28
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	28
2.2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (I) (CUPROUS OXIDE-CU ₂ O)	29
2.2.1 Κρυσταλλική δομή	29
2.2.2 Ηλεκτρονιακή δομή και τύπος δεσμών	30
2.2.3 Προέλευση αγωγιμότητας p-τύπου	31
2.3 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (II) (CUPRIC OXIDE-CuO)	32
2.3.1 Κρυσταλλική δομή	33
2.3.2 Ηλεκτρονιακή δομή	33
2.3.3 Προέλευση αγωγιμότητας p-τύπου	34
2.4 ΑΛΛΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΑΙΣΘΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ	35
2.4.1 Οξείδια του κασσίτερου (<i>SnO, SnO₂</i>)	35
2.4.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου (<i>ZnO</i>)	36
2.4.3 Τριοξείδιο του βολφραμίου (<i>Tungsten trioxide-WO₃</i>)	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ..	39
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	39
3.2 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	40
3.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ	41
3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	42
3.4.1 Οξείδια με αγωγιμότητα τύπου n	42
3.4.2 Οξείδια τύπου p	43

3.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	45
3.6	ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	46
3.6.1	Μορφολογία αισθητήριου στρώματος (<i>sensing layer morphology</i>)	46
3.6.2	Μαθηματική μοντελοποίηση μεταβολής αγωγιμότητας	50
3.6.3	Ρόλος ηλεκτρικών επαφών	54
ΚΕΦΑΛΙΟ 4^ο: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ		57
4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	57
4.2	ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (ΠΑΧΕΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ)	57
4.3	ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ)	60
4.3.1	Τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών (<i>PVD</i>)	60
4.3.1.1	Εξάχνωση	60
4.3.1.2	Θρυμματισμός (<i>Sputtering</i>)	62
4.3.1.3	Παλμική εναπόθεση με laser (<i>pulsed laser deposition- PLD</i>)	62
4.3.2	Χημική εναπόθεση ατμών (<i>CVD</i>)	64
4.4	ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΙΑΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ (QUASI-ONE DIMENSIONAL STRUCTURES)	66
4.5	ΑΛΛΟΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	69
4.5.1	Υπόστρωμα	70
4.5.2	Θερμαντικός και θερμομετρικός μηχανισμός	71
4.5.3	Ηλεκτρόδια	73
4.5.4	Προσμίξεις-καταλύτες	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ Cu_xO		75
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	75
5.2	ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	77
5.3	ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	78
5.3.1	Αποτελέσματα <i>AFM</i>	78
5.3.2	Αποτελέσματα <i>SEM</i>	84
5.4	ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΙΣΘΗΣΗ CO ΜΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ Cu_xO		90
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	90
6.2	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	90
6.3	ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ CO	92
6.3.1	Δείγμα 121011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού	92
6.3.2	Δείγμα 121011 με νανοσωματίδια χρυσού	95
6.3.3	Δείγμα 131011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού	98
6.3.4	Δείγμα 131011 με νανοσωματίδια χρυσού	100
6.4	ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	102
6.4.1	Εξάρτηση από τη θερμοκρασία	102
6.4.2	Εξάρτηση από τη ροή αερίου	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ		106
7.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	106
7.2	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	109
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ		110
A)	ΜΕΘΟΔΟΣ VAN DER PAUW	110
B)	ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ (ATOMIC FORCE MICROSCOPY-AFM)	112

Γ) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE-SEM)	
.....	113
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	115

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες το πεδίο των αισθητήρων αερίων (gas sensing) έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον με αποτέλεσμα να γίνεται εκτεταμένη έρευνα γύρω από νέες τεχνολογίες αίσθησης και συνεχώς να προωθούνται στην αγορά διατάξεις που εκμεταλλεύονται τα αποτελέσματα των επιστημονικών ερευνών. Ποια είναι η αιτία όμως του τόσο αυξημένου ενδιαφέροντος για διατάξεις ανίχνευσης αερίων;

Στις μέρες μας, η έντονη βιομηχανοποίηση του μεγαλύτερου μέρους του πλανήτη, η αυξημένη ανάγκη για μακρινές μετακινήσεις καθώς και η υπέρμετρη κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας προκαλούν την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα συντελώντας έτσι στην άνοδο της θερμοκρασίας της γης. Για να επιβραδυνθεί η παραπάνω διαδικασία γίνεται προσπάθεια να επιβληθούν αυστηρά όρια στην παραγωγή επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Για παράδειγμα τα όρια που ορίζει η συνθήκη Euro IV για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων από οχήματα είναι 1, 0.06, 0.1 g/km αντίστοιχα [1]. Επιπλέον αντίστοιχοι περιορισμοί επιβάλλονται στις βιομηχανίες με αυξημένη παραγωγή ρύπων, αλλά και σε κράτη μέσω των συνθηκών του Κιότο και της Κοπεγχάγης. Είναι λοιπόν σαφές ότι χρειαζόμαστε αισθητήρες που όχι μόνο να ανιχνεύουν βλαβερά για το περιβάλλον αέρια, αλλά και να προσδιορίζουν με ακρίβεια την περιεκτικότητά τους ακόμα και αν αυτή είναι της τάξης των ppb (parts per billion).

Όμως δεν είναι μόνο περιβαλλοντικοί οι λόγοι που μας ωθούν στη έρευνα και τη δημιουργία αξιόπιστων και φθηνών αισθητήρων αερίων. Αέρια όπως το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ιδιαίτερα βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία, και αν βρεθούν σε μεγάλες περιεκτικότητες ενδέχεται να προκαλέσουν ακόμα και το θάνατο. Επιπλέον είναι επικίνδυνο να εκραγούν ακόμα και σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες. Η μέγιστη περιεκτικότητα πάνω από την οποία υπάρχει κίνδυνος έκρηξης (Lower Explosion Limit- LEL) για το μεθάνιο είναι 4,9% vol, ενώ για το μονοξείδιο 12,8% vol [1]. Είναι αναγκαίο λοιπόν, στους χώρους όπου μπορεί να συνυπάρξουν άνθρωποι με τις συγκεκριμένες ουσίες (π.χ. βιομηχανίες, ορυχεία, σταθμούς

φυσικού αερίου) να υπάρχει δυνατότητα αξιόπιστης ανίχνευσής της παρουσίας και μέτρηση της περιεκτικότητάς τους.

Τέλος οι αισθητήρες αερίων βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές σε πολλά ακόμα πεδία. Παραδείγματος χάρη χρησιμοποιούνται για την αύξηση της αξιοπιστίας αισθητήρων φωτιάς οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε αεροσκάφη. Οι συμβατικοί αισθητήρες φωτιάς, οι οποίοι ανιχνεύουν τα μόρια του καπνού, δίνουν στατιστικά έναν εσφαλμένο συναγερμό για κάθε 10^5 πτήσεις. Με την εισαγωγή αισθητήρων φωτιάς που χρησιμοποιούν τεχνικές αίσθησης αερίων για την ανίχνευση ουσιών που παράγονται κατά την πυρκαγιά, οι εσφαλμένοι συναγερμοί μπορεί να περιοριστούν στον 1 για κάθε 10^7 πτήσεις, με αντίστοιχα οφέλη τόσο για τις εταιρείες όσο και για τους επιβάτες [1].

Ένα ερώτημα που προκύπτει στο σημείο αυτό είναι ποια χαρακτηριστικά επιδιώκουμε να έχει ένας αισθητήρας. Την απάντηση δίνει ο κανόνας των τριών 'S': ευαισθησία (Sensitivity), σταθερότητα (Stability), επιλεκτικότητα (Selectivity). Με λίγα λόγια επιδιώκουμε ο αισθητήρας να παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή κάποιου χαρακτηριστικού του ακόμα και για μικρές ποσότητες αερίου, να μην αλλοιώνονται οι ιδιότητές του ακόμα και μετά από πολύ καιρό λειτουργίας και να παρουσιάζει εντονότερη αντίδραση σε κάποια συγκεκριμένα αέρια, ώστε να μπορούμε να τα ανιχνεύσουμε σε ένα μίγμα αερίων. Άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα είναι η ταχύτητα απόκρισης, η δυνατότητα μεταφοράς, η δύσκολη δηλητηρίασή του και το χαμηλό κόστος κατασκευής.

Μεγάλη ώθηση στην βιομηχανία αισθητήρων αερίων έχουν δώσει τα τελευταία χρόνια οι τεχνικές κατασκευής των MEMS (micro-electro-mechanical systems), η οποίες παρέχουν τη δυνατότητα κατασκευής φθηνών αισθητήρων στη μορφή chip. Η νανοτεχνολογία και οι επαναστατικές τεχνικές της αποτελούν βέβαια το μέλλον των αισθητήρων αερίων. Πολλή έρευνα γίνεται τον τελευταίο καιρό πάνω στις νέες ιδιότητες που προσφέρουν οι νανοδομές, ώστε σύντομα να παραχθούν και εμπορικές διατάξεις.

Στις σελίδες που ακολουθούν γίνεται μια σύντομη αναδρομή στις διάφορες τεχνολογίες αισθητήριων αερίων, με βάση τα φυσικά φαινόμενα που εκμεταλλεύονται προκειμένου να πετυχαίνουν την ανίχνευση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε τεχνολογίας, καθώς και στις βασικότερες εφαρμογές τους.

1.2 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (SMOX)

Τα ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων (semiconducting metal oxides-SMOX), που αποτελούν και το κύριο πεδίο ενασχόλησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, βασίζουν τη λειτουργία τους στη μεταβολή αγωγιμότητας που παρουσιάζουν όταν στο περιβάλλον τους εμφανιστεί κάποιο συγκεκριμένο αέριο. Η μεταβολή αγωγιμότητας έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των συγκεκριμένων υλικών καθώς και με αντιδράσεις οξειδαναγωγής που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του αερίου και του οξειδίου. Ωστόσο ο ακριβής μηχανισμός αλλαγής αγωγιμότητας, ο οποίος αναλύεται διεξοδικά στη συνέχεια είναι αρκετά πολύπλοκος με αποτέλεσμα να μην έχει παρουσιαστεί ακόμα ένα καθολικό μοντέλο που να τον περιγράφει για κάθε οξείδιο και αέριο.

Το πρώτο οξείδιο μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα σαν στοιχείο αίσθησης ήταν το οξείδιο του κασσίτερου (tin oxide). Από τότε πολλή έρευνα έχει γίνει με ποικίλα υλικά. Κάποια από αυτά είναι τα οξειδία του χαλκού, το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οξείδιο του τιτανίου, του νικελίου κ.α. Συνηθισμένα αέρια που ανιχνεύονται είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο και οξείδια του αζώτου. Όπως είναι φανερό τα παραπάνω αέρια παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον μιας και συνδέονται με το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη και έχουν βλαβερές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς η έγκαιρη ανίχνευσή τους σε μικρές περιεκτικότητες αποτελεί ζήτημα ζωτικής σημασίας.

Όσο αφορά τώρα τους τρόπους παρασκευής αισθητήρων αερίων από ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων, αυτοί έχουν περάσει τρεις φάσεις. Αρχικά χρησιμοποιούνταν η τεχνολογία παχέων στρωμάτων, όπου το οξείδιο εναποτίθονταν σε ένα υπόστρωμα και το πάχος του ήταν μερικά μm. Ακολούθησε η τεχνολογία των λεπτών στρωμάτων (thin film) όπου το πάχος του οξειδίου είναι μερικά nm. Στις μέρες μας, η έρευνα γύρω από τους αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων εστιάζεται στη νανοτεχνολογία λόγω των αυξημένων πλεονεκτημάτων που προσφέρει. Έτσι νανοδομές όπως nanowires και nanotubes κάνουν όλο και πιο συχνά την εμφάνισή τους σε επιστημονικά περιοδικά.

Σε κάθε περίπτωση οι αισθητήρες αερίων με βάση τα SMOX καταλαμβάνουν ένα μεγάλο κομμάτι της αγοράς για το λόγο ότι προσφέρουν ικανοποιητική ευαισθησία, επιλεκτικότητα και σταθερότητα σε συνδυασμό με το μικρό κόστος και τη δυνατότητα εύκολης μεταφοράς. Η τελευταία ιδιότητα οφείλεται στην τεχνολογία

των MEMS (micro-electro-mechanical systems) που έχει επιτρέψει την παραγωγή ολοκληρωμένων αισθητήρων στη μορφή chip (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: Αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε MOX όπως κυκλοφορούν στο εμπόριο.

1.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών, όπως και αυτοί των SMOX βασίζουν τη λειτουργία τους στην αλλαγή της αγωγιμότητάς τους υπό την παρουσία συγκεκριμένων αερίων. Όταν λοιπόν ένα πολυμερές εκτεθεί στο προς ανίχνευση αέριο γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να αυξάνονται ή να μειώνονται οι ηλεκτρικοί φορείς του πολυμερούς. Έτσι μεταβάλλεται ανάλογα και η αγωγιμότητά του.

Συνήθη πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την αίσθηση αερίων είναι η πολυπυρρόλη (PPy), η πολυανιλίνη (Pani), και ο μαύρος άνθρακας (carbon black) [3]. Μια τυπική αισθητήρια διάταξη αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα κάποιου από τα παραπάνω πολυμερή, ένα υπόστρωμα, συνήθως από πυρίτιο και δυο ηλεκτρόδια.

Οι αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών χρησιμοποιούν συνήθως συστοιχίες πολλών πολυμερών με διαφορετική επιλεκτικότητα στα διάφορα αέρια, προκειμένου να ανιχνεύουν μια μεγάλη ποικιλία από αυτά. Συνήθεις ουσίες που προκαλούν μεταβολή στην αγωγιμότητα πολυμερών υλικών είναι οι NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S και άλλα οξειδοαναγωγικά αέρια.

Κύριο πλεονέκτημα των αισθητήρων αγώγιμων πολυμερών είναι το γεγονός ότι παρουσιάζουν ικανοποιητική ευαισθησία και σχετικά σύντομο χρόνο απόκρισης όταν λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κάτι που δεν συμβαίνει με τα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλου. Βασικό μειονέκτημα τους είναι η μειωμένη σταθερότητα (stability), αφού με το πέρασμα του χρόνου μεταβάλλονται οι ιδιότητές

τους, υφίστανται δηλαδή γήρανση, γεγονός που πλήττει την αξιοπιστία τους [3].

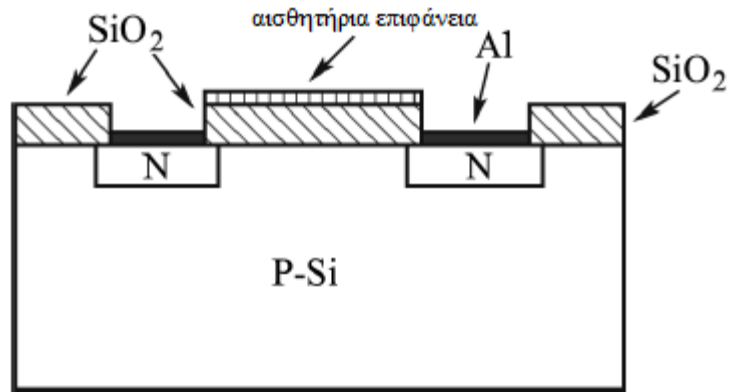
1.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ MOSFET

Η αρχή λειτουργίας των MOSFET ως αισθητήρες αερίων (Σχήμα 1.2) έγκειται στη μεταβολή της τάσης κατωφλίου τους (threshold voltage), όταν το υλικό με το οποίο είναι κατασκευασμένη η πύλη (gate), συνήθως κάποιο μέταλλο με καταλυτική συμπεριφορά, εκτίθεται στο αέριο (π.χ. υδρογόνο). Η μεταβολή αυτή έχει να κάνει με αλλαγές στο έργο εξαγωγής (work function) του μετάλλου και του οξειδίου που απαρτίζουν το MOSFET [4]. Για να συμβούν τα παραπάνω πρέπει το αέριο να μπορεί να φτάσει στη διεπιφάνεια μετάλλου- οξειδίου. Έτσι η πύλη κατασκευάζεται συνήθως από πορώδη υλικά που επιτρέπουν τη διάχυση των μορίων της προς ανίχνευση ουσίας. Η αλλαγή στη τάση κατωφλιού είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του αερίου. Συνεπώς με κατάλληλη βαθμονόμηση μπορούμε να μετρήσουμε και την περιεκτικότητά του.

Όσο αφορά τώρα τον τρόπο κατασκευής των αισθητήρων MOSFET, αυτός βασίζεται σε κλασικές τεχνικές εναπόθεσης μετάλλων (Pt, Pd, Ir) πάνω σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου. Έτσι χρησιμοποιούνται παχιά υμένα (thick films) αν πρόκειται να ανιχνεύσουμε υδρογόνο ή υδρόθειο και λεπτά υμένα αν πρόκειται να ανιχνεύσουμε αλκοόλες, αμίνες ή αλδεϋδες για το λόγο ότι είναι πιο πορώδη [5]. Επίσης για την κατασκευή της πύλης, εκτός από μέταλλα, έχουν χρησιμοποιηθεί και πολυμερή.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία των συσκευών FET είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, η σύνθεση και η δομή του υλικού της πύλης. Όσο αφορά στη θερμοκρασία, ισχύει ο γενικός κανόνας ότι με την αύξησή της η ευαισθησία μειώνεται. Μιλώντας τώρα για το υλικό της πύλης, MOSFET που χρησιμοποιούν πλατίνα, ιρίδιο ή παλλάδιο έχουν δείξει ότι μπορούν να ανιχνεύσουν περιεκτικότητες αμινών και σουλφιδίων της τάξης του 0,1 ppm [4]. Αντίστοιχα καλά αποτελέσματα έχουν προκύψει και με διάφορα πολυμερή.

Βασικό πλεονέκτημα των αισθητήρων τύπου MOSFET, είναι το γεγονός ότι μπορούν να παραχθούν μαζικά, με μικρό κόστος και σχεδόν τέλεια επαναληψιμότητα των ιδιοτήτων τους. Ωστόσο είναι πολύ ευάλωτοι σε περιβαλλοντικούς παράγοντες (θερμοκρασία, υγρασία) που επηρεάζουν την ευαισθησία και την επιλεκτικότητά τους.



Σχήμα 1.2: Τομή αισθητήρα αερίου τύπου MOSFET [4].

1.5 ΟΠΤΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

Οπτικοί αισθητήρες αερίων ονομάζονται οι διατάξεις εκείνες οι οποίες αξιοποιούν τις αρχές της οπτικής προκειμένου να ανιχνεύσουν την παρουσία συγκεκριμένων αερίων. Κάποιοι αισθητήρες εκμεταλλεύονται φασματοσκοπικές τεχνικές προκειμένου να μετρήσουν άμεσα την απορρόφηση, την εκπομπή ή τη σκέδαση μιας ακτινοβολίας που περνά μέσα από το προς ανίχνευση αέριο. Άλλοι πάλι κάνουν έμμεση ανίχνευση αξιοποιώντας τις μεθόδους της ελλειψομετρίας και του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance- SPR) σε συνδυασμό με την αλλαγή των χημικών ιδιοτήτων ενός αισθητήριου υλικού (οξειδίο μετάλλου, μέταλλο, πολυμερές). Στη συνέχεια παρατίθεται μια σύντομη αναφορά στις παραπάνω μεθόδους:

1.5.1 Φασματοσκοπικές διατάξεις ανίχνευσης

Οι διατάξεις αυτές βασίζονται στο γεγονός ότι αέρια όπως τα CH_4 , CO , CO_2 , HF , HCL , H_2S , NO , N_2O , NH_3 , SF_6 κλπ απορροφούν ακτινοβολίες που βρίσκονται στην υπέρυθρη και την εγγύς υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Έτσι η απορρόφηση ή μη μιας τέτοιας ακτινοβολίας από ένα αέριο δείγμα υποδηλώνει την παρουσία ή μη του αερίου που μας ενδιαφέρει, ενώ το μέγεθος της απορρόφησης μας υποδεικνύει την περιεκτικότητά του. Όπως είναι φανερό, οι άμεσες φασματοσκοπικές τεχνικές παρέχουν έναν γρήγορο και ακριβή τρόπο ανίχνευσης ενός αερίου με δεδομένο ότι παρουσιάζει απορρόφηση ή εκπομπή οπτικής ακτινοβολίας όταν ακτινοβοληθεί με κατάλληλα μήκη κύματος. Οι πιο απλές μέθοδοι βασισμένες στην απορρόφηση περιλαμβάνουν την εφαρμογή δυο ακτινοβολιών με διαφορετικά μήκη κύματος. Στην πρώτη παρατηρείται απορρόφηση ενώ στη δεύτερη όχι (ακτινοβολία αναφοράς). Τελικά η ανίχνευση γίνεται με σύγκριση της ισχύος των δυο ακτινοβολιών μετά την εφαρμογή τους στο δείγμα.

Ωθηση στις φασματοσκοπικές τεχνικές για την ανίχνευση αερίων έδωσε η εφεύρεση των πηγών laser οι οποίες επέτρεψαν την ανάπτυξη ευέλικτων και ισχυρών συστημάτων που επιτυγχάνουν υψηλή ευαισθησία (της τάξης των ppb), επιλεκτικότητα, και σταθερότητα σε συνδυασμό με ευκολία στη χρήση [1].

1.5.2 Ελλειψομετρία

Η ελλειψομετρία βασίζεται στη θεμελιώδη αρχή της οπτικής σύμφωνα με την οποία, όταν μια μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα επίπεδο όπου παρατηρείται μεταβολή του δείκτη διάθλασης, ένα κομμάτι της θα ανακλαστεί και ένα άλλο θα διαθλαστεί.

Με την τεχνική αυτή λοιπόν τυπικά μετράμε την αναλογία $p = \frac{P_r}{P_i}$ όπου

p_r είναι η πόλωση της ανακλώμενης δέσμης ,ενώ p_i η πόλωση της προσπίπτουσας [1]. Αν όμως στη θέση του επιπέδου όπου προσπίπτει η ακτινοβολία τοποθετήσουμε ένα υλικό του οποίου οι χημικές ιδιότητες μεταβάλλονται με την παρουσία κάποιου αερίου, είμαστε σε θέση να μετρήσουμε μια μεταβολή του λόγου p αφού με τη μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων του υλικού θα μεταβάλλεται και η πόλωση της ανακλώμενης δέσμης.

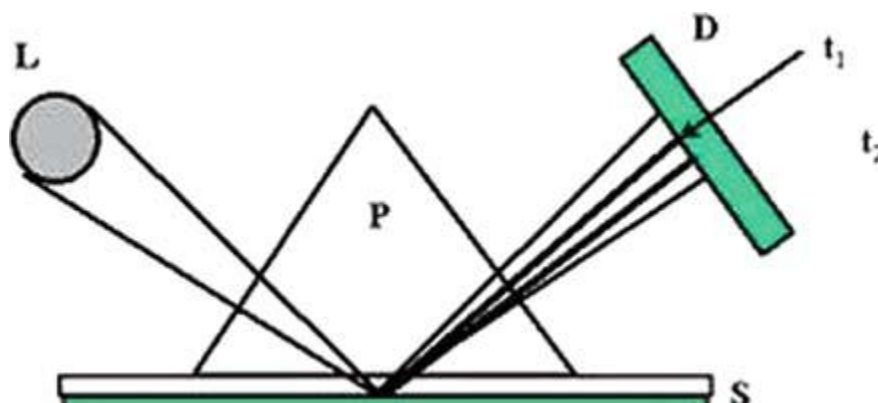
Κατάλληλα για την παραπάνω χρήση είναι υμένια υλικών των οποίων η πυκνότητα παρουσιάζει αντιστρεπτή μεταβολή όταν βρίσκονται σε περιβάλλον μαζί με συγκεκριμένα αέρια. Το πάχος τους κυμαίνεται από 0.01 μm έως 10 μm και συνήθως εναποτίθενται σε υπόστρωμα από πυρίτιο ή κάποιο μέταλλο.

1.5.3 Συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon resonance)

Ο συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (SPR) είναι μια ευαίσθητη οπτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη επιφανειακών φαινομένων πάνω σε ένα λεπτό στρώμα μετάλλου. Η βασική αρχή λειτουργία της είναι η εξής: Μια δέσμη μονοχρωματικού, γραμμικά πολωμένου φωτός προσπίπτει στην επιφάνεια ενός λεπτού μεταλλικού στρώματος με γωνία μεγαλύτερη της κρίσιμης, ώστε να υποστεί ολική ανάκλαση. Όταν η δέσμη πέσει στην μεταλλική επιφάνεια αλληλεπιδρά με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του μετάλλου τα οποία ονομάζονται πλασμόνια. Αποτέλεσμα αυτή της αλληλεπίδρασης είναι μια συνιστώσα της δέσμης να διαπεράσει την επιφάνεια με συνέπεια τη δημιουργία ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του οποίου το

πλάτος μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της απόστασης από τη διεπιφάνεια αέρα-μετάλλου. Για μια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, η οποία ονομάζεται γωνία συντονισμού, η αλληλεπίδραση της δέσμης με τα πλασμόνια μεγιστοποιείται με αποτέλεσμα να έχουμε τη μέγιστη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Έπεται λοιπόν ότι κατά το συντονισμό παρατηρούμε την ανακλώμενη δέσμη με την μικρότερη ισχύ [6].

Η χρήση της τεχνικής SPR στην αίσθηση αερίων έγκειται στο γεγονός ότι η γωνία συντονισμού ενός μετάλλου διαφοροποιείται αν στο μέταλλο προσκολληθούν κόκκοι του προς ανίχνευση αερίου. Συνεπώς από την αλλαγή της έντασης της ανακλώμενης δέσμης, μέσω μιας φωτοδιόδου, μπορούμε να διαπιστώσουμε αν υπάρχει κάποια μετατόπιση της γωνίας συντονισμού και έτσι να διαπιστώσουμε την ύπαρξη κάποιου αερίου καθώς και να μετρήσουμε την περιεκτικότητά του. Μια τυπική διάταξη SPR που χρησιμοποιεί πρίσμα για την οδήγηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας φαίνεται στο σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: σχηματική απεικόνιση ενός SPR αισθητήρα. L: πηγή φωτεινής δέσμης, D: φωτοδίοδος, P: πρίσμα, S: επιφάνεια αισθητήρα. Η πιο έντονη γραμμή συμβολίζει την ανακλώμενη δέσμη όταν υφίσταται συντονισμός, ενώ η λιγότερη έντονη όταν η γωνία συντονισμού έχει πλέον μετατοπιστεί (κατά την απορρόφηση αερίου) [1].

Μεγάλη ώθηση στην τεχνολογία των SPR αισθητήρων έχουν δώσει τα τελευταία χρόνια οι οπτικές ίνες. Οι SPR αισθητήρες οπτικών ινών (FO-SPR) έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτούς που βασίζονται στη χρησιμοποίηση πρίσματος. Καταρχήν, λόγω της χαμηλής τιμής των οπτικών ινών μπορούν να κατασκευαστούν αισθητήρες μιας χρήσης. Επιπλέον, λόγω του ότι δεν έχουν κινούμενα εξαρτήματα, είναι πιο ευέλικτοι σε μετακινήσεις και μπορούν να γίνουν και ολοκληρωμένο κύκλωμα. Τέλος έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν

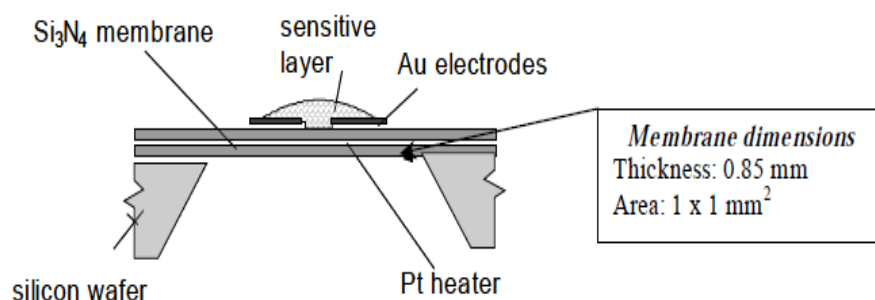
οπτικά σήματα σε μεγάλες αποστάσεις με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται από μια πολύ ευρύτερη εμβέλεια λειτουργίας.

Συνοψίζοντας, οι οπτικές μέθοδοι για την αίσθηση αερίων συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές. Μερικά από αυτά είναι ο πολύ ακριβής προσδιορισμός του αερίου που ανιχνεύεται, η δυνατότητα μέτρησης από απόσταση και χωρίς επαφή, η ασφάλεια ακόμα και σε περιβάλλον με επιβλαβή ή εύφλεκτα αέρια.

Ωστόσο παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος και η μειωμένη αξιοπιστία, αφού η κατασκευή οπτικών εξαρτημάτων που να είναι πολύ ακριβή είναι δύσκολη και κοστίζει. Βέβαια τα παραπάνω προβλήματα έχουν αρχίσει να φθίνουν με την εισαγωγή της τεχνολογίας των οπτικών ινών.

1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αερίων (Σχήμα 1.4) εκμεταλλεύονται χημικές αντιδράσεις οξειδαναγωγής που συμβαίνουν ανάμεσα στο προς ανίχνευση αέριο και τα ηλεκτρόδια τους προκειμένου να 'αισθανθούν' μια αλλαγή στο ρεύμα ή την τάση που συμβαίνει λόγω των αντιδράσεων αυτών. Συνήθως συμπεριλαμβάνουν δυο ηλεκτρόδια (μια άνοδο και μια κάθοδο) σε επαφή με έναν υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη, τα οποία περικλείονται από ένα πλαίσιο. Στην κορυφή του πλαισίου υπάρχει μια μεμβράνη που επιτρέπει την είσοδο στο προς ανίχνευση αέριο. Όταν το αέριο εισέλθει στο πλαίσιο, στην άνοδο λαμβάνει χώρα αντίδραση οξείδωσης, ενώ στην κάθοδο αντίδραση αναγωγής. Σαν αποτέλεσμα δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα αφού τα θετικά ιόντα πηγαίνουν προς την κάθοδο ενώ τα αρνητικά προς την άνοδο. Οξειδωτικά αέρια όπως το οξυγόνο και τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με το ηλεκτρόδιο της καθόδου σε αντίθεση με τα αναγωγικά αέρια, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα που αντιδρούν με το ηλεκτρόδιο της ανόδου [7].



Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση ενός ηλεκτροχημικού αισθητήρα. Το συγκεκριμένο μοντέλο κατασκευάζεται στο ινστιτούτο μικροτεχνολογίας του Neuchatel στην Ελβετία [7].

Η αλλαγή ενός ηλεκτρικού μεγέθους του αισθητήρα μετά την αντίδρασή του με το αέριο μας δείχνει την ύπαρξη του αερίου στο περιβάλλον. Ανάλογα με το αν μεταβάλλεται η τάση ή το ρεύμα έχουμε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τύπου τάσης ή τύπου ρεύματος. Το ρεύμα ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη αποτελεί το σήμα ανίχνευσης στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τύπου ρεύματος [7]. Στους αισθητήρες τύπου τάσης, το σήμα ανίχνευσης αποτελεί η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων λόγω των διαφορετικών μερικών πιέσεων στις δυο πλευρές του περιβλήματος του αισθητήρα [2].

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες στερεάς κατάστασης βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στην βιομηχανία αυτοκινήτων, όπου χρησιμοποιούνται στα συστήματα καταλυτών TWC (three-way catalyst systems). Συνήθως βασίζονται στον ηλεκτρολύτη ύττρια ζιρκόνια (YSZ) και σε ηλεκτρόδια φτιαγμένα από οξειδία μετάλλου. Ωστόσο η εφαρμογή τους δεν περιορίζεται εκεί [1]. Χρησιμοποιούνται ακόμα για την καταγραφή αερίων που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, για τον έλεγχο της ποιότητας του αέρα σε σπίτια και χώρους εργασίας και για την ασφάλεια χώρων όπου μπορεί να υπάρξει διαρροή εύφλεκτων ή τοξικών αερίων (π.χ. ορυχεία).

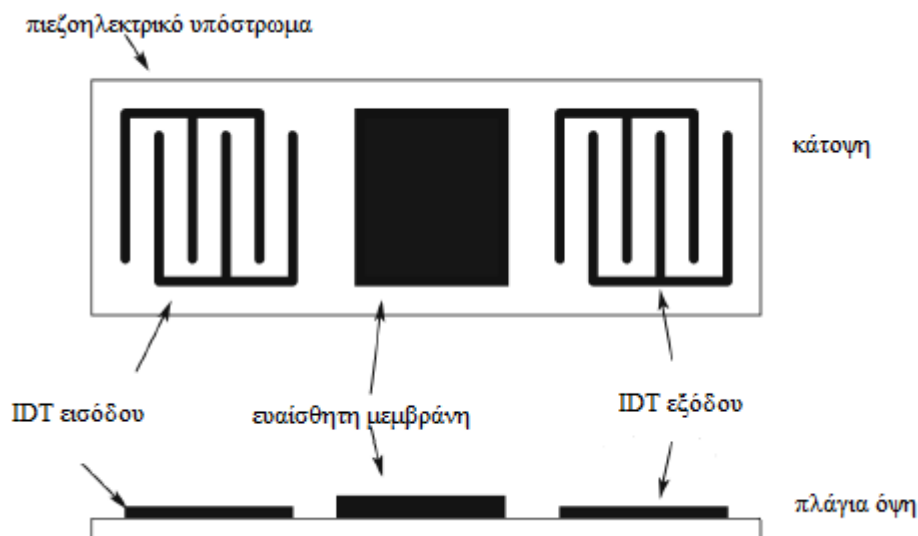
Συνεπώς για να έχουν τόσο μεγάλη εφαρμογή παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η μεγάλη ευαισθησία και η αξιόπιστη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες (800 °C). Βέβαια εμφανίζουν και δυο κύρια μειονεκτήματα: (i) το γεγονός ότι αν εκτεθούν σε ένα μείγμα αερίων μπορεί να είναι ευαίσθητοι σε περισσότερα από ένα αέρια δηλαδή να μην εμφανίζουν επιλεκτικότητα σε ένα και μοναδικό αέριο (ii) το γεγονός ότι δεν παρουσιάζουν μακροχρόνια σταθερότητα όταν λειτουργούν σε σκληρές συνθήκες [1]. Το δεύτερο αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα, αφού οι αισθητήρες στους καταλύτες των αυτοκινήτων, που είναι η σημαντικότερη εφαρμογή ηλεκτροχημικών αισθητήρων, πρέπει να λειτουργούν για περισσότερο από δέκα χρόνια. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων σημαντικές υποσχέσεις αφήνει η χρησιμοποίηση νανοδομών στη θέση των παραδοσιακών ηλεκτροδίων. Επιπλέον τα νανοηλεκτρόδια μπορούν να οδηγήσουν στην μείωση του μεγέθους, του κόστους και της κατανάλωσης ισχύος των αισθητήρων.

1.7 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΑΚΟΥΣΤΙΚΩΝ ΚΥΜΑΤΩΝ (SAW)

Ένας αισθητήρας επιφανειακών ακουστικών κυμάτων αποτελείται από ένα υπόστρωμα κατασκευασμένο με ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό (χαλαζίας, lithium niobate, zinc oxide), δύο μεταλλικές επιστρώσεις (interdigital transducers-IDTs) που μετατρέπουν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα σε ακουστικό και αντίστροφα και μια ευαίσθητη μεμβράνη στην επιφάνεια της οποίας απορροφάται το προς ανίχνευση αέριο (σχήμα 1.5). Η μεμβράνη τοποθετείται ανάμεσα στις μεταλλικές επιστρώσεις και συνήθως είναι κατασκευασμένη από κάποιο πολυμερές. Όταν στη μία από τις δύο επιστρώσεις εφαρμοστεί ένα ac σήμα δημιουργείται ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα, το οποίο μέσω του IDT 'γεννά' ένα επιφανειακό ακουστικό κύμα. Το κύμα αυτό μεταδίδεται μέσω του πιεζοηλεκτρικού υποστρώματος κατά μήκος της διάταξης και συναντά την ευαίσθητη μεμβράνη. Αν στη μεμβράνη έχουν απορροφηθεί μόρια αερίου, το ακουστικό κύμα συναντά ανωμαλίες στην επιφάνειά της με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η συχνότητά του. Η διαφοροποίηση αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta f = \frac{\Delta f_p C_v K_p}{\rho_p}$$

όπου Δf_p είναι η αλλαγή στη συχνότητα που προκαλείται από τη μεμβράνη πριν την απορρόφηση, C_v είναι η συγκέντρωση του αερίου, η K_p είναι σταθερά και ρ_p η πυκνότητα της μεμβράνης [4]. Αφού περάσει τη μεμβράνη το ακουστικό κύμα με τη διαφοροποιημένη συχνότητα ανιχνεύεται από το δεύτερο IDT και μετατρέπεται σε ηλεκτρομαγνητικό κύμα το οποίο τελικά μετράμε για να ανιχνεύσουμε το αέριο [8].



Σχήμα 1.5: Αναπαράσταση ενός SAW αισθητήρα αερίου [4].

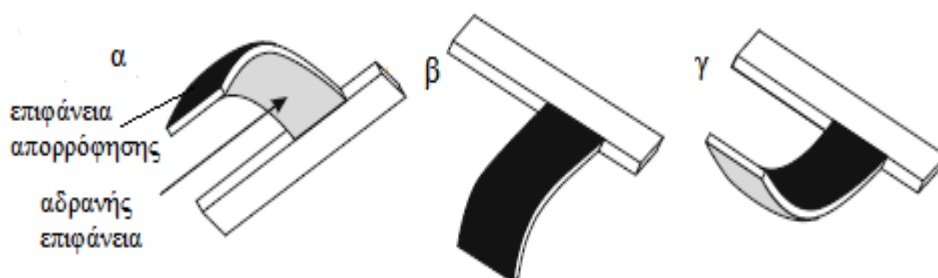
Συνήθως, οι συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων παράγονται με τη μέθοδο της φωτολιθογραφίας, αν και κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες τεχνικές (screen printing, dip coating, spin coating). Η ευαισθησία τους σε ένα συγκεκριμένο αέριο εξαρτάται από τον τύπο της ευαίσθητης μεμβράνης που χρησιμοποιούν. Όπως αναφέραμε παραπάνω η μεμβράνη αυτή κατασκευάζεται συνήθως από κάποιο πολυμερές. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα κατασκευής αισθητήρων που χρησιμοποιούν διατάξεις συσκευών SAW με διαφορετικά πολυμερή, ώστε να μπορούν να ανιχνεύουν μια μεγάλη ποικιλία από αέρια. Με τέτοιους αισθητήρες έχουν ανιχνευτεί οργανικές ουσίες σε πολύ μικρές περιεκτικότητες της τάξης των λίγων ppm. Παρόλα τα πλεονεκτήματά τους, οι αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα. Αυτά είναι κυρίως η υψηλή ευαισθησία τους σε ηλεκτρομαγνητικό θόρυβο λόγω του ότι λειτουργούν σε υψηλές συχνότητες, ο ακριβός εξοπλισμός που χρησιμοποιούν καθώς και η δυσκολία αναπαραγωγής αισθητήρων με ίδια χαρακτηριστικά.

1.8 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Οι αισθητήρες μηχανικού τύπου βασίζονται σε μικροδοκούς (microcantilevers). Οι μικροδοκοί αυτοί συμπεριφέρονται σαν αισθητήρες φυσικών, χημικών ή βιολογικών διεργασιών μέσω της μηχανικής τους παραμόρφωσης ή της αλλαγής της συχνότητας ταλάντωσής τους [9]. Για να γίνει πιο κατανοητός ο τρόπος λειτουργίας τους μπορούμε να φανταστούμε έναν βατήρα πισίνας, ο οποίος πάλλεται όταν ένας άνθρωπος κινείται πάνω του. Αντίστοιχη κίνηση εκτελεί και μια μικροδοκός όταν βρεθεί σε περιβάλλον με το προς ανίχνευση συστατικό.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η απορρόφηση των μορίων ενός ρευστού (π.χ. αέριο) μπορεί να προκαλέσει είτε αλλαγή στη συχνότητα ταλάντωσης της μικροδοκού, είτε την μηχανική της παραμόρφωση. Για παράδειγμα, το ιξώδες, η πυκνότητα ή η ροή ενός ρευστού μπορεί να μετρηθούν από την ανίχνευση αλλαγών στη συχνότητα ταλάντωσης. Αντίθετα, η ξαφνική παρουσία ενός αερίου στο περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε ένα μόνιμο λύγισμα της μικροδοκού, το οποίο μετράμε για να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα. Όσο αφορά τη δομή των μικροδοκών, αυτές αποτελούνται συνήθως από δυο υλικά: ένα μέταλλο (Au, Pd) το οποίο παρουσιάζει απορρόφηση στο προς ανίχνευση συστατικό και ένα υλικό που οι ιδιότητές του δεν μεταβάλλονται από την παρουσία του συστατικού αυτού [1] (σχήμα 1.6). Έτσι η απορρόφηση μορίων από την πάνω επιφάνεια της δοκού, που αποτελείται από μέταλλο, οδηγεί στην μεταβολή των μηχανικών της ιδιοτήτων και τελικά στην κύρτωση της. Η κύρτωση αυτή, στους

περισσότερους αισθητήρες μετριέται με τρεις τρόπους: α) με χρήση πιεζοηλεκτρικών στοιχείων, β) με μέτρηση χωρητικότητας, γ) με οπτικές μεθόδους.



Σχήμα 1.6: α) σχηματική απεικόνιση μικροδοκού με τις δυο πλευρές. β) κύρτωση προς τα κάτω. γ) κύρτωση προς τα πάνω [1].

1.8.1 Μέτρηση με πιεζοηλεκτρικά στοιχεία

Στην περίπτωση αυτή, οι μικροδοκοί έχουν μέσα τους πιεζοαντιστάσεις οι οποίες αλλάζουν τιμή αν πάνω τους ασκηθεί κάποια δύναμη. Έτσι με την παραμόρφωση της μικροδοκού παρατηρείται αλλαγή στην αντίστασή της. Αν λοιπόν τοποθετηθεί σε μια γέφυρα Wheatstone παρατηρούμε μια αλλαγή στην τάση εξόδου της γέφυρας, η οποία με κατάλληλη βαθμονόμηση μας επιτρέπει να μετρήσουμε την περιεκτικότητα του ρευστού προς ανίχνευση.

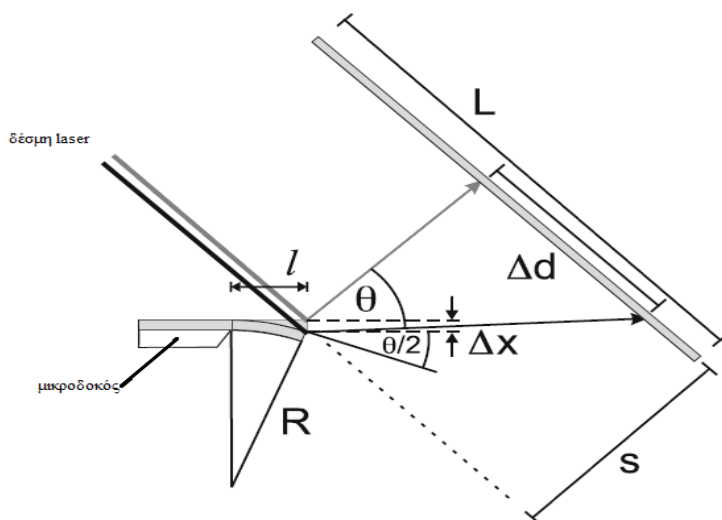
1.8.2 Μέτρηση με προσδιορισμό χωρητικότητας

Οι διατάξεις μηχανικών αισθητήρων οι οποίοι μετρούν αλλαγή στη χωρητικότητα αποτελούνται από δυο μικροδοκούς. Η μια είναι ακλόνητη, ενώ η άλλη παραμορφώνεται όταν απορροφήσει μόρια αερίου ή άλλου ρευστού. Σε καθμία συνδέεται και ένα ηλεκτρόδιο. Τα δυο ηλεκτρόδια είναι μονωμένα μεταξύ τους. Όταν η μια δοκός παραμορφωθεί, η χωρητικότητα ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια μεταβάλλεται. Από τη μεταβολή αυτή μπορεί να προσδιοριστεί η μετατόπιση της δοκού και συνεπώς η περιεκτικότητα.

1.8.3 Μέτρηση με οπτικές μεθόδους

Οι οπτικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνότερα για τη μέτρηση της παραμόρφωσης των μικροδοκών στους αισθητήρες μηχανικού τύπου. Ο απλός μηχανισμός λειτουργίας τους βασίζεται στη μέτρηση της μετατόπισης που παρουσιάζει μια ανακλώμενη δέσμη μετά τη μετατόπιση της δοκού. Πιο συγκεκριμένα ακτινοβολούμε τη μικροδοκό με μια δέσμη laser, η οποία ανακλάται και η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει σε μια φωτοδίοδο. Όταν λόγω της απορρόφησης των μορίων ενός ρευστού προκαλείται κύρτωση, η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει

σε άλλο σημείο της φωτοδιόδου με αποτέλεσμα να έχουμε μια μετατόπιση Δd . Αν θεωρήσουμε ότι η δοκός λυγίζει κατά Δx τα δυο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση: $\Delta x = \frac{l \times \Delta d}{4s}$, όπου l το μήκος της μικροδοκού και s η απόσταση της φωτοδιόδου από τη δέσμη laser [1]. Μια απεικόνιση του παραπάνω μηχανισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7:
μηχανισμός που αξιοποιεί την ανακλώμενη δέσμη προκειμένου να μετρήσει την κύρτωση της δοκού [1].

1.8.4 Αίσθηση αερίων με αισθητήρες μηχανικού τύπου

Οι μηχανικοί αισθητήρες που βασίζονται στην κύρτωση ή την ταλάντωση μικροδοκών βρίσκουν πολλαπλή εφαρμογή όχι μόνο στην ανίχνευση αερίων αλλά και στην μέτρηση υγρασίας, θερμοκρασίας και ιξώδους. Επιπλέον υπάρχουν αισθητήρες τέτοιου τύπου που χρησιμοποιούνται στη διάγνωση του καρκίνου του προστάτη και της στεφανιαίας νόσου με αξιοσημείωτα αποτελέσματα όσο αφορά την ταχύτητα και την ακρίβεια της διάγνωσης [9]. Στο πεδίο της αίσθησης αερίων γίνεται έρευνα πάνω στα υλικά τα οποία είναι κατάλληλα για την κατασκευή μικροδοκών και στην συμπεριφορά που αυτές παρουσιάζουν κατά την έκθεση τους σε συγκεκριμένα αέρια. Αξίζει να αναφερθεί η ανίχνευση H_2 με μικροδοκούς κατασκευασμένες από παλλάδιο, όπου η κύρτωση είναι αντιστρέψιμη και η περιεκτικότητα που ανιχνεύεται αρκετά χαμηλή (0,4%). Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ανίχνευση CO από μικροδοκούς κατασκευασμένες με νικέλιο το οποίο περιέχει οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO). Τέλος έχουν γίνει αρκετές δημοσιεύσεις που ασχολούνται με άλλα αέρια όπως HCN, HF και Freon [1]. Κλείνοντας πρέπει να τονίσουμε ότι όπως και σε άλλες κατηγορίες αισθητήρων, έτσι και στους μηχανικούς το μέλλον βρίσκεται στη νανοτεχνολογία και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή νανοδοκών οι οποίες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα.

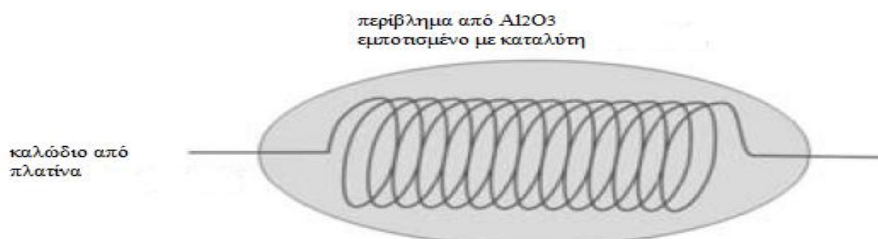
1.9 ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Οι θερμιδομετρικοί αισθητήρες βασίζουν τη λειτουργία τους σε θερμοκρασιακές μεταβολές που προκαλούνται όταν το προς ανίχνευση αέριο εισέρχεται στο περιβάλλον όπου λειτουργεί ο αισθητήρας [2]. Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες θερμιδομετρικών αισθητήρων. Στην πρώτη κατηγορία βρίσκονται αυτοί οι οποίοι εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση ενός εύφλεκτου αερίου και οδηγεί στην αλλαγή της θερμοκρασίας. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τους αισθητήρες που βασίζονται στη διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν διάφορα αέρια. Τέλος στην τρίτη κατηγορία κατατάσσονται οι αισθητήρες που ανιχνεύουν τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την αντίδραση ενός αναγωγικού αερίου με ένα στοιχείο αίσθησης [1]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι παραπάνω κατηγορίες.

1.9.1 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες καύσης (catalytic combustion)

Όταν ένα εύφλεκτο αέριο (π.χ. μεθάνιο) βρίσκεται σε περιβάλλον με οξυγόνο, μπορεί να αντιδράσει με αυτό. Η συγκεκριμένη χημική αντίδραση ονομάζεται καύση και μαζί με τα προϊόντα εκλύεται θερμότητα. Η θερμότητα αυτή προκαλεί θερμοκρασιακή μεταβολή, την οποία προσπαθούν να ανιχνεύσουν οι αισθητήρες αυτού του τύπου. Ωστόσο, πολλές φορές η ενέργεια ενεργοποίησης για να ξεκινήσει η καύση είναι αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα να χρειάζεται κάποιος καταλύτης για να 'βοηθήσει' την πραγματοποίησή της.

Χαρακτηριστικοί αισθητήρες αυτού του τύπου είναι τα pellistors (pellet resistors). Ένα pellistor αποτελείται από ένα πηνίο κατασκευασμένο από πλατίνα, που είναι ενσωματωμένο σε μια μάζα από κεραμικό (συνήθως οξειδίο του αλουμινίου Al_2O_3) (σχήμα 1.8). Το κεραμικό μάλιστα είναι εμποτισμένο με κάποιο καταλύτη που βοηθά την καύση.



Σχήμα 1.8: Ενδεικτική απεικόνιση ενός pellistor [1].

Η αρχή λειτουργίας είναι η εξής: Στις δύο από τις τέσσερις θέσεις μιας γέφυρας Wheatstone τοποθετούνται ένα pellistor που το περίβλημά του είναι εμποτισμένο με καταλύτη και ένα που δεν περιέχει καταλύτη και χρησιμοποιείται σαν αναφορά ώστε να ελαχιστοποιείται η επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων (θερμοκρασία, υγρασία) στην αίσθηση. Στο πηνίο του ενεργού pellistor (που περιέχει καταλύτη) ρέει ρεύμα με σκοπό να επιτευχθεί θερμοκρασία στην οποία η καύση πραγματοποιείται εύκολα. Όταν λοιπόν κάποιο εύφλεκτο αέριο βρεθεί στο περιβάλλον πραγματοποιείται καύση στο εμποτισμένο με καταλύτη περίβλημα, με συνέπεια την αλλαγή της αντίστασης του πηνίου. Η αλλαγή αυτή ανιχνεύεται μέσω της τάσης εξόδου της γέφυρας.

Τα pellistors χρησιμοποιούνται κυρίως σαν ανιχνευτές εύφλεκτων αερίων σε χώρους όπου η παρουσία τους είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα ενός ορυχείου. Παρόλη την ευρεία χρησιμοποίησή τους παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως η αδυναμία μετακίνησης, η χαμηλή ευαισθησία σε περιβάλλοντα με έλλειψη οξυγόνου, και ο 'δηλητηρίαση' τους συστατικά ορισμένων αερίων μιγμάτων.

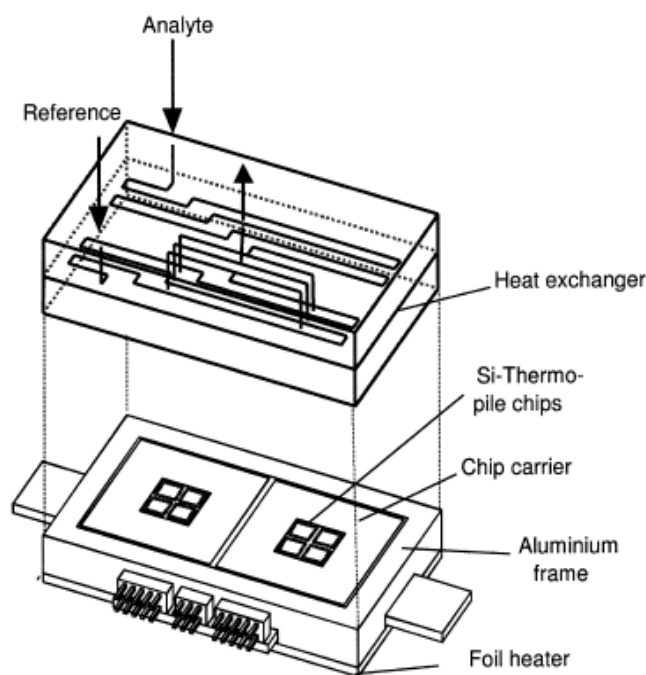
1.9.2 Αισθητήρες θερμικής αγωγιμότητας

Οι αισθητήρες θερμικής αγωγιμότητας βασίζονται στη σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητας του προς ανίχνευση αερίου με αυτή ενός αερίου αναφοράς (συνήθως αέρας). Πιο συγκεκριμένα, ένας τέτοιος αισθητήρας αποτελείται από ένα θερμίστορ το οποίο έρχεται σε επαφή με το αέριο που μας ενδιαφέρει. Ένα άλλο θερμίστορ, το οποίο λειτουργεί σαν αναφορά βρίσκεται κλεισμένο σε ένα πλαίσιο, απομονωμένο από το αέριο. Αν το δείγμα που εξετάζουμε έχει θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από το αέριο αναφοράς, τότε απάγεται θερμότητα και η θερμοκρασία πέφτει. Αν έχει μικρότερη, τότε εκλύεται θερμότητα και η θερμοκρασία μεγαλώνει. Ανάλογα με τις θερμοκρασιακές μεταβολές μεταβάλλεται και αντίσταση του θερμίστορ. Η αλλαγή στην αντίσταση ανιχνεύεται μέσω μιας γέφυρας Wheatstone, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι αέρια με θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τη θερμική αγωγιμότητα αναφοράς ανιχνεύονται ευκολότερα σε σχέση με αέρια με μικρότερη θερμική αγωγιμότητα. Επιπλέον αέρια όπως το άζωτο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο, τα οξείδια του αζώτου που έχουν θερμική αγωγιμότητα πολύ κοντινή με αυτή του αέρα, δεν γίνεται να ανιχνευθούν αν αέριο αναφοράς είναι ο αέρας [1].

1.9.3 Αισθητήρες θερμικής απορρόφησης

Οι αισθητήρες αυτοί βασίζονται στη λειτουργία τους στη μέτρηση της θερμότητας που εκλύεται κατά την απορρόφηση ενός αερίου από την επιφάνεια ενός στερεού (π.χ. λεπτό υμένιο μετάλλου). Ωστόσο, η μέτρηση τόσο μικρών ποσοτήτων θερμότητας είναι μια δύσκολη διαδικασία που απαιτεί μεθόδους με μεγάλη ευαισθησία και ακρίβεια. Η λύση στο παραπάνω πρόβλημα δόθηκε με τη διαθεσιμότητα ολοκληρωμένων κυκλωμάτων που περιέχουν διατάξεις πολλών θερμοζευγών (thermopiles). Τα κυκλώματα αυτά μπορούν να μετρήσουν θερμότητα της τάξης των 100 nJ [10]. Μια αισθητήρια διάταξη που χρησιμοποιεί ολοκληρωμένα κυκλώματα με thermopiles για την ανίχνευση της θερμότητας που εκλύεται κατά την απορρόφηση αερίου φαίνεται στο σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9: Θερμιδομετρικός αισθητήρας με δυο thermopile chips για την ανίχνευση θερμοκρασιακών μεταβολών κατά την απορρόφηση αναγωγικού αερίου από κατάλληλο αισθητήριο στρώμα (sensing layer) [10].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΑΙΣΘΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων που χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες αερίων είναι συνήθως πολυκρυσταλλικά υλικά. Η δομή των κρυστάλλων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος η οποία επηρεάζει τις ιδιότητες των ηλεκτρικών φορέων του υλικού, την πυκνότητα των επιφανειακών ηλεκτρονιακών καταστάσεων, την ενέργεια που απαιτείται για την απορρόφηση ή την εκρόφηση του αερίου, την ενέργεια σχηματισμού των διάφορων στοιχειομετρικών ατελειών που καθορίζουν τον τύπο της αγωγιμότητας του ημιαγωγού κ.α. Έτσι είναι σημαντικό να γνωρίζουμε με κάθε λεπτομέρεια τις κρυσταλλικές ιδιότητες του υλικού αίσθησης ώστε να οδηγηθούμε στην κατάλληλη επιλογή και στην συνεπώς στη βελτιστοποίηση της απόδοσης του αισθητήρα.

Οι κρυσταλλικές ιδιότητες του υλικού και πιο συγκεκριμένα η κρυσταλλογραφική διεύθυνση του επιπέδου που υπερισχύει μπορεί να καθοριστεί σε μεγάλο βαθμό από τις τεχνικές εναπόθεσης. Επομένως, με την επιλογή κατάλληλων μεθόδων και τεχνικών εναπόθεσης μπορούμε να καθορίσουμε ποια κρυσταλλογραφικά επίπεδα θα υπερισχύουν και συνεπώς να καθορίσουμε τις ιδιότητες αίσθησης του υλικού. Παραδείγματος χάρη, στο SnO_2 τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (110), (011) και (101) παρουσιάζουν διαφορετικές ενέργειες επιφανειακών καταστάσεων και συνεπώς διαφορετική συμπεριφορά κατά την αλληλεπίδρασή τους με αναγωγικά αέρια [31]. Η υπερίσχυση των ιδιοτήτων της μιας ή της άλλης κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης επηρεάζει τη συμπεριφορά του αισθητήρα και γι' αυτό είναι αναγκαία η μελέτη και ο έλεγχος τους. Τέλεια κρυσταλλογραφική δομή παρουσιάζουν οι διατάξεις μιας διάστασης, με αποτέλεσμα να είναι ιδανικές για τη μελέτη της επίδρασης της κρυσταλλικής δομής στην αίσθηση αερίων [31].

Στα επόμενα γίνεται αναφορά στις κρυσταλλικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες ορισμένων ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων με σημαντική εφαρμογή στην αίσθηση αερίων. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην κατανόηση της δομής των οξειδίων του χαλκού που αποτελούν και το αντικείμενο του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας.

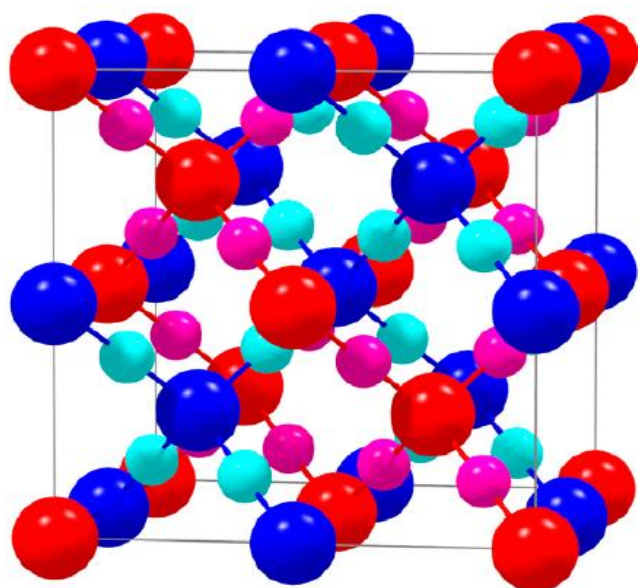
2.2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (I) (CUPROUS OXIDE-Cu₂O)

Το Cuprous oxide είναι ένας ημιαγωγός p-τύπου με άμεσο ενεργειακό διάκενο 2,17 eV και πολλές πρακτικές εφαρμογές (π.χ. μετατροπή ηλιακής ενέργειας, κατάλυση). Από το 1950 το Cu₂O έχει μελετηθεί συστηματικά για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων του όπως η υπεραγωγιμότητα που εμφανίζει σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο μέχρι σήμερα οι διάφορες μελέτες δεν έχουν καταλήξει σε ένα πλήρως αποδεκτό μοντέλο της ηλεκτρονιακής δομής και των δεσμών που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο του Cuprous oxide. Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση που επιχειρεί να παρουσιάσει τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του.

2.2.1 Κρυσταλλική δομή

Ο κρύσταλλος του οξειδίου του χαλκού (I) παρουσιάζει κυβική συμμετρία και ουσιαστικά αποτελείται από δύο υποπλέγματα ατόμων χαλκού και οξυγόνου αντίστοιχα. Τα άτομα χαλκού είναι οργανωμένα σε κρυσταλλική δομή πυκνής διάταξης (FCC), ενώ τα άτομα του οξυγόνου σε ενδοκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (BCC). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1 κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται με τέσσερα άτομα χαλκού που βρίσκονται σε τετραεδρική διάταξη και κάθε άτομο χαλκού συνδέεται με δυο άτομα οξυγόνου σε γραμμική διάταξη. Το μήκος των δεσμών ανάμεσα στο χαλκό και το οξυγόνο είναι 1,84 Å που είναι ασυνήθιστα μικρό σε σύγκριση με άλλα οξείδια μετάλλων [37].

Σχήμα 2.1: Απεικόνιση κρυστάλλου οξειδίου χαλκού (I). Οι πιο μεγάλες



σφαίρες απεικονίζουν τα άτομα του οξυγόνου (ατομική ακτίνα: $r=1,32 \text{ \AA}$) ενώ οι μικρότερες τα άτομα του χαλκού ($r=0,96 \text{ \AA}$). Επίσης απεικονίζονται τα δύο δίκτυα, με δομή όμοια με αυτή του χριστοβαλίτη που απαρτίζουν τον κρύσταλλο. Κόκκινα και ροζ είναι τα άτομα του ενός, ενώ μπλε και γαλάζιο τα μόρια του άλλου [37].

Εναλλακτικά, μπορούμε να πούμε ότι ο κρύσταλλος του οξειδίου χαλκού (I) αποτελείται από δύο όμοια δίκτυα ατόμων, με δομή όμοια με αυτή του χριστοβαλίτη. Οι δεσμοί ανάμεσα στα δύο δίκτυα είναι δευτερεύοντες (Van der Waals) με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ισχυρή σύνδεση μεταξύ τους. Έτσι είναι πιο εύκολο να σπάσουν οι δεσμοί ανάμεσα στα δυο δίκτυα παρά οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου και χαλκού.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας [37] με τις κρυσταλλικές παραμέτρους των δύο οξειδίων του χαλκού (cuprous oxide-cupric oxide).

	Cu₂O	CuO
Σχήμα κρυστάλλου	κυβικό	μονοκλινές
Παράμετροι πλέγματος	a=4,27 Å	a=4.6837 Å b=3,4226 Å c=5,1288 Å β=99,54°
Αποστάσεις ατόμων		
d_{Cu-O}	1,84 Å	1,95 Å
d_{O-O}	3,68 Å	2,62 Å
d_{Cu-Cu}	3,02 Å	2.90 Å

2.2.2 Ηλεκτρονιακή δομή και τύπος δεσμών

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο του χαλκού είναι: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1]$ και στο άτομο του οξυγόνου: $[1s^2 2s^2 2p^4]$. Με βάση το κλασικό μοντέλο του ιοντικού δεσμού, το Cu₂O σχηματίζεται από κατιόντα χαλκού Cu⁺ που συνδέονται ιοντικά με ανιόντα οξυγόνου O⁻². Στην περίπτωση αυτή ο χαλκός χάνει ένα ηλεκτρόνιο από το 4s τροχιακό το οποίο συμμετέχει στη δημιουργία του δεσμού, παραμένουν όμως πλήρη τα 3d τροχιακά.

Το παραπάνω μοντέλο είναι απλό, ωστόσο δεν μπορεί να εξηγήσει βασικά δομικά χαρακτηριστικά του cuprous oxide. Πρώτον δεν μπορεί να εξηγήσει τη γραμμική σύνδεση του χαλκού με δυο άτομα οξυγόνου (O-Cu-O) και δεύτερον δεν δικαιολογεί τη συγκράτηση των δυο δικτύων με δομή χριστοβαλίτη μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, επειδή οι αποστάσεις ανάμεσα στα ιόντα χαλκού (Cu-Cu) και τα ιόντα οξυγόνου (O-O) είναι πολύ μικρές, τα δυο δίκτυα θα απωθούνταν μεταξύ τους και η δομή θα ήταν ασταθής [39]. Έτσι κάποιος δεσμός πρέπει να υπάρχει, ο οποίος θα τα κρατά ενωμένα και ο οποίος δεν δικαιολογείται από το ιοντικό μοντέλο.

Για να εξηγηθούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά του cuprous oxide θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα υβριδισμός ανάμεσα στα 3d και τα 4s, 4p τροχιακά του χαλκού. Δηλαδή ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε 3d τροχιακά μεταβαίνουν σε 4s ή 4p προκειμένου να συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμών ανάμεσα στα άτομα χαλκού και οξυγόνου ή ανάμεσα στα άτομα του χαλκού [38], [39]. Έτσι μπορεί να εξηγηθεί και η σύνδεση ενός ατόμου χαλκού με δύο άτομα οξυγόνου και η συγκράτηση των δυο δικτύων μεταξύ τους, αφού υπάρχει η δυνατότητα δεσμού ανάμεσα σε άτομα χαλκού. Επιπλέον τα ηλεκτρόνια που μεταβαίνουν σε 4s τροχιακά δημιουργούν οπές οι οποίες ευθύνονται μαζί με τις στοιχειομετρικές ατέλειες για την τύπου-p αγωγιμότητα που παρουσιάζει το οξειδίο χαλκού (I) [37].

Η ύπαρξη υβριδισμού ανάμεσα στα 3d και 4sp τροχιακά του χαλκού, έχει αποδειχθεί με ποικίλες μεθόδους (LDA, scGW, μελέτη φάσματος εκπομπής), ωστόσο σε πολλές από αυτές έχει υπερεκτιμηθεί τόσο η ποσότητα του φορτίου που μεταφέρεται, όσο και η ομοιοπολική φύση των δεσμών που σχηματίζονται. Έτσι ακόμα και σήμερα η έρευνα συνεχίζεται για τον ακριβή προσδιορισμό της πυκνότητας του φορτίου και της φύση των δεσμών στον κρύσταλλο του Cuprous oxide.

2.2.3 Προέλευση αγωγιμότητας p-τύπου

Τα περισσότερα οξειδία μετάλλων με μεγάλο ενεργειακό διάκενο είναι στοιχειομετρικά και παρουσιάζουν συμπεριφορά μονωτή. Ωστόσο υπάρχουν και κάποια όπως τα ZnO, WO₃, Cu₂O που έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά, η οποία σε γενικές γραμμές οφείλεται σε εγγενείς στοιχειομετρικές ατέλειες. Υπάρχουν τρεις βασικές παράμετροι που καθορίζουν τον τύπο της αγωγιμότητας: α) το είδος ατέλειας που χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να δημιουργηθεί και άρα υπερτερεί. Έτσι σε ένα οξειδίο μπορεί να έχουμε κενές θέσεις κατιόντων (cation vacancies) ή ανιόντων (anion vacancies) ή ακόμα πλεγματικές θέσεις καλυμμένες από επιπλέον κατιόντα (cation interstitials) ή ανιόντα (anion interstitials), β) η ενέργεια ιονισμού των ατελειών, δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία ενός ηλεκτρικού φορέα (οπή ή ηλεκτρόνιο), γ) η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ατελειών (hole/electron killers) οι οποίες δρουν είτε σαν δότες είτε σαν αποδέκτες και εξουδετερώνουν τους ηλεκτρικούς φορείς [40]. Παρακάτω εξετάζεται καθεμία από τις παραμέτρους για το Cuprous oxide.

Στο Cuprous oxide, η στοιχειομετρική ατέλεια που υπερτερεί είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων χαλκού (V_{Cu}), γεγονός που οφείλεται στη σχετικά μικρή ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία τους. Ο βασικός λόγος για τον οποίο η ενέργεια αυτή είναι χαμηλή είναι ότι τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους βρίσκονται σε υψηλές ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα οι δεσμοί που σχηματίζονται να μην είναι σταθεροί και να σπάνε εύκολα. Συγκεκριμένα η ενθαλπία δημιουργίας των V_{Cu} , σε συνθήκες περίσσειας χαλκού είναι $\Delta H(V_{Cu})=0,7eV$, ενώ ο σχηματισμός oxygen interstitials απαιτεί $\Delta H(O_i)=1,3eV$ ή $1,8eV$ [40]. Επιπλέον όσο λιγότερος χαλκός και όσο

περισσότερο οξυγόνο υπάρχει κατά το σχηματισμό του οξειδίου, τόσο μικραίνει η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία V_{Cu} και O_i , ενώ αυξάνεται η ενέργεια σχηματισμού κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies- V_O) και επιπλέον κατειλημμένων πλεγματικών θέσεων από ιόντα χαλκού (copper interstitials- Cu_i).

Η ενέργεια για τον ιονισμό των αποδεκτών (κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων χαλκού) στο Cuprous oxide έχει υπολογιστεί ότι είναι $E_V+0,28$ eV, όπου E_V η μέγιστη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους. Η ενέργεια αυτή είναι σχετικά μικρή σε σχέση με άλλα οξείδια και επιτρέπει την δημιουργία οπών σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις ώστε να υπάρχει αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Ωστόσο δε λαμβάνει χώρα ιονισμός όλως των αποδεκτών γεγονός που αποδεικνύεται από τη διαφορά της συγκέντρωσης κενών θέσεων κατιόντων ($\sim 10^{20}$ cm⁻³) και οπών ($\sim 10^{18}$ cm⁻³) [40].

Τέλος πρέπει να εξετάσουμε τις στοιχειομετρικές ατέλειες οι οποίες δρουν σαν δότες με αποτέλεσμα να συμβάλλουν στην εξαφάνιση των ελεύθερων οπών. Τέτοιες ατέλειες είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις ανιόντων οξυγόνου (oxygen vacancies) και τα επιπλέον κατιόντα χαλκού (copper interstitials). Οι πρώτες, ενώ έχουν χαμηλή ενέργεια σχηματισμού, δεν εισάγουν επίπεδα δοτών μέσα στο ενεργειακό διάκενο με αποτέλεσμα να μην μπορούν να δράσουν σαν 'παγίδες' οπών. Οι δεύτερες έχουν μεγάλη ενέργεια σχηματισμού, συνεπώς οι κενές θέσεις κατιόντων που παίζουν το ρόλο αποδεκτών και έχουν μικρότερη ενέργεια σχηματισμού υπερτερούν [40].

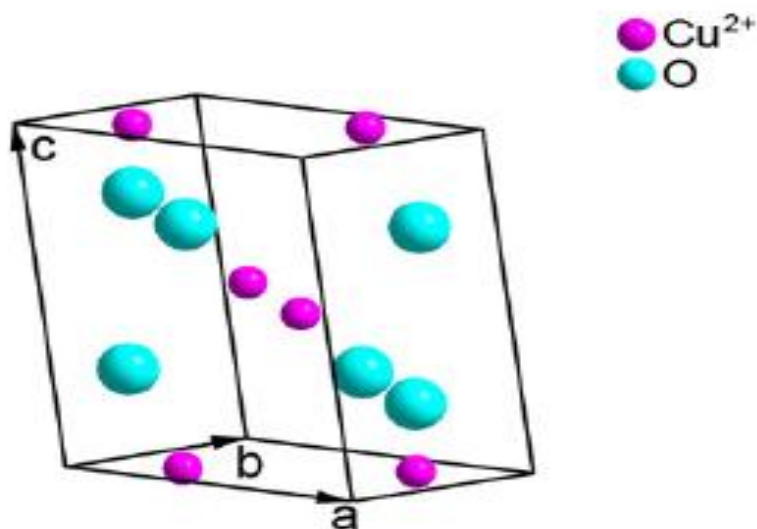
Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι το Cuprous oxide έχει ως κυρίαρχη στοιχειομετρική ατέλεια τις κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων χαλκού, οι οποίες έχουν χαμηλή ενέργεια ιονισμού. Επιπλέον δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη συγκέντρωση δοτών (V_O , Cu_i) που μπορούν να δράσουν σαν 'παγίδες' οπών. Έτσι προκύπτει η αγωγιμότητα τύπου-p.

2.3 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ (II) (CUPRIC OXIDE-CuO)

Το οξείδιο του χαλκού (II) προκύπτει από την ένωση κατιόντων χαλκού Cu^{+2} με ανιόντα οξυγόνου O^{-2} . Είναι ημιαγωγός p-τύπου με έμμεσο ενεργειακό διάκενο που κυμαίνεται από 1,2eV έως 1,9eV. Το έντονο ενδιαφέρον και η εκτεταμένη μελέτη γύρω από το υλικό αυτό οφείλεται στις ιδιαίτερες ιδιότητές του, όπως η υπεραγωγιμότητα που εμφανίζει σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και στις ποικίλες εφαρμογές του ως αισθητήρας αερίων, καταλύτης, βαρίστορ και ηλιακό κύτταρο. Επιπλέον έχει φανεί σε πειράματα ότι το Cupric oxide εμφανίζει αντιφερομαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασίες κάτω των 220K. Παρακάτω γίνεται μια αναφορά στις σημαντικότερα χαρακτηριστικά του [35].

2.3.1 Κρυσταλλική δομή

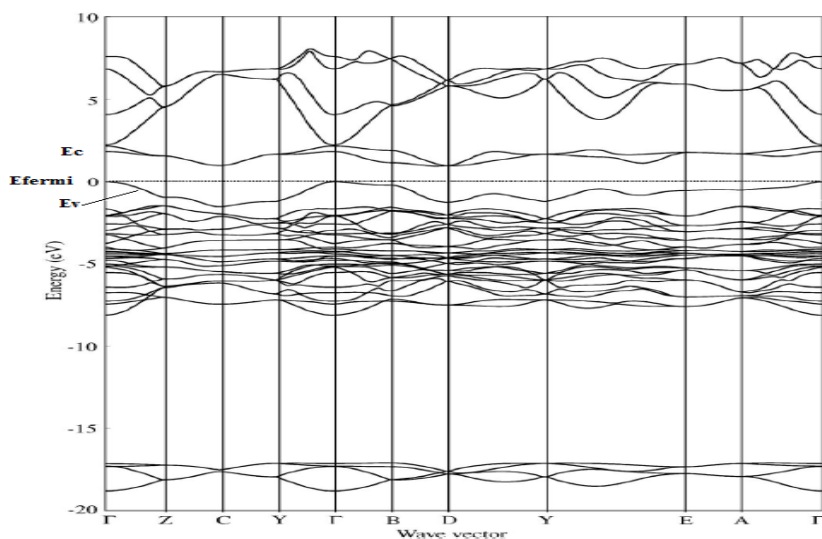
Το Cupric oxide παρουσιάζει μονοκλινή (monoclinic) κρυσταλλική δομή με παραμέτρους πλέγματος $a=4,68\text{\AA}$, $b=3,42\text{\AA}$, $c=5,13\text{\AA}$ και $\beta=99,54^\circ$ [41]. Επίσης εμφανίζει συμμετρία $C2/c$. Η μοναδιαία κυψελίδα η οποία αποτελείται από έξι άτομα χαλκού και έξι άτομα οξυγόνου φαίνεται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση της μοναδιαίας κυψελίδας του Cupric oxide που παρουσιάζει μονοκλινή γεωμετρία [41].

2.3.2 Ηλεκτρονική δομή

Στην αναφορά [35], οι D. Wu et al. εφαρμόζουν τη μέθοδο LSDA+U για τον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών και τον υπολογισμό της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων στον κρύσταλλο του Cupric oxide.



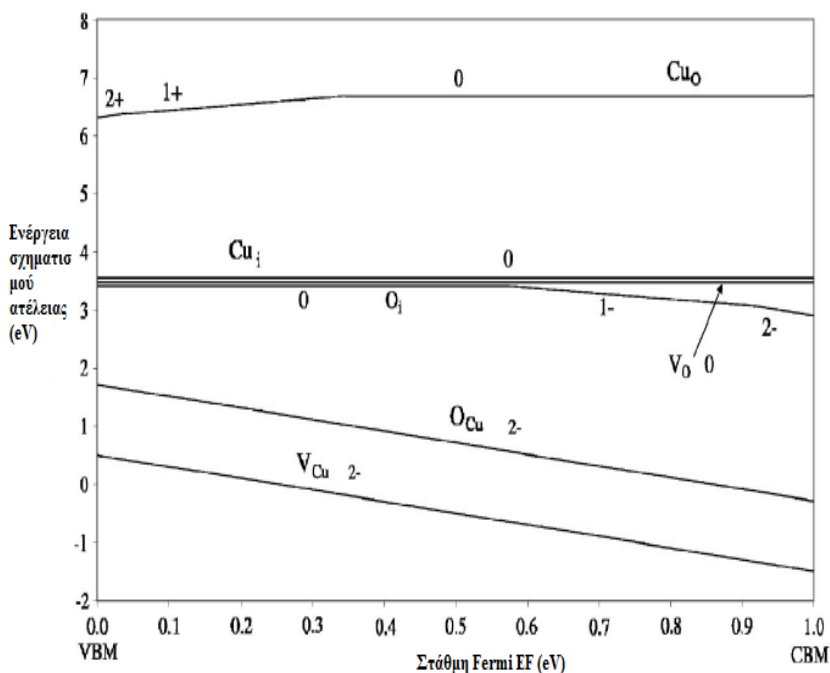
Σχήμα 2.3: Διαγραμματική απεικόνιση της δομής των ενεργειακών ζωνών του Cupric oxide όπως προκύπτει από τη μέθοδο LSDA+U. Η στάθμη Fermi βρίσκεται στα 0 eV [35].

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά και συνοψίζονται στο σχήμα 2.3.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 2.3, ανάμεσα στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους και την κατώτερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας υπάρχει ένα διάκενο της τάξης του 1eV, τιμή που είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές. Επίσης από τη ανάλυση των κυματοσυναρτήσεων προκύπτει ότι η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους, καθώς και οι δυο χαμηλότερες της ζώνης αγωγιμότητας αποτελούνται από 3d τροχιακά του χαλκού. Συνεπώς διαπιστώνουμε ότι στο CuO τα 3d τροχιακά παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία δεσμών καθώς και στην κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων. Έτσι για παράδειγμα η κινητικότητα των φορέων στο CuO είναι μικρότερη απ' ότι στο Si στο οποίο κυριαρχούν λιγότερο εντοπισμένα (delocalized) s και p τροχιακά.

2.3.3 Προέλευση αγωγιμότητας p-τύπου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι βασικές κατηγορίες στοιχειομετρικών ατελειών σε ένα κρύσταλλο είναι: α) οι κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων ή ανιόντων που στην περίπτωσή μας είναι κενές θέσεις κατιόντων χαλκού (V_{Cu}) ή οξυγόνου (V_O), β) οι θέσεις στις οποίες κάποιο ανιόν έχει αντικαταστήσει το κατιόν που στην περίπτωση στοιχειομετρικού κρυστάλλου θα έπρεπε να υπάρχει σε αυτήν και αντίστροφα. Οι ατέλειες αυτές ονομάζονται antisite defects και συμβολίζονται με Cu_O αν κατιόντα χαλκού αντικαθιστούν ανιόντα οξυγόνου και με O_{Cu} αν συμβαίνει το ανάποδο, γ) τα ανιόντα ή τα κατιόντα τα οποία συνδέονται σε μη πλεγματικές θέσεις. Οι ατέλειες αυτές ονομάζονται interstitial defects και συμβολίζονται με Cu_i και O_i .



Σχήμα 2.4:
Διαγραμματική απεικόνιση της ενέργειας σχηματισμού των διάφορων στοιχειομετρικών ατελειών του κρυστάλλου CuO συναρτήσεως της ενέργειας Fermi. Είναι σαφές ότι η ατέλεια με τη μικρότερη ενέργεια σχηματισμού είναι η V_{Cu}^{2-} στην οποία άλλωστε το CuO οφείλει την p-τύπου αγωγιμότητα [35].

Στην [35] αποδεικνύεται ότι οι V_{Cu} έχουν τη μικρότερη ενέργεια σχηματισμού (περίπου 1 eV) και συνεπώς παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα από όλες τις ατέλειες. Μάλιστα ο σχηματισμός τους πραγματοποιείται σχεδόν αυτόματα με τη δημιουργία του κρυστάλλου CuO και οδηγεί στη δημιουργία δύο οπών, δηλαδή μετά τον ιονισμό τους οι κενές θέσεις χαλκού συμβολίζονται με V_{Cu}^{-2} για να υποδηλωθούν οι οπές που υπάρχουν πλέον στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Έτσι το Cupric oxide είναι p-τύπου ημιαγωγός.

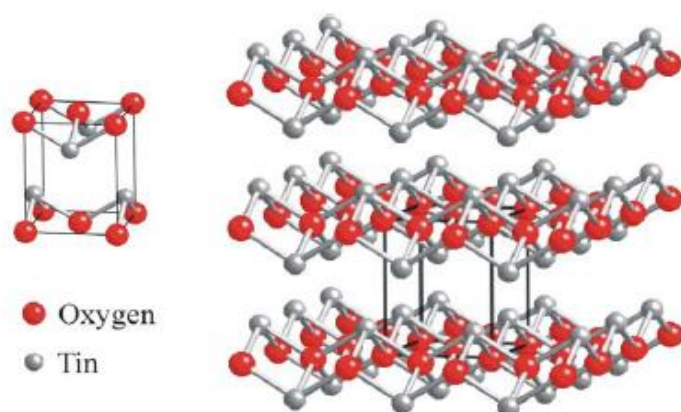
2.4 ΑΛΛΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΑΙΣΘΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ

Εκτός από τα οξείδια του χαλκού υπάρχουν αρκετά ακόμα ημιαγωγίμα οξείδια μετάλλων τα οποία παρουσιάζουν αλλαγή της αγωγιμότητάς τους υπό την παρουσία συγκεκριμένων αερίων, και συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις αισθητήρων. Τα περισσότερα από αυτά μάλιστα παρουσιάζουν αγωγιμότητα n-τύπου. Παρακάτω γίνεται αναφορά στα οξείδια του κασσίτερου, από τα οποία το SnO_2 χρησιμοποιήθηκε για τους πρώτους εμπορικούς αισθητήρες αερίων (τύπου Taguchi), στο οξείδιο του βολφραμίου που και αυτό έχει χρησιμοποιηθεί σε αισθητήρες του εμπορίου και έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη γύρω από την αλληλεπίδρασή του με τα οξείδια του αζώτου, καθώς και στο οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο είναι το πρώτο ημιαγωγίμο οξείδιο μετάλλου που μελετήθηκε ο μηχανισμός αλλαγής αγωγιμότητάς του.

2.4.1 Οξείδια του κασσίτερου (SnO , SnO_2)

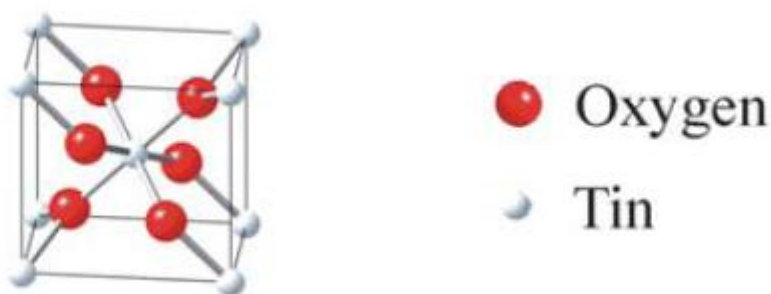
Υπάρχουν δύο βασικά οξείδια του κασσίτερου: το stannic oxide (SnO_2) και το stannous oxide (SnO). Η ύπαρξη των δύο αυτών οξειδίων οφείλεται στις δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του κασσίτερου +4 και +2 αντίστοιχα.

Το SnO έχει μελετηθεί λιγότερο από το SnO_2 . Η κρυσταλλική του δομή φαίνεται στο σχήμα 2.5. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει τετραγωνικό σχήμα και δομή όμοια με αυτή του λιθάργυρου. Επίσης παρουσιάζει συμμετρία $P4/nmm$ και οι σταθερές πλέγματος είναι $a=b=3,8029 \text{ \AA}$ και $c=4,8382 \text{ \AA}$ [36].



Σχήμα 2.5:
Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του SnO [36].

Το stannic oxide, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι το ημιαγώγιμο οξείδιο μετάλλου με τη μεγαλύτερη εφαρμογή στην αίσθηση αερίων. Ο μηχανισμός αλλαγής της αγωγιμότητάς του έχει μελετηθεί εκτεταμένα για διάφορα αέρια με κύρια τα CO και CH₄. Η κρυσταλλική δομή του SnO₂ είναι αυτή του ρουτιλίου και συναντάται σε πολλά οξείδια όπως τα TiO₂, RuO₂, GeO₂, MnO₂, VO₂, IrO₂, CrO₂. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει τετραγωνικό σχήμα (σχήμα 2.6) και παρουσιάζει συμμετρία P42/mnm. Επίσης οι σταθερές πλέγματος είναι a=b=4,7374 Å και c=3,1864 Å. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το SnO₂ εμφανίζει n-τύπου αγωγιμότητα με συνέπεια η αντίστασή του να μειώνεται κατά την αλληλεπίδρασή του με αναγωγικά αέρια.



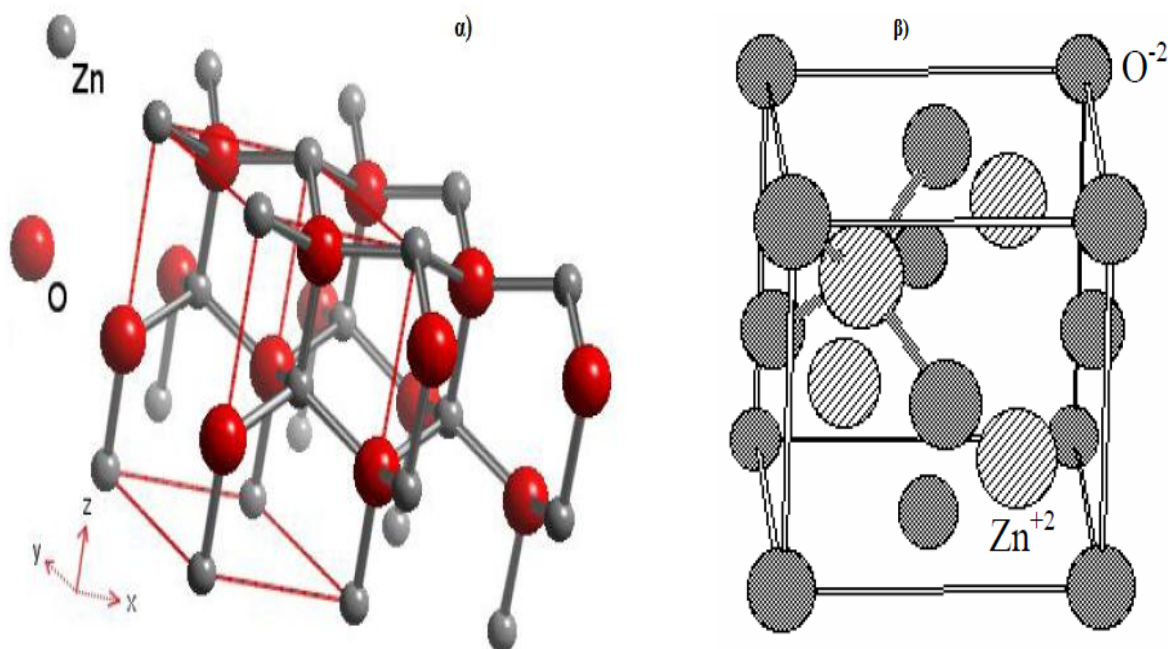
Σχήμα 2.6: Απεικόνιση μοναδιαίας κυψελίδας του stannic oxide [36].

2.4.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

Το ZnO είναι το πρώτο ημιαγώγιμο οξείδιο μετάλλου που μελετήθηκε ως αισθητήρας αερίων. Ήδη από τη δεκαετία του 1950 είχε παρατηρηθεί η αλλαγή της αγωγιμότητάς του κατά την έκθεσή του σε ρεύμα υδρογόνου. Ωστόσο στη συνέχεια, λόγω αδυναμίας της κατανόησης των φαινομένων που λάμβαναν χώρα, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στη μελέτη του SnO₂. Η ποικιλία των πιθανών εφαρμογών του οξειδίου του ψευδαργύρου επανέφερε το ενδιαφέρον των ερευνητών αρκετά χρόνια μετά την πρώτη ένδειξη της ικανότητάς του ως υλικού αίσθησης αερίων [2].

Μερικές σημαντικές εφαρμογές του ZnO, εκτός από την αίσθηση αερίων είναι η χρησιμοποίησή του σε στοιχεία υψηλής ισχύος (varistor) καθώς και σε διαφανή ηλεκτρονικά ισχύος. Επιπλέον, λόγω του ότι εμφανίζει έντονα το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, χρησιμοποιείται σε αισθητήρες επίπεδων ακουστικών κυμάτων (SAW). Ακόμη πολλές εφαρμογές όπως διαφανή ηλεκτρόδια, επίπεδες οθόνες πεδίου (FED) και φωτοβολταϊκά κύτταρα εκμεταλλεύονται την υψηλή του διαπερατότητα στο ορατό φάσμα. Τέλος το ZnO βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην κεραμική ως λευκή βαφή, στη βιομηχανία συνθετικού καουτσούκ ως ενεργοποιητής, στην χημική βιομηχανία ως υλικό κατάλυσης κ.α. [2]

Το ZnO παρουσιάζει δύο τύπους κρυσταλλικής δομής: α) την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού wurtzite με παραμέτρους πλέγματος $a=3,25 \text{ \AA}$ και $c=5,207 \text{ \AA}$ και β) την, επίσης τετραεδρικού τύπου, κυβική δομή του ορυκτού σφαλερίτη με $a=4,28 \text{ \AA}$ (σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Απεικόνιση κρυσταλλικής δομής ZnO α) τύπου wurtzite β) τύπου σφαλερίτη [2].

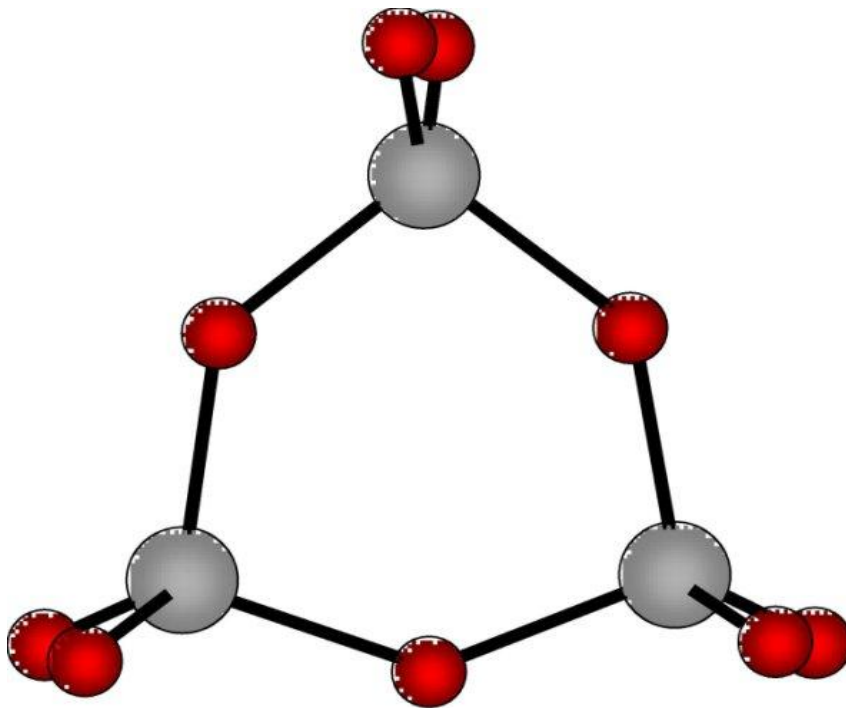
Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει άμεσο ενεργειακό διάκενο ($3,437 \text{ eV}$ στους 2K , $3,37 \text{ eV}$ στους 300K) και αγωγιμότητα n-τύπου. Η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ενδοπλεγματικά άτομα Zn (Zn interstitials), τα οποία εισάγουν ρηχά επίπεδα δοτών και έχουν χαμηλή ενέργεια σχηματισμού [2].

2.4.3 Τριοξείδιο του βολφραμίου (Tungsten trioxide- WO_3)

Το τριοξείδιο του βολφραμίου είναι ένα ακόμα οξείδιο μετάλλου, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς σαν αισθητήρας αερίων. Μάλιστα έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στην ανίχνευση οξειδίων του αζώτου. Τα οξείδια του αζώτου είναι βασικοί ρύποι που παράγονται κατά τη διαδικασία της καύσης με αποτέλεσμα οι αισθητήριες διατάξεις που χρησιμοποιούν WO_3 να συγκεντρώνουν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον.

Η κρυσταλλική του δομή εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι θείναι τετραγωνική σε θερμοκρασίες άνω των 740°C , ορθογωνική από τους 330°C ως τους 740°C , μονοκλινής από τους 17°C ως τους 330°C και τρικλινής από τους -50°C ως τους 17°C . Η πιο συνηθισμένη από τις

παραπάνω κρυσταλλικές δομές είναι η μονοκλινης με συμμετρία $P2_1/n$ [43]. Οι παράμετροι πλέγματος είναι $a=7,3\text{\AA}$, $b=7,53\text{\AA}$, $c=7,68\text{\AA}$, $\beta=90^\circ 54'$.



Σχήμα 2.8:
Απεικόνιση
μονοκλινοῦς
κρυσταλλικῆς
δομῆς τῆς
μοναδιαίας
κυψελίδας τοῦ
 WO_3 . Με
κόκκινο
συμβολίζονται
τὰ ἄτομα
οξυγόνου καὶ
με γκρι τὰ
ἄτομα
βολφραμίου
[44].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρόλο που η αίσθηση αερίων με ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων βασίζεται στην απλή αρχή της μεταβολής της αντίστασης του αισθητήρα όταν αυτός βρεθεί στο ίδιο περιβάλλον με το προς ανίχνευση αέριο, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε ατομικό επίπεδο είναι αρκετά πολύπλοκα. Έτσι τις τελευταίες δεκαετίες έχουν προταθεί αρκετά μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν τον μηχανισμό αίσθησης των SMOX (Semiconducting Metal Oxides). Τα περισσότερα από αυτά αφορούν τα οξείδια τύπου-n μιας και αυτά ήταν τα πρώτα τα οποία μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε εμπορικές εφαρμογές. Έτσι πολύ αναφορά γίνεται στη βιβλιογραφία σε γνωστά n-τύπου οξείδια όπως το SnO_2 και το WO_3 και στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα όταν αλληλεπιδρούν με αέρια όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο κτλ.

Αντίθετα οι αναφορές που γίνονται στο μηχανισμό αίσθησης των ημιαγώγιμων οξειδίων p-τύπου είναι σχετικά λίγες. Στη συνέχεια, δεδομένου του γεγονότος ότι το πειραματικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής ασχολείται με ένα οξείδιο p-τύπου (copper oxide), παρουσιάζεται ένα απλό μαθηματικό μοντέλο για το μηχανισμό αλλαγής της αγωγιμότητας του. Βέβαια το μοντέλο αυτό μπορεί να προσαρμοστεί και σε ημιαγώγιμα οξείδια τύπου-n. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαπίστωση ότι η φύση των οξειδίων, το είδος των ηλεκτρικών τους φορέων καθώς και η μορφολογία του αισθητήριου στρώματος παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ευαισθησίας του αισθητήρα. Έτσι στην περίπτωση ενός πορώδους αισθητήριου στρώματος, ένα οξείδιο n-τύπου παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία από ένα p-τύπου.

Τέλος γίνεται αναφορά στην επίδραση που έχουν οι ηλεκτρικές επαφές στην αλλαγή της αγωγιμότητας του αισθητήρα και συνεπώς στην ευαισθησία του. Όπως θα τονισθεί παρακάτω, η επίδραση αυτή έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του μετάλλου από το οποίο είναι κατασκευασμένες οι επαφές και του ημιαγώγιμου οξειδίου. Έτσι με κατάλληλη επιλογή των δύο αυτών υλικών μπορεί να επιτευχθεί η βέλτιστη συμπεριφορά των επαφών ώστε να μην επηρεαστεί αρνητικά η συνολική ευαισθησία της διάταξης.

3.2 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Είναι γνωστό ότι τα οξείδια μετάλλων παρουσιάζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά είτε p είτε n τύπου. Βέβαια υπάρχουν οξείδια που ο τύπος της αγωγιμότητας τους μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή με τη μεταβολή της συγκέντρωσης κάποιου αναγωγικού αερίου. Για παράδειγμα το Fe_2O_3 , όταν εκτεθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις αναγωγικού αερίου συμπεριφέρεται σαν ημιαγωγός τύπου p, ενώ όταν εκτεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει συμπεριφορά ημιαγωγού τύπου n.

Η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα οξείδια μετάλλων οφείλεται σε στοιχειομετρικές ατέλειες που δημιουργούνται κατά την παραγωγή του κρυστάλλου. Μια στοιχειομετρική ένωση ή μίγμα έχει ακέραιο λόγο ατόμων. Ωστόσο μπορούν να υπάρξουν και μη στοιχειομετρικές ενώσεις αν για παράδειγμα κατά την παρασκευή υπάρχει έλλειψη ενός στοιχείου της ένωσης. Έτσι δημιουργείται περίσσεια των ατόμων ή των ιόντων του άλλου στοιχείου, τα οποία τείνουν να καταλάβουν τις κενές πλεγματικές θέσεις.

Στα μη στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων, τα οποία είναι ιοντικές ενώσεις, θα έχουμε περίσσεια είτε κατιόντων μετάλλου, είτε ανιόντων οξυγόνου. Στην πρώτη περίπτωση τα κατιόντα καταλαμβάνουν τις κενές πλεγματικές θέσεις του οξυγόνου και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια τα οποία δεν μπορούν να δεσμευτούν από τα ανιόντα μιας και αυτά δεν μπορούν να δεχθούν κι άλλο αρνητικό φορτίο. Έτσι τα ηλεκτρόνια που έχουν απελευθερωθεί κατά τον ιοντισμό των ατόμων μετάλλου μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας και αποτελούν ελεύθερους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Το οξείδιο μετάλλου αποκτά συνεπώς αγωγιμότητα τύπου n. Στην περίπτωση που κατά την παρασκευή δημιουργείται περίσσεια ανιόντων οξυγόνου, θα έχουμε 'έλλειψη' ηλεκτρονίων αφού δεν υπάρχουν αρκετά άτομα μετάλλου για να τα προσφέρουν. Η έλλειψη αυτή μεταφράζεται με την εμφάνιση οπών στη ζώνη σθένους του οξειδίου. Άρα στην περίπτωση αυτή οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι η οπές και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού είναι τύπου p.

Το αν θα έχουμε περίσσεια κατιόντων μετάλλου ή ανιόντων οξυγόνου κατά την παρασκευή του οξειδίου εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κρυστάλλου και των μορίων που τον απαρτίζουν. Για παράδειγμα το ZnO παρουσιάζει n τύπου αγωγιμότητα διότι η ακτίνα του κατιόντος Zn^{2+} (0,074 nm) είναι περίπου δυο φορές μικρότερη από εκείνες του ανιόντος O^{2-} (0,14 nm) και του ατόμου Zn (0,133 nm) με αποτέλεσμα σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου να είναι πιο εύκολο γι' αυτό να καταλάβει τις κενές πλεγματικές θέσεις.

Τέλος πρέπει να τονίσουμε ότι η αγωγιμότητα κάθε οξειδίου μετάλλου αποτελεί αντικείμενο εξειδικευμένης μελέτης και για το λόγο αυτό προτείνονται διαφορετικά μοντέλα. Ωστόσο το γενικό μοντέλο που αποδίδει τον τύπο της αγωγιμότητας σε στοιχειομετρικές ατέλειες ερμηνεύει την συμπεριφορά της πλειοψηφίας των οξειδίων.

3.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

Οι κρυσταλλικές δομές, όπως τα οξείδια μετάλλων, παρουσιάζουν μια περιοδικότητα η οποία διακόπτεται απότομα στην επιφάνειά τους. Έτσι τα άτομα ή ιόντα της επιφάνειας δεν έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν κανονικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να διαθέτουν ελεύθερα ηλεκτρόνια (αιωρούμενοι δεσμοί) με τα οποία μπορούν να συνδεθούν ουσίες που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες ουσίες είναι το οξυγόνο, το νερό σε μορφή υγρασίας καθώς και διάφορα αναγωγικά αέρια.

Η σύνδεση ξένων ατόμων με την επιφάνεια ενός υλικού μέσω κύριων δεσμών ονομάζεται χημική απορρόφηση (chemisorption), ενώ η σύνδεση μέσω δευτερευόντων δεσμών φυσική απορρόφηση (physisorption). Για παράδειγμα, όταν σχηματίζεται ομοιοπολικός ή ιοντικός δεσμός έχουμε χημική απορρόφηση. Μάλιστα στην περίπτωση του ιοντικού δεσμού συναντάμε στη βιβλιογραφία και τον όρο ionosorption. Κλασσική περίπτωση χημικής απορρόφησης είναι η σύνδεση των επιφανειακών μορίων ή ιόντων με μόρια ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Αντίθετα όταν πρόκειται για μόρια νερού δημιουργείται δεσμός υδρογόνου (δευτερεύων δεσμός), οπότε η απορρόφηση είναι φυσική. Η απορρόφηση είναι μια αντιστρεπτή διεργασία, δηλαδή οι δεσμοί που δημιουργούνται δεν είναι μόνιμοι με αποτέλεσμα να 'σπάνε' και να γίνεται εκρόφηση των απορροφημένων ουσιών. Η ευκολία με την οποία οι δεσμοί σπάνε καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για να συμβεί αυτό αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικές παραμέτρους ενός αισθητήρα.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, κατά την απορρόφηση μιας ουσίας από την επιφάνεια ενός οξειδίου μετάλλου δεσμεύονται επιφανειακά ηλεκτρόνια προκειμένου να σχηματιστούν οι δεσμοί. Τα ηλεκτρόνια αυτά λέμε ότι βρίσκονται σε επιφανειακές ενεργειακές καταστάσεις (surface states). Δηλαδή ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει την ενέργεια των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στη δημιουργία των επιφανειακών δεσμών με την απορροφημένη ουσία. Οι επιφανειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές διότι παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στο μηχανισμό αίσθησης των οξειδίων μετάλλων.

3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.4.1 Οξείδια με αγωγιμότητα τύπου n

Τα ημιαγώγιμα οξείδια αυτού του τύπου έχουν μελετηθεί διεξοδικά τις τελευταίες δεκαετίες με αποτέλεσμα να έχουν προταθεί πολύ ικανοποιητικά μοντέλα για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αίσθηση αναγωγικών αερίων, τα οποία παρέχουν αποτελέσματα πολύ κοντά στα αντίστοιχα πειραματικά. Πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα SMOX n τύπου είναι τα SnO_2 , WO_3 , ZnO κ.α. με πιο μελετημένο το SnO_2 (tin oxide).

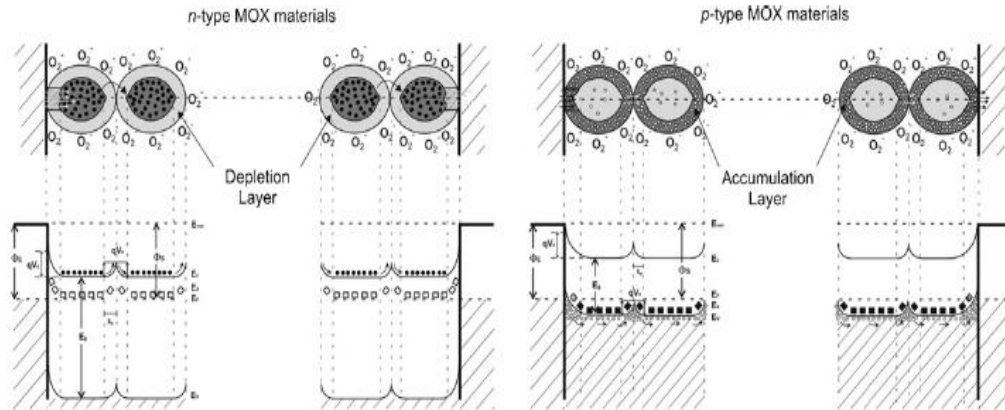
Όπως αναφέραμε παραπάνω τα n τύπου SMOX, παρουσιάζουν κενές πλεγματικές θέσεις ανιόντων οξυγόνου (oxygen vacancies) με αποτέλεσμα τα πλεονάζοντα κατιόντα μετάλλου να συμπεριφέρονται σαν δότες (donors) και να εισάγουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Στην επιφάνεια του SMOX, τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν στη χημική απορρόφηση μορίων ατμοσφαιρικού οξυγόνου με βάση την παρακάτω αντίδραση:



όπου S είναι μια κενή θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όπως είναι φανερό, για την πραγματοποίηση της χημικής απορρόφησης δεσμεύονται ηλεκτρόνια σε επιφανειακές ενεργειακές καταστάσεις. Με άλλα λόγια, τα ανιόντα οξυγόνου συμπεριφέρονται σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων, εισάγουν δηλαδή επιφανειακά επίπεδα αποδεκτών (acceptor levels). Αποτέλεσμα της δέσμευσης των επιφανειακών ηλεκτρονίων από τους αποδέκτες είναι η δημιουργία στην επιφάνεια του SMOX μιας περιοχής απογυμνωμένης από ηλεκτρικούς φορείς (Περιοχή Φορτίου Χώρου ή Surface Space Charge Region), γεγονός που οδηγεί σε κάμψη των ενεργειακών ζωνών στην επιφάνεια (band bending).

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού δημιουργίας της ΠΦΧ, μπορούμε να σκεφτούμε όπως και κατά τη δημιουργία μιας επαφής p-n. Τα επιφανειακά ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας και έχουν μεγάλη ενέργεια τείνουν να καταλάβουν τις ενεργειακά χαμηλότερες επιφανειακές καταστάσεις οι οποίες εισάγονται από τα ανιόντα οξυγόνου. Έτσι έχουμε μια μετακίνηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας σε επιφανειακές καταστάσεις μέχρι την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, η οποία ακολουθείται από μείωση της ενέργειας Fermi. Αποτέλεσμα αυτής της

μείωσης είναι η κάμψη των ενεργειακών ζωνών (σχήμα 3.1). Στο τέλος αυτής της διαδικασίας δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου ηλεκτρικοί φορείς στη ζώνη αγωγιμότητας, σχηματίζεται δηλαδή μια απογυμνωμένη περιοχή.



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση μηχανισμού δημιουργίας του στρώματος απογύμνωσης-συσσώρευσης σε n και p τύπου SMOX αντίστοιχα.

Όταν τώρα το SMOX βρεθεί σε περιβάλλον μαζί με ένα αναγωγικό αέριο (π.χ. CO), τότε τα απορροφημένα ανιόντα οξυγόνου αντιδρούν με τα μόρια του αερίου με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Προϊόν της αντίδρασης, εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα είναι και ένα ηλεκτρόνιο το οποίο πηγαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλει στην εισαγωγή ηλεκτρικών φορέων στην περιοχή απογύμνωσης. Έτσι η αγωγιμότητα της επιφάνειας του ημιαγωγού αυξάνεται, δηλαδή η αντίστασή του μειώνεται. Αυτή είναι και η βασική αρχή που διέπει τους τα SMOX n τύπου, την οποία και εκμεταλλευόμαστε στην αίσθηση αναγωγικών αερίων

3.4.2 Οξειδία τύπου p

Σε αντίθεση με τα SMOX τύπου n, τα τύπου p δεν έχουν μελετηθεί τόσο εκτεταμένα, γι' αυτό άλλωστε δεν έχουν γίνει και πολλές προσπάθειες μοντελοποίησης τους. Ο μηχανισμός που παρουσιάζεται παρακάτω είναι ανάλογος με αυτόν που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο και υιοθετείται στις αναφορές [27], [28].

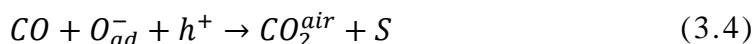
Στα ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλου p τύπου όπως το CuO και το Cr₂O₃ μπορεί να υπάρξει, λόγω στοιχειομετρικών ατελειών, περίσσεια

ανιόντων οξυγόνου σε σχέση με τα κατιόντα μετάλλου. Τα ανιόντα οξυγόνου δρουν λοιπόν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων, αφήνοντας στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού οπές γεγονός που εξηγεί και την p τύπου αγωγιμότητα. Όταν η επιφάνεια του SMOX έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, λαμβάνει χώρα χημική απορρόφηση των μορίων οξυγόνου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



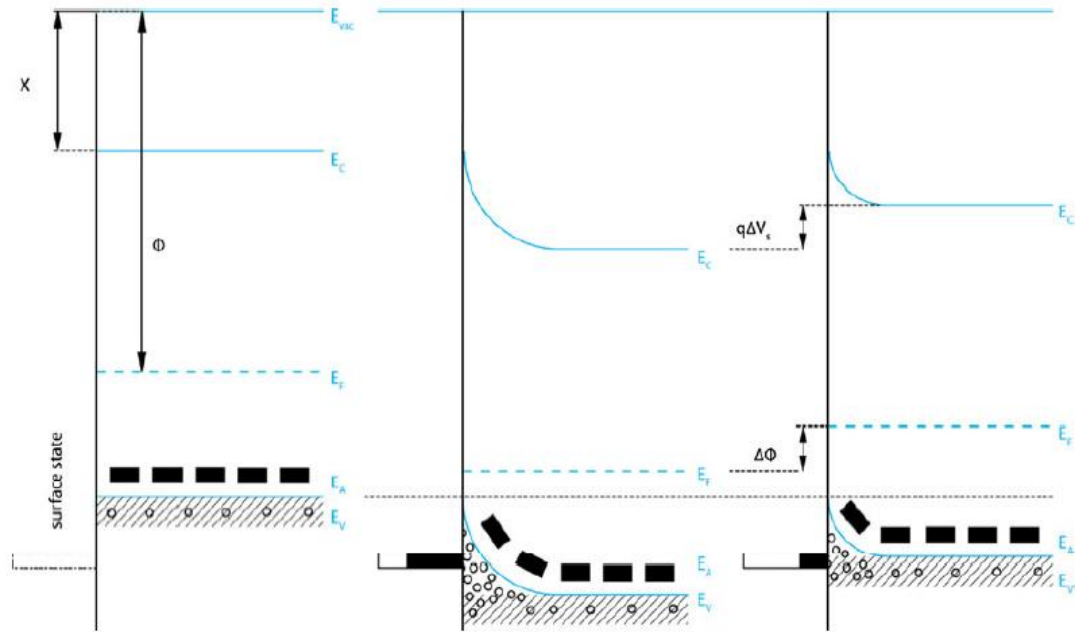
όπου S μια κενή πλεγματική θέση και h μια οπή. Έτσι, κοντά στην επιφάνεια δημιουργείται μια περιοχή συσσώρευσης οπών (surface accumulation layer). Αποτέλεσμα της συσσώρευσης αυτής είναι η μείωση της ενέργειας Fermi και η κάμψη των ενεργειακών ζωνών (band bending).

Όταν το SMOX βρεθεί στο ίδιο περιβάλλον με κάποιο αναγωγικό αέριο, τα απορροφημένα ανιόντα οξυγόνου αντιδρούν με αυτό με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Όπως είναι φανερό, κατά την αντίδραση απελευθερώνεται ένα ηλεκτρόνιο το οποίο επανασυνδέεται με μια οπή της ζώνης σθένους. Έτσι η συγκέντρωση των οπών στην περιοχή συσσώρευσης μειώνεται με αποτέλεσμα η ενέργεια Fermi να αυξάνεται και η κάμψη των ζωνών να μειώνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης επιφάνειας, γεγονός που χρησιμοποιείται ως μηχανισμός αίσθησης.

Όπως και στα SMOX τύπου n πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τα απορροφημένα ανιόντα οξυγόνου (αποδέκτες) τα οποία παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια με συνέπεια να δημιουργείται η περιοχή συσσώρευσης οπών. Επιπλέον αντιδρούν και με το αναγωγικό αέριο, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση των οπών και την αύξηση της αντίστασης του ημιαγωγού.

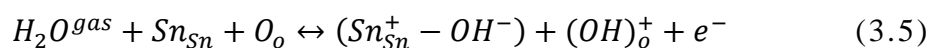


Σχήμα 3.2: Αναπαράσταση μεταβολής ενεργειακών ζωνών κατά τη διάρκεια των επιφανειακών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα με την απορρόφηση οξυγόνου και μονοξειδίου. Αριστερά: πριν από οποιαδήποτε αντίδραση οι ενεργειακές ζώνες δεν παρουσιάζουν καμία μεταβολή (flat band situation). Μέση: σχηματισμός περιοχής συσσώρευσης οπών λόγω της απορρόφησης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και κάμψη ενεργειακών ζωνών. Δεξιά: η μείωση των οπών της επιφάνειας και της κάμψης των ενεργειακών ζωνών οφείλεται στην αντίδραση του απορροφημένου οξυγόνου με το μονοξείδιο.

3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

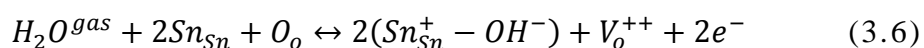
Σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 100 και τους 500°C η αλληλεπίδραση ανάμεσα στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου οξειδίου και στην υγρασία της ατμόσφαιρας οδηγεί σε απορρόφηση είτε μορίων νερού, είτε ομάδων υδροξυλίου. Μάλιστα πάνω από τους 200°C το νερό παύει να υπάρχει και παρόν είναι μονάχα το υδροξύλιο. Έχουν προταθεί τρεις μηχανισμοί που μοντελοποιούν την απορρόφηση υγρασίας από την επιφάνεια. Οι δύο προτάθηκαν από τους Heiland και Kohl και ο τρίτος από τους Morrison, Heinrich και Cox.

Ο πρώτος μηχανισμός περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Σε αυτήν ο Sn_{Sn} σχηματίζει με το υδροξύλιο του νερού ένα επιφανειακό δίπολο, ενώ το άτομο υδρογόνου που περισσεύει αντιδρά με ένα μόριο οξυγόνου του πλέγματος σχηματίζοντας ένα ‘ουδέτερο’ υδροξύλιο OH το οποίο δρα σαν δότης ενός ηλεκτρονίου που πάει στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλει στη μείωση της αντίστασης.

Ο δεύτερος μηχανισμός περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Σε αυτήν ο Sn_{Sn} σχηματίζει ξανά με το υδροξύλιο του νερού ένα επιφανειακό δίπολο, το άλλο άτομο υδρογόνου αντιδρά με ένα άτομο οξυγόνου του πλέγματος, όμως αυτή τη φορά δότης ηλεκτρονίων δεν είναι το ουδέτερο υδροξύλιο αλλά η κενή θέση οξυγόνου που προέκυψε, δηλαδή η V_o^{++} .

Ο τρίτος μηχανισμός αποδίδει την απορρόφηση της υγρασίας σε κάποιο έμμεσο φαινόμενο σύμφωνα με το οποίο η ομάδα υδροξυλίου ή το άτομο υδρογόνου, που προέρχονται από το μόριο του απορροφημένου νερού, αντιδρούν με μια όξινη ή βασική μονάδα η οποία βρίσκεται ήδη στην επιφάνεια του SMOX και εισάγει επιφανειακές καταστάσεις αποδεκτών. Έτσι μετά την αντίδραση οξειδαναγωγής θα υπάρξει αλλαγή στη συγκέντρωση των ηλεκτρικών φορέων.

3.6 ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

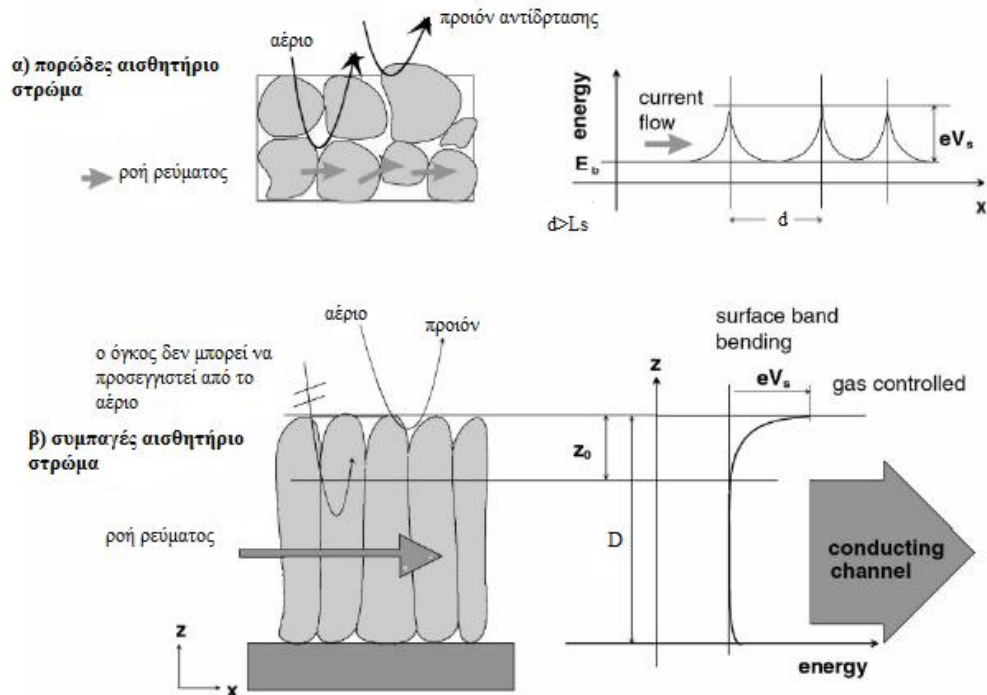
3.6.1 Μορφολογία αισθητήριου στρώματος (sensing layer morphology)

Η μορφολογία του film του οξειδίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αγωγή των ηλεκτρικών φορέων μέσα από αυτό. Έτσι επηρεάζεται η αντίσταση και σαν αποτέλεσμα η απόκριση του αισθητήρα. Υπάρχουν δύο βασικά είδη μορφολογιών που συναντώνται σε έναν αισθητήρα MOX: τα *συμπαγή στρώματα* (*compact layers*) και τα *πορώδη* (*porous layers*). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν συνήθως τα περισσότερα thin films ενώ στη δεύτερη κατατάσσονται τα thick films [30].

Στα *συμπαγή αισθητήρια στρώματα* η αλληλεπίδραση με το αέριο λαμβάνει χώρα μόνο στη γεωμετρική επιφάνεια τους. Έτσι το αέριο δεν διαπερνά το υλικό, ώστε να φτάσει στο κυρίως σώμα. Σημαντικό χαρακτηριστικό των συμπαγών στρωμάτων που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι οι επαφές ανάμεσα στους κρυστάλλους τους παίζουν αμελητέο ρόλο στην αγωγή των ηλεκτρικών φορέων. Αφού το αέριο δεν διεισδύει μέσα στο κυρίως σώμα (bulk) θα μπορούσε να

ειπωθεί ότι ένα συμπαγές στρώμα προσεγγίζει τη μορφολογία ενός μονοκρυστάλλου. Υπάρχουν δύο ενδεχόμενα για έναν αισθητήρα MOX με συμπαγή μορφολογία: αν $D \gg L_D$, όπου D το πάχος και L_D μήκος Debye του στρώματος, η περιοχή συσσώρευσης ή απογύμνωσης εκτείνεται στην επιφάνεια αφήνοντας ένα κομμάτι στο κύριο σώμα ανεπηρέαστο από τις επιφανειακές αντιδράσεις. Συνεπώς η αγωγή των ηλεκτρικών φορέων γίνεται κυρίως μέσω του ανεπηρέαστου κομματιού με αποτέλεσμα ο αισθητήρας να γίνεται λιγότερο ευαίσθητος στις επιφανειακές μεταβολές [30]. Αν τώρα $D \leq L_D$ η περιοχή συσσώρευσης ή απογύμνωσης εκτείνεται στο σύνολο του αισθητήριου στρώματος, με αποτέλεσμα οποιαδήποτε μεταβολή στην επιφανειακή αγωγιμότητα να επηρεάζει σημαντικά την απόκριση του αισθητήρα. Είναι προφανές ότι η δεύτερη περίπτωση είναι και αυτή που ενδείκνυται αν θέλουμε να αυξήσουμε την απόκριση. Ωστόσο η μείωση του πάχους του στρώματος δεν είναι πανάκεια διότι η αύξηση της ευαισθησίας ενδέχεται να συνοδευτεί από μείωση της σταθερότητας και αύξηση του χρόνου απόκρισης [31]. Είναι λοιπόν σαφές ότι κατά τον καθορισμό του πάχους υπάρχει μια εύθραυστη ισορροπία που καθορίζει τη βέλτιστη απόδοση του αισθητήρα.

Στα *πορώδη αισθητήρια στρώματα*, το αέριο μπορεί να διεισδύσει σχεδόν στο σύνολο του όγκου τους. Έτσι η ενεργή επιφάνεια είναι πολύ μεγαλύτερη από την γεωμετρική. Σε αντίθεση με τα συμπαγή στρώματα, στα πορώδη οι επαφές ανάμεσα στους κόκκους μπορούν να παίξουν πρωτεύοντα ρόλο στην αγωγιμότητα του υλικού. Ειδικά όταν πρόκειται για οξειδία τύπου-n, τα φράγματα Schottky που σχηματίζονται στα τοιχώματα των κόκκων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας [33] που καθορίζει την αλλαγή αγωγιμότητας για λόγους που θα παρατεθούν στη συνέχεια. Λόγω του ιδιαίτερου ρόλου των κόκκων στα πορώδη στρώματα, είναι αναγκαίο να εξετάσουμε την επίδραση που έχει τόσο το μέγεθός τους όσο και το είδος της επαφής μεταξύ τους.



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση ροής ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα πορώδες και σε ένα συμπαγές αισθητήριο στρώμα. Το συμπαγές συμπεριφέρεται σχεδόν σαν να ήταν μονοκρυσταλλικό αφού η μετακίνηση ηλεκτρικών φορέων ανάμεσα στους κόκκους αμελείται [14].

Αναφορικά με το μέγεθος των κόκκων ενός πορώδους υλικού, μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις. Η διάκριση γίνεται με βάση τη σχέση που έχει το μέγεθος d με το μήκος της περιοχής φορτίου χώρου L_s το οποίο ορίζεται ως:

$$L_s = L_D \sqrt{\frac{e \cdot V_s^2}{k \cdot T}} \quad (3.7)$$

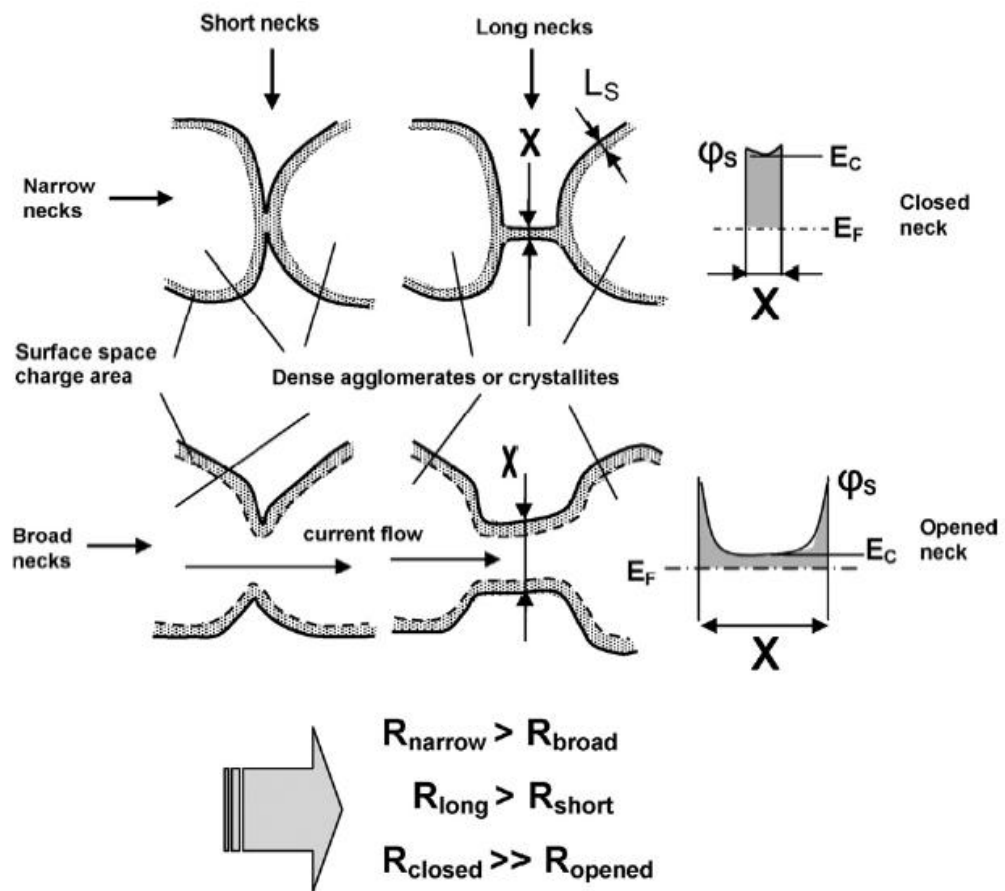
όπου L_D το μήκος Debye, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, V_s η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο κυρίως σώμα και την επιφάνεια, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία [31].

• Περίπτωση 1^η : Στην περίπτωση αυτή $d \gg 2L_s$, με αποτέλεσμα η περιοχή απογύμνωσης ή συσσώρευσης να εκτείνεται στην επιφάνεια του στρώματος αφήνοντας ένα ανεπηρέαστο κομμάτι στο κυρίως σώμα. Έτσι η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται μέσω του, μη ευαίσθητου σε επιφανειακές διεργασίες, εσωτερικού του στρώματος. Συνεπώς η όποια αλλαγή στην αγωγιμότητα θα εξαρτάται από τις επαφές ανάμεσα στους κόκκους. Αν οι συνδέσεις των κόκκων είναι αρκετά στενές (narrow necks) ώστε να καλύπτονται σε μεγάλο ποσοστό από την περιοχή απογύμνωσης (συσσώρευσης στους p-τύπου)

τότε η αγωγιμότητα επηρεάζεται κατά την απορρόφηση αερίων κάνοντας τον αισθητήρα περισσότερο ευαίσθητο. Αν πάλι οι συνδέσεις είναι φαρδιές (broad necks), το ρεύμα δεν βρίσκει εμπόδια ανάμεσα στους κόκκους με αποτέλεσμα οι όποιες μεταβολές στην περιοχή φορτίου χώρου να μην συντελούν σε αξιόλογη αλλαγή της αγωγιμότητας του στρώματος.

- Περίπτωση 2^η : Στην περίπτωση αυτή $d \sim 2L_s$. Τότε υπάρχει πλήρης επικάλυψη των ΠΦΧ στις επαφές ανάμεσα στους κόκκους, με αποτέλεσμα η συνολική αγωγιμότητα του στρώματος να είναι πιο ευαίσθητη σε επιφανειακές διεργασίες σε σχέση με την περίπτωση 1.

- Περίπτωση 3^η : Σε αυτή την περίπτωση $d < 2L_s$, με αποτέλεσμα η ΠΦΧ να εκτείνεται σε όλο το πάχος του κόκκου. Έτσι η αγωγιμότητά του εξαρτάται αποκλειστικά από του ηλεκτρικούς φορείς των οποίων η συγκέντρωση μεταβάλλεται λόγω επιφανειακών διεργασιών (απορρόφηση οξυγόνου, υγρασίας και αναγωγικών αερίων). Προφανώς η τρίτη περίπτωση είναι και η επιδιωκόμενη μιας και η ευαισθησία του αισθητήρα αυξάνεται κατακόρυφα. Πρέπει να έχουμε βέβαια πάντα υπόψη τους περιορισμούς που αναφέρθηκαν και στα συμπαγή στρώματα.



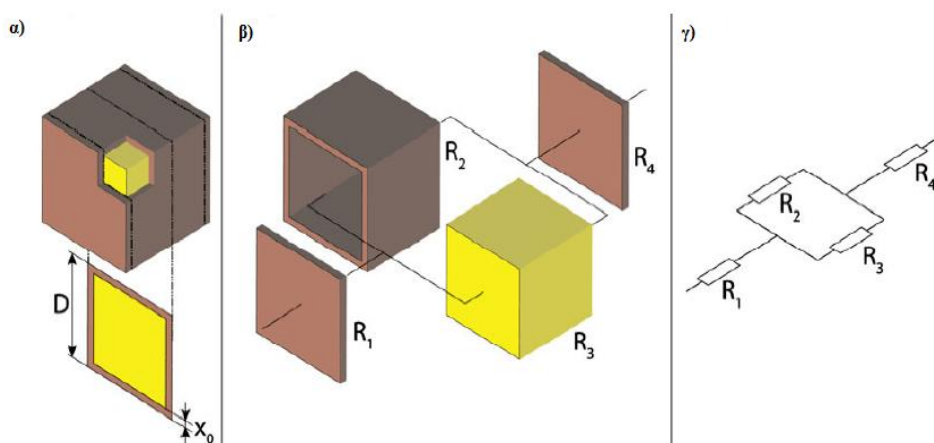
Σχήμα 3.4: Στο σχήμα αυτό απεικονίζονται οι δυνατοί τρόποι σύνδεσης (necks) δυο κόκκων ενός πορώδους στρώματος, όταν $d > 2L_s$.

Στα δυο πρώτα σχήματα οι συνδέσεις είναι στενές με συνέπεια τη μεγάλη ευαισθησία σε επιφανειακές μεταβολές. Στα δεύτερα σχήματα οι συνδέσεις είναι πλατιές με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα κατά την απορρόφηση αερίων. Η μόνη συνέπεια από την απορρόφηση είναι η μεταβολή του καναλιού αγωγής [31].

3.6.2 Μαθηματική μοντελοποίηση μεταβολής αγωγιμότητας

Ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη μεταβολή της αγωγιμότητας ενός film οξειδίου μετάλλου πρέπει να λαμβάνει υπόψη του την αντίσταση που συναντούν οι ηλεκτρικοί φορείς στο εσωτερικό του κόκκου, στις επαφές ανάμεσα σε δυο κόκκους, καθώς και στα ηλεκτρόδια. Αν το αισθητήριο στρώμα είναι συμπαγές, όπως αναφέραμε και παραπάνω, η αντίσταση ανάμεσα στους κόκκους αμελείται μιας και το αέριο δεν έχει πρόσβαση στον όγκο του υλικού. Η θεώρηση που παρουσιάζεται στη συνέχεια έχει προταθεί από τους Barsan et al. [33] και αναφέρεται σε οξείδια p-τύπου. Ωστόσο με κατάλληλη προσαρμογή των αποτελεσμάτων μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα και για n-τύπου οξείδια.

Αρχικά γίνεται η παραδοχή ότι οι κόκκοι του οξειδίου έχουν σχήμα κύβου με πλευρά μήκους D και ότι η περιοχή συσσώρευσης έχει πάχος x_0 (σχήμα 3.5α). Η αντίσταση του καθενός προσομοιώνεται από τον παράλληλο συνδυασμό δύο αντιστάσεων (R_2, R_3) από τις οποίες η R_2 είναι η αντίσταση της περιοχής συσσώρευσης, ενώ η R_3 είναι η αυτή του κυρίως σώματος. Οι επαφές με τους γειτονικούς κόκκους προσομοιώνονται από δύο αντιστάσεις (R_1, R_4) οι οποίες συνδέονται σε σειρά με τον παράλληλο συνδυασμό των R_2, R_3 (σχήμα 3.5β). Για τα ηλεκτρόδια θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά σε ξεχωριστή παράγραφο.



Σχήμα 3.5: Μοντέλο για τον υπολογισμό της αντίστασης των κόκκων ενός οξειδίου μετάλλου: α) κυβική αναπαράσταση κόκκου, β) ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στα διαφορετικά μέρη του κόκκου, γ) DC ισοδύναμο κύκλωμα [33].

Η συνολική αντίσταση του κόκκου θα είναι:

$$R = R_1 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3} + R_4 \quad (3.8)$$

Ακόμη κάθε αντίσταση θα υπολογίζεται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$R_1 = R_4 = \frac{1}{q \cdot \mu \cdot p_s} \cdot \frac{x_0}{D^2} \quad (3.9)$$

$$R_2 = \frac{1}{q \cdot \mu \cdot p_s} \cdot \frac{D - 2 \cdot x_0}{D^2 - (D - 2 \cdot x_0)^2} \approx \frac{1}{q \cdot \mu \cdot p_s} \cdot \frac{1}{4 \cdot x_0} \quad (3.10)$$

$$R_3 = R_B = \frac{1}{q \cdot \mu \cdot p_s} \cdot \frac{D - 2 \cdot x_0}{(D - 2 \cdot x_0)^2} \approx \frac{1}{q \cdot \mu \cdot p_s} \cdot \frac{1}{D} \quad (3.11)$$

όπου q το φορτίο του ηλεκτρονίου, μ η μέση κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων και p_s η μέση συγκέντρωση των οπών στην περιοχή συσσώρευσης.

Από (8), (9), (10), (11) τελικά προκύπτει:

$$R = R_B \cdot \left(\frac{2 \cdot x_0}{D} \cdot \frac{p_B}{p_s} + \frac{1}{1 + \frac{4 \cdot x_0}{D} \cdot \frac{p_s}{p_B}} \right) \quad (3.12)$$

όπου p_B η μέση συγκέντρωση των οπών στο κυρίως σώμα.

Επιπλέον, επειδή οι κόκκοι στην πραγματικότητα δεν έχουν σχήμα κύβου, το μήκος της επαφής θα είναι μικρότερο από D . Έτσι στον πρώτο όρο της εξίσωσης (3.12) το D μπορεί να αντικατασταθεί από το μήκος επαφής D_c , ενώ στον δεύτερο όρο από D_G που είναι το μήκος του κόκκου τροποποιημένο με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σχήματος του κόκκου. Με τις παραπάνω διορθωτικές μετατροπές η εξίσωση (3.12) γίνεται:

$$R = R_B \cdot \left(\frac{x_0}{D_c} \cdot \frac{p_B}{p_s} + \frac{1}{1 + \frac{x_0}{D_G} \cdot \frac{p_s}{p_B}} \right) \quad (3.13)$$

Στις εξισώσεις (3.12) και (3.13) ο πρώτος όρος μέσα στην παρένθεση σχετίζεται με την επαφή δύο κόκκων, ενώ ο δεύτερος περιγράφει την κατανομή του ρεύματος ανάμεσα στο κυρίως σώμα του αισθητήριου στρώματος και την επιφάνεια. Παρατηρούμε ότι για οξειδία p-τύπου, μετά την απορρόφηση του οξυγόνου, η μέση συγκέντρωση οπών στην επιφάνεια θα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή στο κυρίως σώμα. Άρα ο πρώτος όρος θα είναι αμελητέος και η αντίσταση του αισθητήρα θα καθορίζεται κυρίως από το δεύτερο. Ο δεύτερος όρος όμως προσομοιώνει τον παράλληλο συνδυασμό των αντιστάσεων του κυρίου σώματος και της επιφάνειας και δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε επιφανειακές διεργασίες. Αυτό βέβαια εξαρτάται και από τη σχέση μεγέθους της περιοχής συσσώρευσης με σύνολο του κρυστάλλου (x_0/D). Όπως φαίνεται και από την εξίσωση (3.13), όσο μεγαλύτερη είναι αναλογία (x_0/D) τόσο πιο 'ευαίσθητος' είναι ο δεύτερος όρος. Το συμπέρασμα αυτό είναι λογικό μιας και όσο μικρότερη είναι η συμμετοχή του κυρίως σώματος στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, τόσο μεγαλύτερη θα είναι μεταβολή της συνολικής αντίστασης του αισθητήρα μετά από επιφανειακές αντιδράσεις με αέρια.

Τα παραπάνω ισχύουν για οξειδία p-τύπου. Αν στον τύπο (3.13) αντικαταστήσουμε τις συγκεντρώσεις των οπών με αυτές των ηλεκτρονίων έχουμε:

$$R = R_B \cdot \left(\frac{x_0}{D_C} \cdot \frac{n_B}{n_S} + \frac{1}{1 + \frac{x_0}{D_G} \cdot \frac{n_S}{n_B}} \right) \quad (3.14)$$

Όπως είναι ήδη γνωστό, όταν ένα n-τύπου οξείδιο απορροφήσει μόρια ατμοσφαιρικού οξυγόνου, δημιουργείται στην επιφάνειά του μια περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρικούς φορείς. Δηλαδή ισχύει $n_s \ll n_B$ με αποτέλεσμα ο όρος που καθορίζει την αντίσταση να είναι ο πρώτος, αφού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον δεύτερο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι σε αντίθεση με τα p-τύπου οξειδία, στα n-τύπου η μεταβολή της αγωγιμότητας εξαρτάται πολύ περισσότερο από τις επαφές ανάμεσα στους κόκκους, παρά από την κατανομή επιφάνειας-κυρίου σώματος στο εσωτερικό του κόκκου.

Συνεχίζοντας την επεξεργασία του τύπου (3.13), αντικαθιστούμε τη μέση επιφανειακή συγκέντρωση οπών από τον τύπο (3.15).

$$p_s \approx \frac{L_D}{x_0} \cdot \sqrt{2} \cdot \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad (3.15)$$

όπου L_D το μήκος Debye ($L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2 p_b}}$), x_0 το πάχος της περιοχής συσσώρευσης, q το φορτίο του ηλεκτρονίου, V_s το φράγμα δυναμικού ανάμεσα στην επιφάνεια και το κυρίως σώμα, k η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία.

Από (3.13), (3.15) έχουμε:

$$R = R_B \cdot \left(\frac{L_D}{D_C} \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{2kT}\right) + \frac{1}{1 + \frac{L_D}{D_G} \cdot \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right)} \right) \quad (3.16)$$

Στην εξίσωση (3.16) φαίνεται ακόμα πιο ξεκάθαρα ότι η αντίσταση ενός p-τύπου οξειδίου εξαρτάται πολύ λίγο από τις επαφές ανάμεσα στους κόκκους, αφού όσο αυξάνεται το V_s ο όρος $\exp\left(-\frac{qV_s}{2kT}\right)$ μειώνεται με αποτέλεσμα να γίνεται πολύ μικρός και οποιαδήποτε περαιτέρω μεταβολή του να μην επηρεάζει τη συνολική αντίσταση.

Συνοψίζοντας, το απλό μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε παραπάνω μας οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Πρώτον, η αντίσταση που παρουσιάζει ένα αισθητήριο στρώμα από οξείδιο μετάλλου n-τύπου, οφείλεται κυρίως στις επαφές ανάμεσα στους κόκκους. Η αγωγιμότητα των επαφών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μεταβολές της συγκέντρωσης των επιφανειακών ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνεπώς στους αισθητήρες MOX n-τύπου μας συμφέρει να έχουμε πολλές επαφές και άρα πολλούς κόκκους με τους οποίους θα έρχεται σε επαφή το προς ανίχνευση αέριο. Δηλαδή η μέγιστη ευαισθησία επιτυγχάνεται για πορώδη στρώματα (thick films) και για μικρό μέγεθος κόκκων.

Δεύτερον, σε ένα οξείδιο p-τύπου η αντίσταση επηρεάζεται κυρίως από τον παράλληλο συνδυασμό των αντιστάσεων της επιφάνειας, όπου υπάρχει η περιοχή συσσώρευσης οπών, και του κυρίου σώματος. Έτσι η πορώδης φύση ενός film και η ύπαρξη πολλών κόκκων δεν δημιουργούν κάποιο πλεονέκτημα για έναν αισθητήρα p-τύπου. Έτσι όταν πρόκειται να χρησιμοποιήσουμε ένα MOX p-τύπου θα ήταν καλύτερο να το έχουμε σε μορφή συμπαγούς στρώματος, που είναι τα περισσότερα thin films, μιας και δεν μπορούμε να εκμεταλλευτούμε τα πλεονεκτήματα που προσφέρει ένα πορώδες στρώμα.

Τρίτον, για ένα πορώδες αισθητήριο στρώμα η ευαισθησία ενός MOX n-τύπου συνδέεται με αυτήν ενός p-τύπου με την ακόλουθη προσεγγιστική σχέση :

$$S_p = \sqrt{S_n} \quad (3.17)$$

Είναι φανερό ότι τα n-τύπου οξειδία υπερτερούν σε σχέση με τα p-τύπου, όταν πρόκειται για πορώδη αισθητήρια στρώματα. Το πλεονέκτημα αυτό εξαφανίζεται σε συμπαγή αισθητήρια στρώματα.

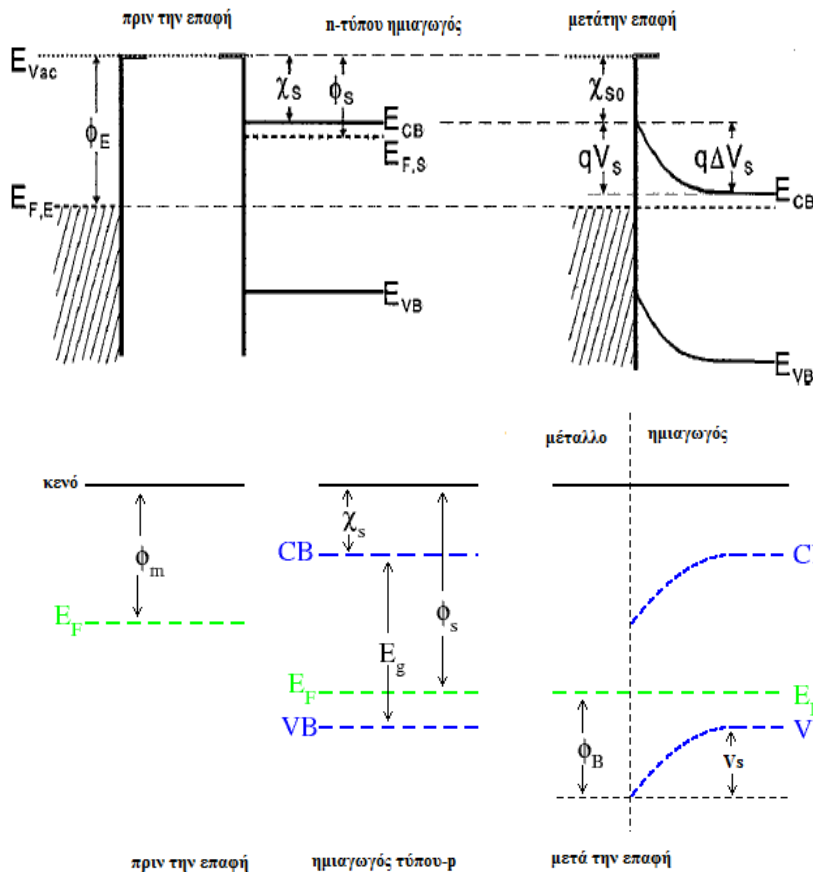
3.6.3 Ρόλος ηλεκτρικών επαφών

Προκειμένου να μετρηθεί το σήμα εξόδου του αισθητήρα χρειάζεται να δημιουργηθούν επαφές στην επιφάνειά του. Οι επαφές αυτές γίνονται ανάμεσα στο ημιαγωγίμο οξείδιο μετάλλου και σε κάποιο μέταλλο που συνήθως είναι Au ή Pt. Κατά την κατασκευή τους ενδέχεται στο σημείο επαφής να δημιουργηθεί ένα φράγμα δυναμικής ενέργειας, το οποίο ονομάζεται φράγμα Schottky και το οποίο δυσκολεύει τη μεταφορά των ελεύθερων φορέων και την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι η επαφή που δημιουργείται δεν είναι ωμική, αφού σε μια ωμική επαφή η ροή του ρεύματος περιορίζεται κατά κύριο λόγο από την αντίσταση του ημιαγωγού εκτός της περιοχής της ένωσης. Το μέγεθος του φράγματος Schottky που θα αναπτυχθεί καθορίζεται από τα έργα εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, επιθυμούμε το φράγμα Schottky να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο και για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντική η επιλογή κατάλληλου μετάλλου για την κατασκευή της επαφής. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά στο μηχανισμό δημιουργίας του φράγματος δυναμικού σε ένα ημιαγωγό n-τύπου και σε έναν p-τύπου.

Υποθέτουμε ότι έχουμε έναν ημιαγωγό n-τύπου και ότι το έργο εξόδου του είναι μικρότερο από αυτό του μετάλλου. Όταν τα δύο υλικά έρθουν σε επαφή, ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού θα μεταφερθούν στο μέταλλο μέσω του φαινομένου σήραγγας, προκειμένου να καταλάβουν τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες. Όταν επέλθει ισορροπία και οι στάθμες Fermi εξισωθούν θα έχει δημιουργηθεί μια περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια στο σημείο επαφής και κατά συνέπεια ένα φράγμα δυναμικού που θα εμποδίζει την περαιτέρω μετάβαση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Έτσι δημιουργείται το φράγμα δυναμικής ενέργειας Schottky.

Υποθέτουμε τώρα ότι το ημιαγωγίμο οξείδιο μετάλλου είναι p-τύπου, και ότι το έργο εξόδου του είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού, Στην περίπτωση αυτή ηλεκτρόνια από το μέταλλο θα

μεταφερθούν στην περιοχή του ημιαγωγού και θα ενωθούν με τις οπές που βρίσκονται εκεί. Αποτέλεσμα αυτού θα είναι η κάμψη των ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού προς τα πάνω μέχρι την εξίσωση των σταθμών Fermi. Επιπλέον η περιοχή σύνδεσης θα απογυμνωθεί από οπές με αποτέλεσμα τη δημιουργία φράγματος δυναμικού. Το ύψος του, όπως και στους ημιαγωγούς n-τύπου θα εξαρτάται από τη διαφορά των έργων εξόδου ημιαγωγού-μετάλλου.



Σχήμα 6:
Απεικόνιση μηχανισμού δημιουργίας επαφής μετάλλου-ημιαγωγού για ημιαγωγούς τύπου-p και τύπου-n αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι το φράγμα δυναμικού και συνεπώς η αντίσταση της επαφής εξαρτώνται από τα έργα εξόδου μετάλλου και ημιαγωγού [30], [34].

Έχει αποδειχθεί από τους Barsan και Weimar ότι η αντίσταση που εισάγει η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού στη συνολική αντίσταση του αισθητήρα για ένα οξειδίο n-τύπου, υπακούει στη σχέση:

$$R_c \sim \exp\left(\frac{q \cdot V_s}{k \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{\Phi_E - \Phi_s}{k \cdot T}\right) \quad [30] \quad (3.17)$$

όπου Φ_E το φορτίο εξόδου του μετάλλου, Φ_s το φορτίο εξόδου του ημιαγωγού, q το φορτίο του ηλεκτρονίου, V_s το δυναμικό στην επιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Όπως φαίνεται και από τη σχέση (3.17) η αντίσταση της επαφής εξαρτάται από τη διαφορά των έργων εξόδου μετάλλου-ημιαγωγού,

δηλαδή από την κάμψη των ενεργειακών ζωνών που συμβαίνει κατά τη δημιουργία της επαφής. Το πιο σημαντικό στοιχείο που πρέπει να τονιστεί είναι ότι η τιμή της αντίστασης επαφής δεν μεταβάλλεται από την περαιτέρω κάμψη των ενεργειακών ζωνών που οφείλεται στην απορρόφηση οξυγόνου ή κάποιου αναγωγικού αερίου [30]. Αυτό που ενδεχομένως μπορεί να τη μεταβάλλει είναι η αλλαγή της ηλεκτρονικής συγγένειας (electronic affinity- χ) των ηλεκτρονίων του ημιαγωγού που είναι αποτέλεσμα δημιουργίας επιφανειακών δίπολων συνήθως λόγω της απορρόφησης υγρασίας. Το συμπέρασμα είναι λοιπόν ότι οι επαφές δεν είναι ευαίσθητες στην απορρόφηση αερίων. Για το λόγο αυτό θέλουμε η αντίστασή τους να είναι κατά το δυνατόν μικρότερη, ώστε να έχουν αμελητέα συμμετοχή στη συνολική αντίσταση του αισθητήρα και να μην επηρεάζουν την ευαισθησία του. Πολλές φορές βέβαια η παρουσία των επαφών μπορεί να επηρεάσει θετικά την ευαισθησία του αισθητήρα, με έμμεσο τρόπο αφού μπορούν να παίξουν το ρόλο καταλύτη για την απορρόφηση του προς ανίχνευση αερίου

ΚΕΦΑΛΙΟ 4^ο: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιλογή του κατάλληλου οξειδίου μετάλλου παίζει το σημαντικότερο ρόλο στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών του αισθητήρα (ευαισθησία, επιλεκτικότητα, σταθερότητα, χρόνος απόκρισης κτλ). Ωστόσο υπάρχουν και άλλοι κατασκευαστικοί παράγοντες που καθορίζουν και αυτοί σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του. Αυτοί είναι: η μέθοδος εναπόθεσης του οξειδίου, που καθορίζει τη μορφή και τις διαστάσεις του, το υπόστρωμα, τα ηλεκτρόδια, ο μηχανισμός θέρμανσης, οι προσμίξεις που μπορούν να βελτιώσουν τις αισθητήριες ιδιότητες του οξειδίου, καθώς και το packaging της τελικής διάταξης.

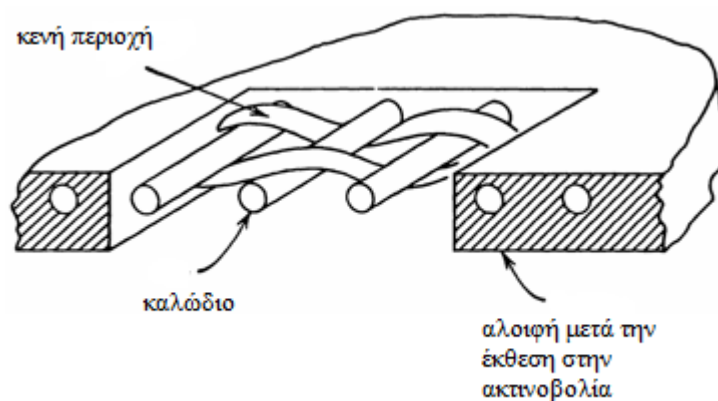
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μια αναδρομή στις τεχνικές εναπόθεσης, οι οποίες είναι ταξινομημένες με βάση την διάσταση των διατάξεων που προκύπτουν από αυτές. Έτσι έχουμε τεχνικές που παράγουν διατάξεις τριών διαστάσεων (thick films), δύο διαστάσεων (thin films) και μιας διάστασης (nanowires). Στη συνέχεια του κεφαλαίου εστιάζουμε στην επίδραση που έχουν άλλοι κατασκευαστικοί παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Κλείνοντας, είναι σημαντικό να έχουμε στο νου ότι η σωστή λειτουργία του αισθητήρα σε πολύ μικρές περιεκτικότητες αερίων προϋποθέτει την πολύ προσεκτική μελέτη του κάθε κομματιού που τον απαρτίζει, αφού ακόμα και η μικρότερη κατασκευαστική λεπτομέρεια μπορεί να προσδώσει επιθυμητές ή ανεπιθύμητες ιδιότητες.

4.2 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΡΙΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (ΠΑΧΕΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ)

Οι αισθητήρες παχέων στρωμάτων (thick films) είναι διατάξεις τριών διαστάσεων οι οποίες κατασκευάζονται με την τεχνική της εκτύπωσης μέσω πλέγματος (screen printing). Η τεχνική αυτή έχει πολλές ομοιότητες με την μεταξοτυπία, η οποία χρησιμοποιείται για την εκτύπωση σχεδίων σε ποικίλες επιφάνειες (π.χ. μπλουζάκια, αφίσες). Ωστόσο οι δυο αυτές τεχνικές, ενώ διακατέχονται από την ίδια λογική, διαφέρουν στην πολυπλοκότητα του εξοπλισμού καθώς και στα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του πλέγματος (screen).

Για την εναπόθεση, λοιπόν ενός thick film πάνω σε ένα υπόστρωμα χρειαζόμαστε ένα πλέγμα πάνω στο οποίο θα είναι σχηματισμένο το μοτίβο που θέλουμε να εναποθέσουμε. Το πλέγμα συνήθως σχηματίζεται από ένα δίκτυο καλωδίων (περίπου 300 καλώδια ανά ίντσα) τα οποία έχουν διάμετρο τάξης 10^{-3} ίντσες. Τα καλώδια είναι φτιαγμένα από χάλυβα ή πολυεστέρα. Για να αποτυπώσουμε πάνω στο πλέγμα το ζητούμενο σχέδιο, το καλύπτουμε με μια φωτοευαίσθητη αλοιφή, η οποία σκληραίνει αν εκτεθεί σε υπέρυθρη ακτινοβολία. Έπειτα αποτυπώνουμε σε μια διάφανη επιφάνεια το σχέδιο του κυκλώματος που μας ενδιαφέρει με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Έτσι παρεμβάλλοντας την διάφανη επιφάνεια όπου απεικονίζεται το κύκλωμα, ανάμεσα στο καλυμμένο με αλοιφή πλέγμα και σε μια πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας πετυχαίνουμε τη σκλήρυνση της αλοιφής στα σημεία όπου η ενδιάμεση επιφάνεια είναι διάφανη. Όταν απομακρύνουμε την αλοιφή που έχει παραμείνει μαλακή, παίρνουμε το πλέγμα πάνω στο οποίο είναι 'χαραγμένο' το μοτίβο του film που θέλουμε να εναποθέσουμε (σχήμα 4.1).

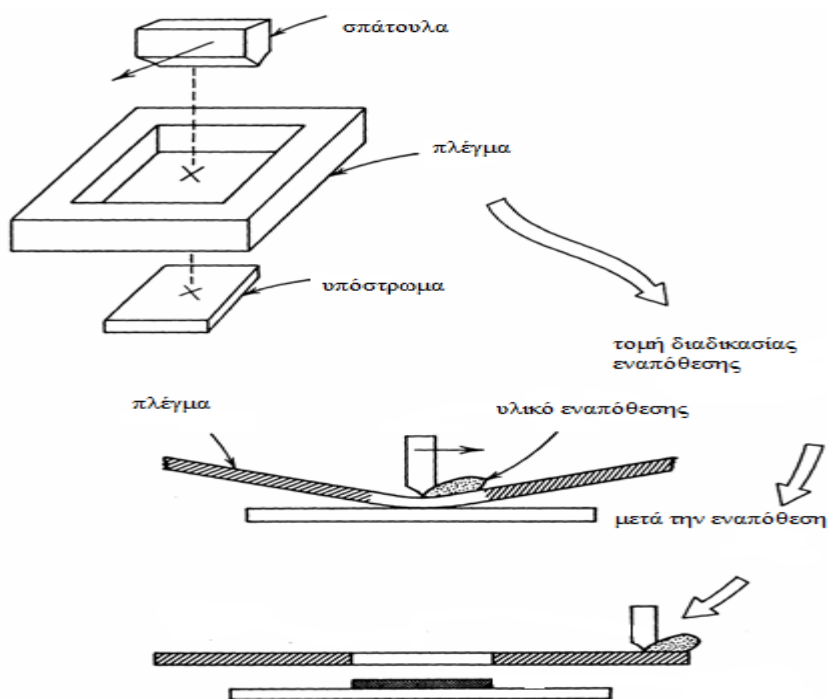


Σχήμα 4.1: Τομή πλέγματος μετά την επικάλυψή του με το ειδικό υλικό (αλοιφή) και την έκθεσή του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Όπως είναι φανερό είναι διάτρητα μόνο εκείνα τα κομμάτια του πλέγματος από τα οποία θα περάσει το προς εναπόθεση υλικό.

Έχοντας ολοκληρώσει την κατασκευή του πλέγματος περνάμε στη διαδικασία της εναπόθεσης του film πάνω στο υπόστρωμα το οποίο κατασκευάζεται συνήθως από κάποιο κεραμικό υλικό (π.χ. αλουμίνα). Αρχικά το πλέγμα τοποθετείται περίπου μισό χιλιοστό πάνω από το υπόστρωμα και στην πάνω επιφάνειά του τοποθετείται το υλικό προς εναπόθεση (π.χ. ημιαγώγιμο οξείδιο μετάλλου). Έπειτα ένα εξάρτημα σαν σπάτουλα (squeegee) διασχίζει το πάνω μέρος του πλέγματος πιέζοντας το ταυτόχρονα. Έτσι το πλέγμα έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και το υλικό προς εναπόθεση γλιστρά ανάμεσα στα κενά

του πλέγματος δημιουργώντας ένα film πάνω στο υπόστρωμα (σχήμα 4.2). Το πάχος του film εξαρτάται από το πάχος του πλέγματος.

Το τελευταίο στάδιο της εναπόθεσης ενός thick film περιλαμβάνει τη σταθεροποίηση του υλικού πάνω στο υπόστρωμα με θέρμανση γύρω στους 150°C. Έπειτα ακολουθεί περαιτέρω annealing (θέρμανση στους 600°C-800°C) για ακόμα μεγαλύτερη σταθεροποίηση του film.



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση εναπόθεσης με την τεχνική των παχέων στρωμάτων.

Η τεχνική εναπόθεσης παχέων στρωμάτων είναι γνωστή εδώ και περίπου πέντε δεκαετίες και συνέβαλε αποφασιστικά στην κατασκευή της πρώτης γενιάς αξιόπιστων αισθητήρων αερίων που βασίζονταν σε ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων και όχι μόνο. Η επιτυχία τους βασίστηκε στην ικανοποιητική αναλογία αξιοπιστίας και κόστους κατασκευής καθώς και στο μικρό τους μέγεθος. Ωστόσο, παρόλο που ακόμα και στις μέρες μας γίνεται έρευνα στο πεδίο των thick films, η τεχνολογία τους έχει εκτοπιστεί από αυτή των thin films και των ποικίλων νανοδιατάξεων (νανοσωλήνες, νανοκαλώδια) οι οποίες θα αναφερθούν παρακάτω.

4.3 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ)

Στη ενότητα αυτή εξετάζουμε τις τεχνικές ανάπτυξης δισδιάστατων διατάξεων (λεπτών υμενίων), διατάξεων δηλαδή με αμελητέο πάχος. Οι τεχνικές χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες: αυτές που βασίζονται στη φυσική εναπόθεση ατμών και αυτές που βασίζονται στη χημική. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην εναπόθεση με παλμικό laser (PLD) μιας και τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική, κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο αυτή.

4.3.1 Τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD)

Κύριο χαρακτηριστικό των τεχνικών PVD είναι η μετάβαση του προς εναπόθεση υλικού από τη στερεή φάση στην αέρια και έπειτα πάλι στη στερεή πάνω στο υπόστρωμα. Αυτή η μετάβαση από φάση σε φάση είναι μια καθόλα φυσική διεργασία και δεν περιλαμβάνει κάποια χημική αντίδραση. Η διαφοροποίηση των διάφορων τεχνικών φυσικής εναπόθεσης έγκειται στον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται η μετάβαση του υλικού στην αέρια φάση. Παρακάτω αναλύονται οι τρεις βασικότερες τεχνικές: η εξάχνωση, η ιοντοβολή (sputtering) και η PLD.

4.3.1.1 Εξάχνωση

Η εξάχνωση αποτελεί την παλαιότερη τεχνική εναπόθεσης ατμών, που όμως ακόμα και στις μέρες μας διακρίνεται για την υψηλή ποιότητα και την καθαρότητα των υμενίων που παράγει. Εκτός από την καθαρότητα των παραγόμενων υλικών οι τεχνικές που βασίζονται στην εξάχνωση διακρίνονται για τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης, την ευκολία στη χρήση και το σχετικά χαμηλό κόστος. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους είναι ο περιορισμένος αριθμός υλικών που μπορούν να εξαχνωθούν, η δυσκολία επίτευξης της επιθυμητής σύστασης σε κράματα, καθώς και ο περιορισμένος βαθμός ελέγχου και επέμβασης στη διαδικασία εναπόθεσης που περιορίζει τη δυνατότητα προεπιλογής των ιδιοτήτων των υλικών.

Η εξάχνωση του προς εναπόθεση υλικού, συνήθως λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλού ή υπερυψηλού κενού, γεγονός που βοηθά στην ελαχιστοποίηση των προσμίξεων που θα έχει το παραγόμενο υμένιο. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την εναπόθεση των υμενίων είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή (Mean free path- MFP) που καθορίζεται από την πίεση του θαλάμου, και ο λόγος της ροής των εναποτιθέμενων ατόμων προς τη ροή των εναπομεινάντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος (Arrival Rate Ratio- ARR) που εξαρτάται από την πίεση του θαλάμου και τη ροή των ατόμων από την πηγή εξάχνωσης. Όσο αφορά την MFP, αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με τον

παράγοντα $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi Pd^2}}$ όπου T η θερμοκρασία, P η πίεση, και d η

διάμετρος των μορίων του προς εναπόθεση υλικού. Έτσι όταν η πίεση μέσα στο θάλαμο αυξάνεται, η μέση ελεύθερη διαδρομή μειώνεται και η προσέγγιση του υποστρώματος από τα μόρια του υλικού γίνεται λιγότερο πιθανή. Δυο χρήσιμα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν είναι ότι εφόσον μειώνεται η πίεση του θαλάμου και προσεγγίζεται το κενό, η εξάχνωση μπορεί να επιτευχθεί σε μικρότερη θερμοκρασία και επιπλέον ότι όταν αυξάνεται η απόσταση πηγής-υποστρώματος θα πρέπει να μειώνεται η πίεση λειτουργίας του θαλάμου, ώστε να μην μειωθεί πολύ η MPF. Όσο αφορά τώρα την ARR, είναι πολύ σημαντική παράμετρος διότι καθορίζει το ποσοστό των προσμίξεων του υμενίου. Όταν η ARR είναι 1, για κάθε εναποτιθέμενο άτομο στην επιφάνεια καταφθάνει και ένα άτομο εναπομείναντος αερίου, δηλαδή έχουμε πολύ μεγάλο ποσοστό προσμίξεων. Για να αυξήσουμε την ARR και συνεπώς να μειώσουμε το ποσοστό προσμίξεων θα πρέπει είτε να αυξήσουμε το ρυθμό εναπόθεσης είτε να βελτιώσουμε το αντλητικό σύστημα προκειμένου να μειώσουμε τα εναπομείναντα αέρια.

Οι δυο πιο διαδεδομένες τεχνικές εξάχνωσης είναι: η θερμική εξάχνωση (thermal evaporation- TE) και η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation- EBE). Η θερμική εξάχνωση είναι η πιο απλή και φθηνή μέθοδος. Μια τυπική διάταξη περιλαμβάνει έναν θάλαμο κενού, ένα αντλητικό σύστημα, μια θερμαινόμενη χοάνη (crucible) και μια βάση στήριξης για το υπόστρωμα. Κατά την εναπόθεση, το εναποτιθέμενο υλικό τοποθετείται στο crucible, το οποίο θερμαίνεται μέχρι το υλικό να εξαχνωθεί. Συνηθισμένα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι χοάνες είναι το μολυβδένιο (MO), το βολφράμιο (W), το ταντάλιο (Ta) κ.λπ. Είναι σημαντικό το υλικό της χοάνης να χαρακτηρίζεται από χημική αδράνεια ως προς το εναποτιθέμενο υλικό και από αντοχή σε μεγάλες θερμοκρασίες. Η χημική αδράνεια είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι σε αντίθετη περίπτωση το παραγόμενο υμένιο μπορεί να έχει ανεπιθύμητες προσμίξεις.

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBE) έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με τη θερμική, με τη διαφορά ότι η θέρμανση δε γίνεται μέσω μεταφοράς θερμότητας από τις αντιστάσεις σύμφωνα με το φαινόμενο Joule, αλλά με μεταφορά κινητικής ενέργειας από μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής έντασης, που προσκρούει στην επιφάνεια του εξαχνούμενου υλικού που βρίσκεται τοποθετημένο σε ένα crucible. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα νήμα βολφραμίου εφαρμόζεται υψηλή τάση (>10 kV). Το νήμα εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία συγκροτούν τη δέσμη. Η δέσμη περνά και εκτρέπεται από ένα ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο

που δημιουργείται από δυο ζεύγη ηλεκτρομαγνητών. Η ένταση και η συχνότητα ταλάντωσης του μαγνητικού πεδίου καθορίζουν την επιφάνεια σάρωσης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Η ενέργεια της δέσμης απορροφάται από τα επιφανειακά στρώματα του εξαχνούμενου υλικού. Ο ρυθμός εξαχνωσης αυξάνεται εκθετικά με την εφαρμοζόμενη ισχύ μέχρι την κρίσιμη τιμή όπου πλέον οι ατμοί που παράγονται είναι τόσο πυκνοί που απορροφούν τη δέσμη ηλεκτρονίων, διακόπτοντας την εξαχνωση επιπλέον υλικού. Τα σημαντικά πλεονεκτήματα της EBE και κυρίως το πολύ χαμηλό ποσοστό προσμίξεων στα υμένα που παράγει την έχουν καταστήσει την κυρίαρχη τεχνική για τις επιμεταλλώσεις στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής. Επιπλέον η συμβατότητά της με διατάξεις sputtering και επιταξίας μοριακής δέσμης ενισχύει ακόμα περισσότερο την απήχηση της.

4.3.1.2 Θρυμματισμός (Sputtering)

Η τεχνική του θρυμματισμού βασίζεται στο βομβαρδισμό του προς εναπόθεση υλικού με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα), με αποτέλεσμα την εκτίναξη των επιφανειακών ατόμων του στόχου και την επικόλλησή τους στο υπόστρωμα δημιουργώντας έτσι ένα λεπτό υμένιο. Η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα σε έναν θάλαμο κενού, όπου υπάρχουν δυο ηλεκτρόδια. Η άνοδος αποτελείται από το υπόστρωμα, ενώ η κάθοδος από το προς εναπόθεση υλικό. Στον θάλαμο εισάγεται ακόμα και κάποιο αδρανές αέριο (συνήθως αργό). Όταν στα δυο ηλεκτρόδια εφαρμόσουμε μια συνεχή τάση τα ιόντα Ar^+ επιταχύνονται προς την κάθοδο προκαλώντας έτσι το θρυμματισμό του προς εναπόθεση υλικού και τη δημιουργία του film πάνω στο υπόστρωμα [26]. Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω ονομάζεται dc sputtering. Παραλλαγές αυτής είναι το rf diode sputtering, το reactive sputtering και το magnetron sputtering.

Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων και χρησιμοποιούνται ευρέως για την Παρασκευή αισθητήρων, φωτοβολταϊκών και οπτικών διατάξεων. Κύριο πλεονέκτημα του θρυμματισμού είναι η δυνατότητα εναπόθεσης υλικών τα οποία δεν γίνεται να εναποτεθούν με εξαχνωση (π.χ. λόγω υψηλής θερμοκρασίας εξαχνωσης που παρουσιάζουν). Επιπλέον δεν απαιτούνται οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται οι τεχνικές CVD.

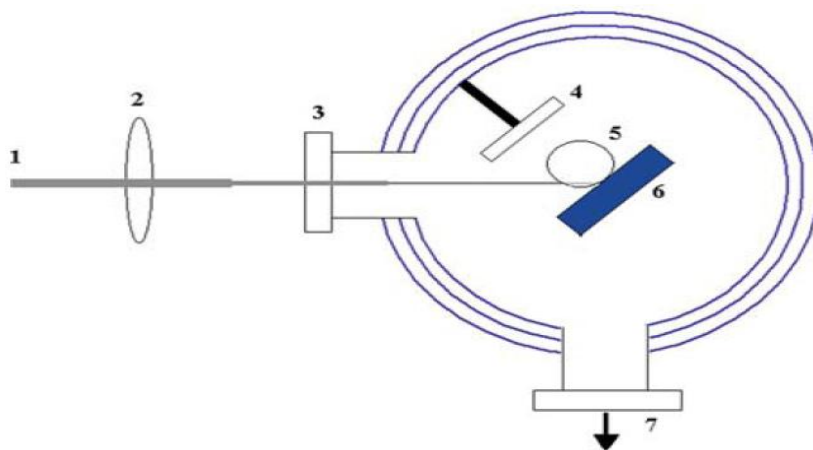
4.3.1.3 Παλμική εναπόθεση με laser (pulsed laser deposition- PLD)

Η παλμική εναπόθεση με laser είναι μια φυσική μέθοδος δημιουργίας λεπτών υμενίων που χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1965 από τους Smith και Turner. Ωστόσο η ευρεία χρησιμοποίησή της ξεκίνησε αρκετά χρόνια αργότερα, το 1987 όταν οι Dijkamp και

Venkatesan κατασκεύασαν λεπτά υμένια από το υπεραγώγιμο υλικό Yttrium barium copper oxide (YBCO) [24].

Η αρχή λειτουργίας της PLD είναι σχετικά απλή: Το προς εναπόθεση υλικό καθώς και το υπόστρωμα τοποθετούνται σε έναν θάλαμο, σε απόσταση 3-5cm το ένα από το άλλο. Ο θάλαμος αυτό μπορεί να είναι κενού ή να περιέχει κάποιο αέριο (π.χ. οξυγόνο) σε πίεση που καθορίζεται από τον κατασκευαστή του υμενίου. Έπειτα το υλικό προς εναπόθεση (στόχος) ακτινοβολείται με μια πηγή ακτινοβολίας laser (συνήθως υπεριώδης) με αποτέλεσμα την αποδόμησή και την προσκόλληση του πάνω στο υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου [23]. Μια τυπική διάταξη PLD φαίνεται στο σχήμα 4.3.

Παρόλη την φαινομενική απλότητα της αρχής λειτουργίας της μεθόδου, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη μεταφορά του αποδομημένου υλικού πάνω στο υπόστρωμα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκα. Τα φωτόνια της δέσμης laser που προσπίπτουν στο στόχο προκαλούν, μέσω θερμικών και/ή φωτοχημικών μηχανισμών, την εξαγωγή ηλεκτρονίων, ατόμων, μορίων και ιόντων από το υλικό. Τα σωματίδια αυτά, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργείται από το laser σχηματίζουν έναν πίδακα (plume) [24] πλάσματος γύρω από το υλικό. Το πλάσμα αποτελεί τον 'αγωγό' μέσω του οποίου το αποδομημένο υλικό μεταφέρεται στο υπόστρωμα.



Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση διάταξης για PLD. (1) δέσμη laser, (2) φακός εστίασης, (3) διαφανές παράθυρο, (4) υπόστρωμα, (5) πίδακας πλάσματος, (6) στόχος, (7) σύστημα άντλησης αερίου [1].

Τα χαρακτηριστικά του λεπτού υμενίου που δημιουργείται με τη μέθοδο PLD εξαρτώνται από μια σειρά από παραμέτρους. Οι κυριότερες είναι το μήκος κύματος, η ροή ενέργειας, η συχνότητα και η διάρκεια του παλμού της ακτινοβολίας laser. Ακόμα σημαντικό ρόλο παίζουν η απόσταση στόχου και υποστρώματος, η θερμοκρασία του

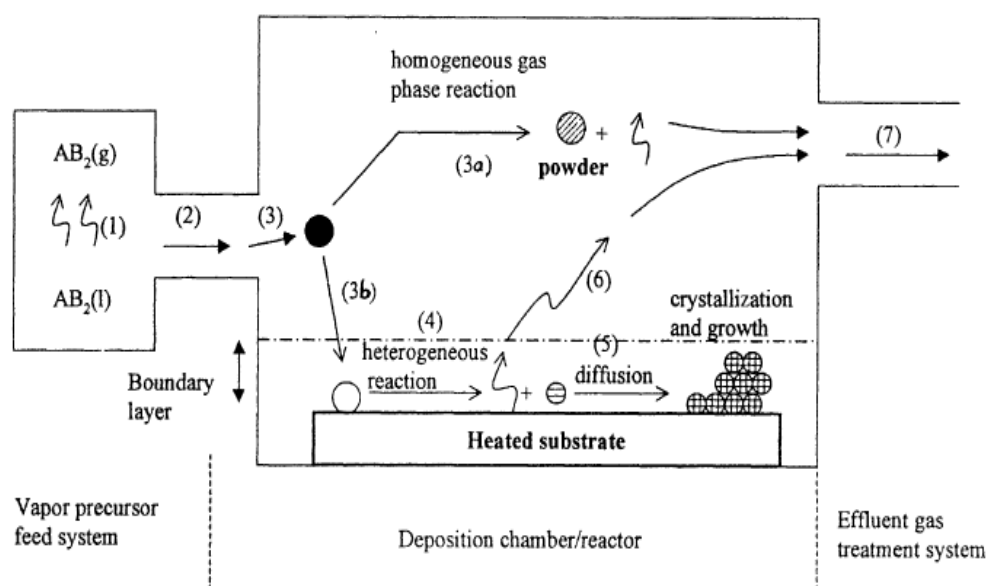
υποστρώματος και η πίεση του αερίου στο θάλαμο (αν υπάρχει). Είναι λοιπόν σαφές ότι μεταβάλλοντας τις παραπάνω παραμέτρους, μπορούμε να κατασκευάσουμε thin films με διαφορετικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με τη χρήση για την οποία τα προορίζουμε. Οι διαφορές αυτές έχουν να κάνουν με την τραχύτητα της επιφάνειας των film, με τα συσσωματώματα (clusters) που σχηματίζονται ή ακόμα και με τη στοιχειομετρία του υμενίου. Αν για παράδειγμα εναποθέτουμε κάποιο οξείδιο και μέσα στο θάλαμο εισάγουμε οξυγόνο με διαφορετική πίεση κάθε φορά, τότε θα παίρνουμε και υμένια με διαφορετική στοιχειομετρία. Γενικά όσο αφορά τη στοιχειομετρία των δειγμάτων, η PLD είναι μια μέθοδος, που σε γενικές γραμμές, διατηρεί τη στοιχειομετρία του στόχου μετά την εναπόθεση, γεγονός που αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα. Ωστόσο αυτό δεν συμβαίνει με όλα τα υλικά.

Σημαντικά πλεονεκτήματα της PLD, εκτός από τη μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υπόστρωμα για πολλά υλικά, είναι (α) η δυνατότητα αποδόμησης στόχων πολύ μικρών διαστάσεων λόγω του μικρού μεγέθους της εστιασμένης δέσμης laser, (β) το γεγονός ότι η πηγή ακτινοβολίας βρίσκεται εκτός του θαλάμου με αποτέλεσμα να μπορείς να εναποθέσεις υλικά τόσο σε συνθήκες κενού, όσο και υπό την παρουσία αερίου χρησιμοποιώντας την ίδια πηγή, (γ) η δυνατότητα ανάπτυξης καλής ποιότητας υμενίων ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος. Κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι (α) η δημιουργία ανεπιθύμητων σωματιδίων στην επιφάνεια των παραγόμενων υμενίων και (β) η ανομοιομορφία στο πάχος τους [23]. Ιδιαίτερα οι ατέλειες που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των films μπορούν να ελαττώσουν την κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων, να επηρεάσουν τις οπτικές ιδιότητες του υλικού και να μειώσουν το χρόνο ζωής του. Γι' αυτό άλλωστε είναι ανεπιθύμητες.

4.3.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Οι τεχνικές που βασίζονται στη χημική εναπόθεση ατμών, έχουν το χαρακτηριστικό ότι κατά τη διάρκειά τους λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση. Η αντίδραση αυτή γίνεται ανάμεσα σε αέρια τα οποία ονομάζονται πρόδρομα υλικά. Ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης των πρόδρομων υλικών είναι το προς εναπόθεση υλικό, το οποίο επικάθεται πάνω στο υπόστρωμα. Τα συστήματα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη CVD αποτελούνται από τέσσερα υποσυστήματα: το δοχείο του αντιδραστήρα, τη διάταξη ανάμειξης αερίων, την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και το σύστημα απαγωγής των αερίων.

Αναλυτικά μια τυπική διαδικασία χημικής εναπόθεσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια: 1) εισαγωγή των πρόδρομων αερίων στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και διάχυσή τους μέσω ενός δυναμικού οριακού στρώματος. 2) απορρόφηση των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. 3) χημική αντίδραση στην επιφάνεια επαφής. 4) εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. 5) διάχυση των αερίων παραπροϊόντων, μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος. Τα στάδια της όλης διαδικασίας ακολουθούν τη σειρά με την οποία αναγράφονται παραπάνω και το αργότερο απ' αυτά καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Σχηματική απεικόνιση της παραπάνω διαδικασίας παρατίθεται στο σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της χημικής εναπόθεσης ατμών [22].

Υπάρχουν ποικίλες τεχνικές CVD, που διαχωρίζονται μεταξύ τους από τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιούν τη χημική αντίδραση ανάμεσα στα πρόδρομα υλικά. Το συνηθέστερο σύστημα CVD είναι το θερμικό, στο οποίο η απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση της αντίδρασης δίνεται μέσω είτε ηλεκτρικής αντίστασης, είτε μέσω επαγωγικών ρευμάτων. Έτσι κατά τη διάρκεια της θερμικής χημικής εναπόθεσης αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες στο υπόστρωμα, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα. Άλλες τεχνικές CVD είναι αυτές που χρησιμοποιούν πλάσμα για την ενεργοποίηση της αντίδρασης (plasma enhanced CVD, plasma assisted CVD) και αυτές που χρησιμοποιούν δέσμη laser ή υπέρυθρο φως (laser CVD, photo CVD).

Βασικά πλεονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης ατμών είναι: α) η καθαρότητα και η άριστη πρόσφυση πάνω στο υπόστρωμα των παραγόμενων υμενίων, β) η ομοιομορφία των films και συνεπώς η

δυνατότητα αναπαραγωγής τους σε αρκετά υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης, γ) η δυνατότητα ελέγχου της κρυσταλλικής δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των υμενίων. Αντίστοιχα τα μειονεκτήματά της είναι: α) ο κίνδυνος επηρεασμού ή και καταστροφής του υποστρώματος λόγω χρήσης τοξικών, διαβρωτικών ή εύφλεκτων πρόδρομων αερίων, β) η δυσκολία να επιτευχθεί η επιθυμητή στοιχειομετρία όταν εναποτίθενται υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα στοιχεία, γ) η πολυπλοκότητα του εξοπλισμού, δ) το υψηλό κόστος. Παρόλα τα μειονεκτήματα, οι CVD τεχνικές χρησιμοποιούνται κατά κόρον τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο για την κατασκευή αισθητήρων, φωτοβολταϊκών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

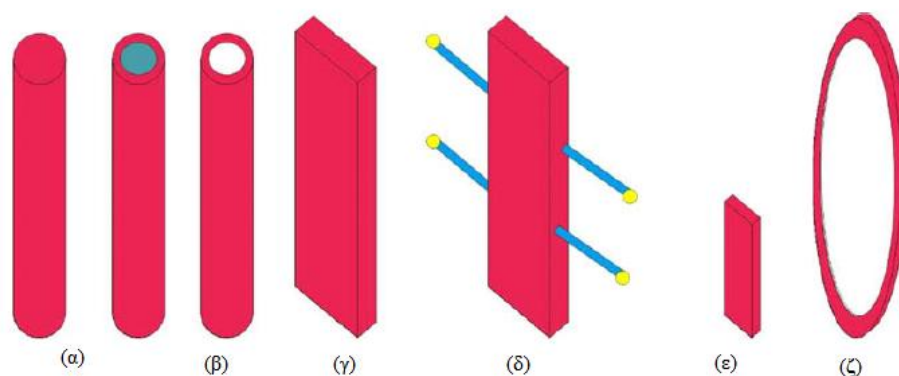
Κλείνοντας είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι υπάρχει μια διεθνής τάση οι CVD και οι PVD τεχνικές να ενοποιηθούν, όπως και οι διατάξεις στις οποίες λαμβάνουν χώρα. Ενδεικτικό αυτής της τάσης είναι το γεγονός ότι στη χημική εναπόθεση γίνεται συχνά χρήση τεχνολογίας πλάσματος, που είναι φυσικό φαινόμενο [2].

4.4 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΙΑΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ (QUASI-ONE DIMENSIONAL STRUCTURES)

Οι νανοδιατάξεις μιας διάστασης αποτελούν στις μέρες μας το πιο καινοτόμο πεδίο έρευνας γύρω από τα οξειδία μετάλλων ως αισθητήρες αερίων. Όπως απέδειξε ο Yamazoe το 1991, η μείωση του μεγέθους των κόκκων (grains) του οξειδίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε έναν κόκκο οξειδίου μετάλλου με μέγεθος της τάξης των μερικών νανόμετρων, οι περισσότεροι ηλεκτρικοί φορείς είναι παγιδευμένοι σε επιφανειακές καταστάσεις με αποτέλεσμα πολύ λίγοι να συντελούν στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι η αλληλεπίδραση του αισθητήρα με κάποιο αέριο προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην αγωγιμότητά του και συνεπώς ο αισθητήρας χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευαισθησία. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της μείωσης του μεγέθους των κόκκων είναι η μεγάλη σταθερότητα που προσδίδεται στον αισθητήρα ακόμα και όταν λειτουργεί για μεγάλο χρονικό διάστημα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Αποτέλεσμα των παραπάνω διαπιστώσεων γύρω από τα οφέλη της ‘σμίκρυνσης’ των κόκκων των οξειδίων μετάλλων είναι η κατασκευή νανοδιατάξεων οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν μονοδιάστατες. Στη βιβλιογραφία συναντάμε αρκετές ονομασίες για τις διατάξεις αυτές όπως νανοκαλώδια (nanowires), νανოსωλήνες (nanotubes), νανοράβδοι (nanorods) οι οποίες υπαγορεύονται από το σχήμα τους (σχήμα 4.5). Σε ένα νανοκαλώδιο για παράδειγμα, η διατομή του είναι τόσο μικρή που

μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια γραμμή δηλαδή ότι έχει μια μόνο διάσταση.



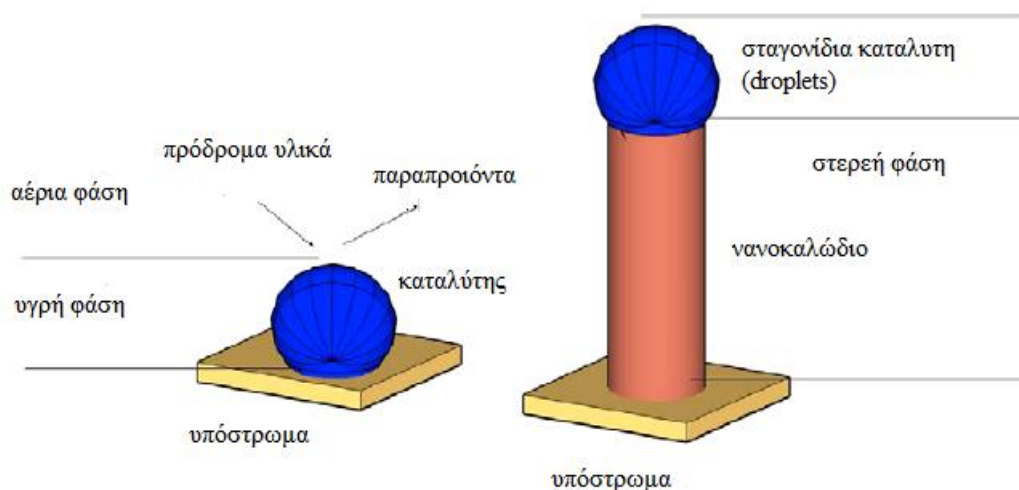
Σχήμα 4.5: Σχηματική απεικόνιση πιθανών μονοδιάστατων νανοδιατάξεων. α) nanowires, β) nanotube, γ) nanobelt, δ) hierarchical structure, ε) nanorod, στ) nanoring [1].

Οι μονοδιάστατες αισθητήριες νανοδιατάξεις παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις αντίστοιχες δισδιάστατες (thin films) και τρισδιάστατες (thick films). Τα κυριότερα από αυτά είναι η πολύ μεγάλη αναλογία επιφάνειας- όγκου που συντελεί στη μεγαλύτερη ευαισθησία τους, το γεγονός ότι οι διαστάσεις τους είναι συγκρίσιμες με το μέγεθος της επιφανειακής περιοχής απογύμνωσης (Surface Charge Region), η εξαιρετική σταθερότητα λόγω της υψηλής τους κρυσταλλικότητας, οι σχετικά απλές μέθοδοι κατασκευής που επιτρέπουν την παραγωγή τους σε ευρεία κλίμακα, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας καθώς και η δυνατότητα λειτουργίας τους σε διατάξεις τρανζίστορ τύπου FET [17].

Οι τεχνολογίες κατασκευής μονοδιάστατων νανοδιατάξεων χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες: τις ‘top-down’ και τις ‘bottom-up’. Οι πρώτες έχουν σαν στόχο τον περιορισμό των διαστάσεων των film που παράγονται με συνηθισμένες τεχνικές εναπόθεσης. Έτσι αφότου παραχθεί ένα film δυο διαστάσεων μετατρέπεται σε διάταξη μιας διάστασης με την εφαρμογή παραδείγματος χάρη μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία το ‘ψαλιδίζει’ περιορίζοντας το μέγεθός του. Οι τεχνικές top-down παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται περιορισμένα [17]. Έτσι, για την κατασκευή νανοκαλωδίων χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά οι τεχνικές ‘bottom-up’.

Η παλαιότερη ‘bottom-up’ τεχνική για την κατασκευή μονοδιάστατων νανοδιατάξεων είναι η VLS (vapor-liquid-solid), η οποία χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Wagner και Ellis για την κατασκευή νανοκαλωδίων πυριτίου. Σε αυτή, το υλικό από το οποίο











θέλουμε να κατασκευάσουμε τη νανοδομή βρίσκεται αρχικά σε αέρια κατάσταση (ναpor). Σε ένα υπόστρωμα εναποθέτουμε νανοσωματίδια κάποιου καταλύτη (π.χ. Au) σε υγρή μορφή (liquid) γύρω από τα οποία παρατηρείται συγκέντρωση (nucleation) ατόμων του υλικού που βρίσκεται σε αέρια φάση, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται σταδιακά η μονοδιάστατη δομή (solid) [19]. Μια σχηματική απεικόνιση της παραπάνω διαδικασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.6: Απεικόνιση VLS ανάπτυξης νανοκαλωδίου [17].

Παραλλαγή της VLS αποτελεί η τεχνική SLS (solution-liquid-solid), στην οποία το υλικό από το οποίο θέλουμε να κατασκευάσουμε την νανοδομή βρίσκεται σε μορφή διαλύματος. Μια ακόμα μέθοδος είναι η VS (vapor-solid), στην οποία η συγκέντρωση των ατόμων του νανοκαλωδίου (nucleation) γίνεται χωρίς την παρουσία καταλύτη. Τέλος σε πολλά papers η ανάπτυξη νανοκαλωδίων γίνεται πάνω σε πορώδη υποστρώματα στα οποία κάθε πόρος παίζει το ρόλο καλουπιού (template).

Προκειμένου να επιτευχθούν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα στην αίσθηση αερίων έρευνα γίνεται γύρω από ιεραρχικές δομές (hierarchical structures), οι οποίες αποτελούνται από πολλά nanowires. Έτσι προκύπτουν δισδιάστατες και τρισδιάστατες νανοδομές σε ποικίλα σχήματα κάποια από τα οποία φαίνονται στο σχήμα 4.7.

Nano Building Blocks	Hierarchical nanostructures
0-D  nanoparticles	 0-3 hollow
1-D  nanowires, nanorods	 1-1 comb 1-1 comb 1-1 Brush
	 1-2 dendrite
	 1-3 urchin 1-3 thread 1-3 hollow urchin
2-D  nanosheets	 2-3 flower 2-3 hollow flower
3-D  nanocubes	 3-3 hollow

Σχήμα 4.7: Απεικόνιση διάφορων ιεραρχικών δομών. Στο συμβολισμό '1-2' το πρώτο νούμερο υποδηλώνει τη διάσταση της δομικής μονάδας, ενώ το δεύτερο τη διάσταση όλης της νανοδομής [16].

4.5 ΑΛΛΟΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

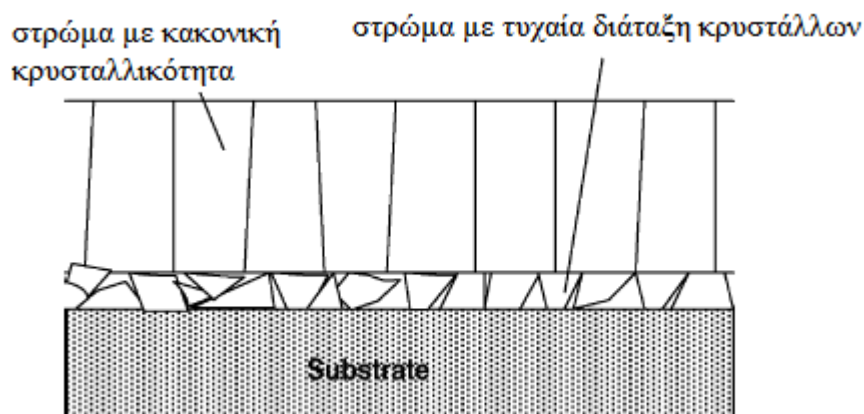
Η επιλογή του οξειδίου μετάλλου που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του αισθητήρα αερίων καθώς και η μέθοδος που θα ακολουθηθεί για την εναπόθεσή του αποτελούν τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση του αισθητήρα. Ωστόσο υπάρχουν και άλλοι σημαντικοί κατασκευαστικοί παράγοντες που παίζουν εξέχοντα ρόλο στη σωστή λειτουργία του. Αυτοί είναι το υπόστρωμα, ο θερμαντικός μηχανισμός, οι ηλεκτρικές επαφές καθώς

και οι διάφοροι καταλύτες που μπορούμε να ενσωματώσουμε στο film του οξειδίου. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά σε καθένα από τους παράγοντες αυτούς.

4.5.1 Υπόστρωμα

Το υλικό από το οποίο κατασκευάζεται το υπόστρωμα μπορεί να επηρεάσει τόσο τη σταθερότητα (stability), όσο και την ευαισθησία (sensitivity) του αισθητήρα αερίων. Συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι η αλουμίνα (Al_2O_3), το πυρίτιο (Si), το μονοξείδιο του μαγνησίου (MgO), το μονοξείδιο του ζirkονίου (ZrO) καθώς και υαλοκεραμικά υλικά (glass ceramics). Αυτά μπορεί να είναι μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα.

Όταν ένα film από οξείδιο μετάλλου εναποτίθεται πάνω σε ένα υπόστρωμα έχει παρατηρηθεί ότι δημιουργείται ένα στρώμα πάχους περίπου 10-20 nm όπου υπάρχει μηχανική παραμόρφωση και οι κρύσταλλοι είναι τυχαία διατεταγμένοι (σχήμα 4.8) γεγονός που επηρεάζει την σταθερότητα του αισθητήρα. Το πάχος του στρώματος αυτού καθώς και η παραμόρφωσή του μπορούν να μειωθούν με την επιλογή κατάλληλου υποστρώματος. Αυτό σημαίνει ότι το υπόστρωμα είναι καλό να έχει παρόμοιες παραμέτρους πλέγματος (lattice parameters) και παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής (thermal expansion coefficient) με το οξείδιο προς εναπόθεση.



Σχήμα 4.8: Η κρυσταλλική δομή του υποστρώματος καθορίζει τη τραχύτητα του ενδιάμεσου στρώματος και συνεπώς την κρυσταλλικότητα του film [13].

Ένα άλλο χαρακτηριστικό του υποστρώματος είναι το γεγονός ότι η σύνθεσή του μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των κόκκων του εναποτιθέμενου οξειδίου. Έτσι μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην ευαισθησία του αισθητήρα. Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί ότι η εναπόθεση νανοσωματιδίων μετάλλων με υψηλό σημείο τήξης (Co, Fe,

Ni) στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορεί να συμβάλλει στη σμίκρυνση των κόκκων ενός υμενίου tin oxide [13].

4.5.2 Θερμαντικός και θερμομετρικός μηχανισμός

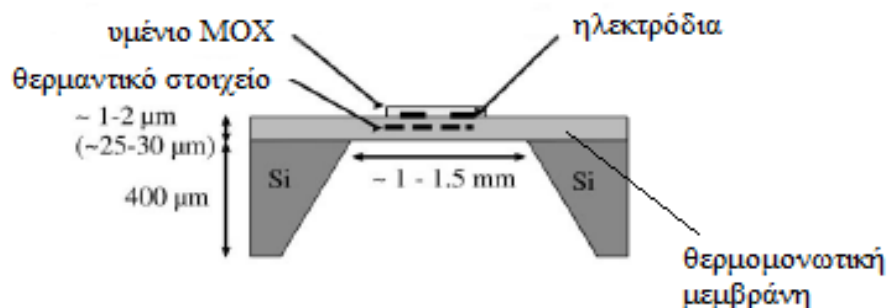
Όπως είναι γνωστό, η απόδοση ενός αισθητήρα μετάλλου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Με άλλα λόγια υπάρχει κάποια θερμοκρασία όπου ο αισθητήρας παρουσιάζει τη μέγιστη ευαισθησία και σταθερότητα. Συνεπώς είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται ο πλήρης έλεγχος της θερμοκρασίας καθώς και η ομοιόμορφη θέρμανση του αισθητήριου στρώματος (sensing layer) σε συνδυασμό με την κατά το δυνατόν μικρότερη κατανάλωση ισχύος.

Η πρώτη απόπειρα για την δημιουργία μιας ολοκληρωμένης αισθητήριας διάταξης έγινε από τον Taguchi. Οι αισθητήρες αυτού του τύπου χρησιμοποιούν σαν θερμαντικό στοιχείο ένα σύρμα που βρίσκεται στο εσωτερικό ενός σωλήνα, στα τοιχώματα του οποίου τοποθετείται το οξείδιο μετάλλου. Αν και οι διατάξεις αυτές βρίσκονται ακόμα και στις μέρες μας στην αγορά, δεν ικανοποιούν τις προδιαγραφές που αναφέρθηκαν στην πρώτη παράγραφο και θεωρούνται παρωχημένες. Μια άλλη δυνατότητα για ενσωμάτωσης του θερμαντικού μηχανισμού στην αισθητήρια διάταξη δίνει η τεχνική της εκτύπωσης μέσω πλέγματος (screen printing). Έτσι υπάρχουν διατάξεις τεχνολογίας παχέων στρωμάτων όπου το θερμαντικό-θερμομετρικό στοιχείο, το οποίο συνήθως είναι κατασκευασμένο από πλατίνα και έχει σχήμα μαιάνδρου, εναποτίθεται στο κάτω μέρος του υποστρώματος. Ωστόσο η κατανάλωση ισχύος των αισθητήρων αυτών (200mW- 1W) θεωρείται πολύ μεγάλη [14].

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι παραπάνω αισθητήριες διατάξεις, εξαλείφονται σε μεγάλο βαθμό με τη χρήση μικρομηχανικών τεχνικών. Οι αισθητήρες που προκύπτουν (micromachined sensors) παρουσιάζουν, εκτός από μικρή κατανάλωση ισχύος και ομοιόμορφη θέρμανση, μεγάλη θερμική απομόνωση με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλοι για ολοκλήρωση σε μεγαλύτερα ολοκληρωμένα κυκλώματα, καθώς και μεγάλη μηχανική σταθερότητα.

Η πολύ καλή θερμική απομόνωση οφείλεται σε μια μεμβράνη η οποία τοποθετείται ανάμεσα στο υπόστρωμα και την ενεργή περιοχή (sensing layer) (σχήμα 4.9). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της είναι συνήθως οξείδια ή νιτρίδια του πυριτίου. Η μεμβράνη συμβάλλει επίσης σημαντικά στη μείωση της κατανάλωσης ισχύος. Έτσι η ισχύς που καταναλώνεται μπορεί να περιοριστεί στα 30 με 150 mW [14]. Για να έχει η μεμβράνη υψηλή θερμομονωτική ικανότητα επιδιώκουμε να είναι λεπτή και να αποτελείται από υλικό με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο δεν είναι πάντα εύκολο να

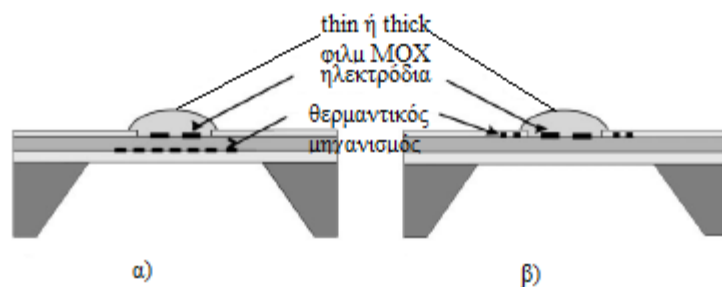
μειώσουμε το πάχος διότι έτσι μειώνουμε τη μηχανική σταθερότητα του αισθητήρα. Συνεπώς επιδιώκουμε να πετύχουμε τη θερμική μόνωση χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν καλύτερο υλικό.



Σχήμα 4.9: Απεικόνιση ενός ολοκληρωμένου αισθητήρα (*micromachined sensor* [14]).

Άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούμε για να πετύχουμε μέγιστη θερμική απομόνωση είναι η προσαρμογή του μήκους του θερμαντικού στοιχείου στο μήκος της μεμβράνης (η αναλογία πρέπει να είναι 1:3), η σμίκρυνση της αισθητήριας περιοχής που πρέπει να θερμαίνεται (αυτό δεν είναι πάντα εφικτό γιατί ταυτόχρονα μειώνουμε και την απόδοση του αισθητήρα), καθώς και η επένδυση του πίσω μέρους της μεμβράνης με χρυσό. Παρόλα αυτά δεν είναι εφικτή η απόλυτη θερμική μόνωση της ενεργής περιοχής με αποτέλεσμα να υπάρχουν απώλειες θερμότητας μέσω της μεμβράνης και τα τοιχώματα να είναι πιο ψυχρά απ' ότι το εσωτερικό. Συνεπώς δεν έχουμε ομοιόμορφη θέρμανση γεγονός που θέλουμε να αποφύγουμε. Διάφορες λύσεις έχουν εξεταστεί για το πρόβλημα αυτό. Μια από αυτές είναι εφαρμογή δυο θερμαντικών στοιχείων: ένα που θα θερμαίνει όλη την περιοχή και ένα σε σχήμα δαχτυλιδιού που θα είναι επιφορτισμένο με την θέρμανση των τοιχωμάτων [15].

Ο θερμαντικός και ο θερμομετρικός μηχανισμός, που πολλές φορές συμπυκνώνονται στην ίδια διάταξη, εντάσσονται σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα με δυο τρόπους. Τον οριζόντιο όπου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τα ηλεκτρόδια και τον κατακόρυφο όπου βρίσκονται σε διαφορετικό επίπεδο (σχήμα 4.10). Συνηθισμένα υλικά από τα οποία κατασκευάζεται ο θερμαντικός μηχανισμός είναι η πλατίνα, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο καθώς και p++ νοθευμένοι ημιαγωγοί.



Σχήμα 4.10: α) Κατακόρυφη μέθοδος ολοκλήρωσης θερμαντικού στοιχείου β) Οριζόντια μέθοδος ολοκλήρωσης θερμαντικού στοιχείου [14].

4.5.3 Ηλεκτρόδια

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που εναποτίθενται στην πάνω πλευρά της μεμβράνης, μέσα στην ενεργή περιοχή, καθιστούν εφικτή την μέτρηση της αλλαγής της αντίστασης του οξειδίου μετάλλου. Συνήθως βρίσκονται κάτω από το στρώμα του οξειδίου και είναι κατασκευασμένα από χρυσό, πλατίνα και, σε μερικές περιπτώσεις, από αλουμίνιο ή βολφράμιο [14]. Είναι σημαντικό τα ηλεκτρόδια να σχηματίζουν με το στρώμα οξειδίου ωμική επαφή με χαμηλή αντίσταση ώστε να αποφεύγεται μεγάλη πτώση τάσης σε αυτή. Επίσης ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για τη λειτουργία του αισθητήρα μπορεί να αποδειχτεί το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το ηλεκτρόδιο, αφού μπορεί να δράσει σαν καταλύτης της αντίδρασης του οξειδίου με το προς ανίχνευση αέριο ή να συμβάλλει στην χημική απορρόφηση με την προσθήκη επιφανειακών καταστάσεων. Είναι σημαντικό λοιπόν να ξέρουμε με λεπτομέρεια την επίδραση που έχει το υλικό του ηλεκτροδίου στη μεταβολή της αγωγιμότητας [1].

4.5.4 Προσμίξεις-καταλύτες

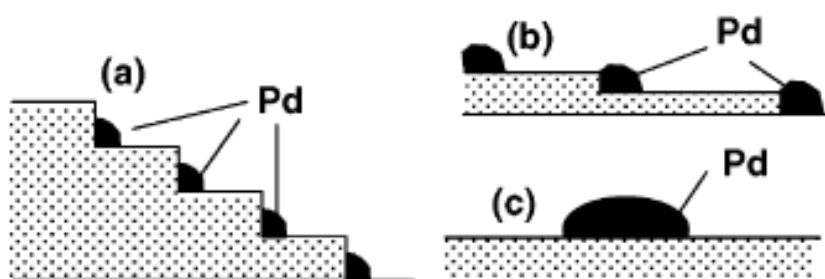
Είναι γνωστό ότι η αλλαγή της αγωγιμότητας των οξειδίων μετάλλων υπό την παρουσία συγκεκριμένων αναγωγικών αερίων, οφείλεται σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια τους. Τέτοιες είναι η χημική απορρόφηση καθώς και αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Οι παραπάνω διεργασίες μπορεί να υποβοηθηθούν από προσμίξεις οι οποίες αναμιγνύονται μαζί με το οξείδιο μετάλλου και δίνουν διαφορετικά χαρακτηριστικά στην επιφάνειά του εναποτιθέμενου film. Συνηθισμένες προσμίξεις είναι τα ευγενή μέταλλα (Pd, Rh, Pt, Au, Ag) καθώς και τα οξείδια κάποιων μετάλλων (Co, Fe, Zn, B, Se, Cu κλπ) [13].

Οι παραπάνω προσμίξεις, όταν εναποτεθούν μαζί με το οξείδιο μετάλλου σε μορφή νανοσωματιδίων μπορούν είτε να εισάγουν πρόσθετες επιφανειακές καταστάσεις, είτε να δημιουργήσουν περιοχές

όπου η απορρόφηση του αερίου γίνεται πιο εύκολα, είτε να δράσουν σαν καταλύτες ώστε να γίνει χημική αντίδραση οξειδαναγωγής ή και όλα τα παραπάνω. Κοινή συνισταμένη είναι διευκόλυνση της μεταφοράς ηλεκτρικών φορέων και συνεπώς η μεταβολή της αγωγιμότητας. Άρα η χρησιμοποίηση κατάλληλων προσμίξεων μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα.

Επιπλέον η χρήση προσμίξεων μπορεί να βελτιώσει τόσο τη σταθερότητα, όσο και την επιλεκτικότητα του αισθητήρα. Όσο αφορά στην επιλεκτικότητα, τα πρόσθετα νανοσωματίδια μπορούν να δράσουν σαν καταλύτες χημικών αντιδράσεων μέσω των οποίων αδρανοποιούνται αέρια τα οποία δεν θέλουμε να ανιχνεύσουμε, με αποτέλεσμα να ανιχνεύουμε μόνο το αέριο που μας ενδιαφέρει. Έτσι οι προσμίξεις λειτουργούν σαν φίλτρο που μονώνει την ενεργή περιοχή από ανεπιθύμητα αέρια. Η επιλεκτικότητα μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του στρώματος των καταλυτών.

Για να έχουν οι προσμίξεις τις παραπάνω ευεργετικές συνέπειες για τον αισθητήρα πρέπει μετά την εναπόθεση να ακολουθήσει θέρμανση, για αρκετό χρόνο, στους 300-600 °C (annealing) [13]. Με το annealing τα άτομα των προσμίξεων δημιουργούν συσσωματώματα (clusters) και κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του film. Ωστόσο η πολύ έντονη θέρμανση μπορεί να προκαλέσει υπερβολική συσσώρευση μορίων (agglomeration) γεγονός αρνητικό για τη λειτουργία του αισθητήρα. Η φυσιολογική διάσταση ενός συσσωματώματος πρόσμιξης είναι 1-5 nm, ενώ η μεταξύ τους απόσταση πρέπει να είναι από 6 έως 12 nm. Τέλος τα συσσωματώματα τείνουν να επικάθονται στις περιοχές της επιφάνειας του film όπου υπάρχει ανωμαλία. Έτσι όταν η επιφάνεια είναι λεία παρατηρούμε μεγαλύτερα νανοσωματίδια πρόσμιξεων που βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο (σχήμα 4).



Σχήμα 4.11: Αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο επικάθονται οι προσμίξεις στην επιφάνεια του film [13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ Cu_xO

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πειραματικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκαν τέσσερα λεπτά υμένα οξειδίου του χαλκού, προκειμένου να διαπιστωθεί η επάρκειά τους σαν αισθητήρες αερίων όπως CO, CH₄ και H₂.

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Η εναπόθεση έγινε με τη μέθοδο PLD με τις εξής παραμέτρους:

- Είδος υποστρώματος: SiO₂
- Laser: Nd:YAG ($\lambda=355$ nm (THG), $\tau_{FWHM}\sim 10$ ns)
- Θερμοκρασία υποστρώματος: 120°C
- Απόσταση στόχου υποστρώματος: 660 mm
- Διάρκεια εναπόθεσης: 90 min
- Ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας: 2 J/cm²
- Η πίεση του οξυγόνου στο θάλαμο εναπόθεσης, για τα δείγματα με κωδικό 121011 ήταν 40 Pa, ενώ για τα δείγματα με κωδικό 131011 20 Pa.
- Τόσο στα δείγματα με κωδικό 121011 όσο και σε αυτά με κωδικό 131011, το ένα από τα δύο περιέχει νανοσωματίδια χρυσού. Η αποδόμηση του χρυσού με το laser διήρκεσε περίπου 2 min.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο θεωρητικό κομμάτι, τόσο τα μορφολογικά όσο και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της συμπεριφοράς του σαν αισθητήρας αερίων. Για το λόγο αυτό μια ολοκληρωμένη μελέτη περιλαμβάνει, εκτός από την μέτρηση της απόκρισης κατά την έκθεση στο προς ανίχνευση αέριο, τον ηλεκτρικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε η μέθοδος Van der Pauw (περισσότερες λεπτομέρειες για αυτή στο παράρτημα). Οι ηλεκτρικές επαφές πάνω στο δείγμα έγιναν με μια ειδική αγωγίμη κόλλα (silver paint) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις I-V. Τέλος, για τη μέτρηση της τάσης Hall χρησιμοποιήθηκε ένας ηλεκτρομαγνήτης. Το μαγνητικό πεδίο καθορίστηκε στα 0.63 T.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) του οποίου οι αρχές λειτουργίας παρατίθενται στο παράρτημα. Η λειτουργία του AFM ρυθμίστηκε στο contact mode και τα δείγματα βρίσκονταν στον ατμοσφαιρικό αέρα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η ακίδα που χρησιμοποιήθηκε ήταν περιστρεφόμενη, για να επιτευχθεί καλύτερη και συμμετρική απεικόνιση χαρακτηριστικών πάνω από 200nm. Οι παράμετροι της ακίδας φαίνονται παρακάτω:

- Γεωμετρία: ανισοτροπική
- Ύψος: 15-20μm
- Εμπρόσθια γωνία (FA): 15±2°
- Οπίσθια γωνία (BA): 25±2°
- Πλευρική γωνία (SA): 17.5±2°
- Ακτίνα ακίδας (Nom): 10nm
- Ακτίνα ακίδας (Max): 12.5nm
- Υποχώρηση ακίδας (TSB): 15μm
- Ακτίνα ακίδας (RNG): 5-25μm

Στη συνέχεια ορίζονται τα μεγέθη που υπολογίζει το AFM κατά τη διάρκεια της μέτρησης:

Area Ra (μέση επιφανειακή τραχύτητα): Είναι ο αριθμητικός μέσος των αποκλίσεων των υψών από τη μέση τιμή των υψών της εικόνας.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z| \quad (5.1)$$

Area RMS (μέση τετραγωνική τραχύτητα): Ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των αποκλίσεων των υψών από τη μέση τιμή που εμφανίζεται στην εικόνα.

$$R_a = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z|^2} \quad (5.2)$$

Average height (μέσο ύψος): Είναι ο αριθμητικός μέσος που ορίζεται ως το άθροισμα των τιμών όλων των υψών διαιρεμένο με τον αριθμό των σημείων.

$$|Z| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (5.3)$$

Max Range (Z_{max}): Είναι η μέγιστη απόσταση μεταξύ κορυφής και κοιλάδας στην επιφάνεια του δείγματος.

5.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Κωδικός δείγματος	121011	121011_Au	131011	131011_Au
Κατασκευαστική μέθοδος	PLD	PLD	PLD	PLD
Στοιχείο πρόσμιξης		Au		Au
Τύπος υποστρώματος	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Πάχος στρώματος Cu _x O (nm)	200	200	200	200
Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	120	120	120	120
Πίεση αερίου εναπόθεσης (Pa)	40	40	20	20
Περιβάλλον αέριο	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
Ειδική αντίσταση ρ (Ω·cm)	31,99	20,96	33,85	25,23
Ειδική αγωγιμότητα σ (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)	0,031	0,048	0,030	0,040
Αντίσταση φύλλου R _s (MΩ/sq)	1,60	1,05	1,69	1,15
Τύπος αγωγιμότητας	p	p	p	p
Συγκέντρωση ηλεκτρικών φορέων (cm ⁻³)	9,81E+15	7,4E+18	2,64E+15	9,88E+18
Κινητικότητα φορέων (cm ² /V·sec)	19,91	15,67	69,9	17,02

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των τεσσάρων δειγμάτων.

Από τον πίνακα 5.1 μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ενδογενής αγωγιμότητα των δειγμάτων είναι p-τύπου. Αυτό προκύπτει από το πρόσημο της τάσης Hall που είναι θετικό. Η p-τύπου αγωγιμότητα είναι αναμενόμενη, αφού όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 2, οι ατέλειες που επικρατούν στα οξείδιο του χαλκού είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις χαλκού, οι οποίες δρουν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων καθιστώντας έτσι τις οπές κυρίαρχο φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος.
- Τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε πίεση 40 Pa έχουν ελαφρώς μικρότερη ειδική αντίσταση από εκείνα που αναπτύχθηκαν στα 20 Pa. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα που αναπτύσσονται σε περιβάλλον με μεγαλύτερη πίεση οξυγόνου, παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα και καλύτερη στοιχειομετρία. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε μεγαλύτερη αγωγιμότητα.
- Όπως θα αναφερθεί στο μορφολογικό χαρακτηρισμό, η πυκνότητα των κόκκων στην επιφάνεια του δείγματος που αναπτύχθηκε στα 20 Pa είναι μεγαλύτερη από εκείνου που αναπτύχθηκε στα 40 Pa. Συνεπώς υπάρχουν μικρότερα κενά ανάμεσα στους κόκκους με αποτέλεσμα οι ηλεκτρικοί φορείς να υπόκεινται σε μικρότερες σκεδάσεις και να έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα.
- Τα δείγματα που αναπτύχθηκαν στα 40 Pa παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρικών φορέων, μιας και μεγαλύτερη πίεση οξυγόνου σημαίνει περισσότεροι αποδέκτες ηλεκτρονίων, που με τη σειρά τους οδηγούν στη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους.

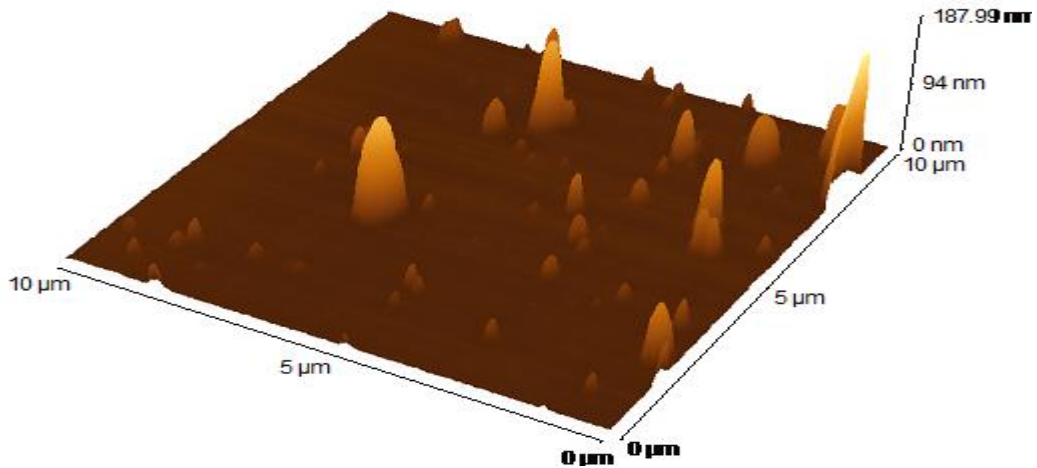
5.3 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Για το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε τόσο AFM (Atomic Force Microscopy) όσο και SEM (Scanning Electron Microscopy). Στη συνέχεια παρατίθενται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

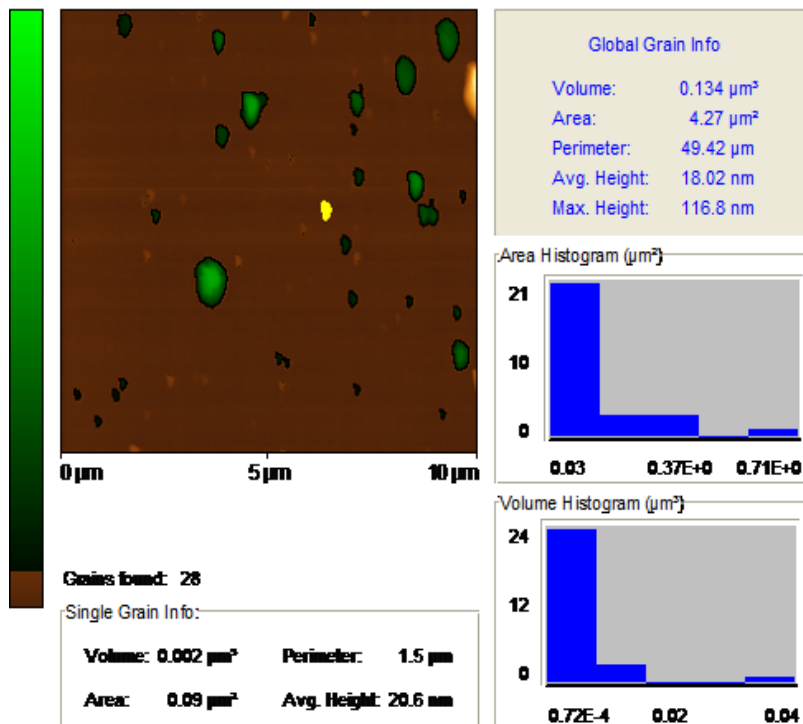
5.3.1 Αποτελέσματα AFM

Οι εικόνες που προκύπτουν από το AFM μας βοηθούν να βγάλουμε συμπεράσματα για την επιφανειακή τραχύτητα των δειγμάτων καθώς και για τον αριθμό την πυκνότητα και τη μορφολογία των κόκκων (grains). Παρακάτω παρατίθενται τα συμπεράσματα για κάθε δείγμα.

Δείγμα 121011

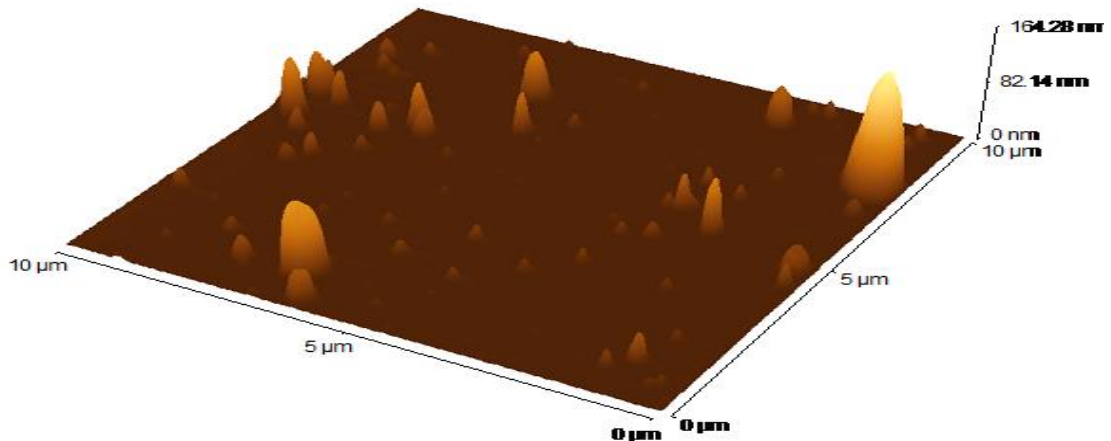


Σχήμα 5.1: Απεικόνιση επιφανειακής τραχύτητας δείγματος 121011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού, όπως προκύπτει από το AFM.

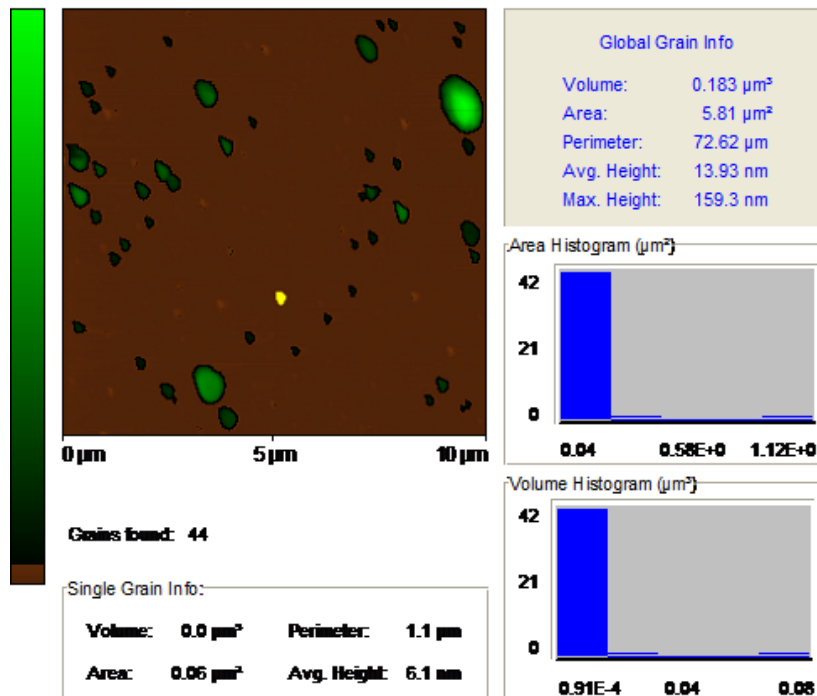


Σχήμα 5.2: Απεικόνιση κόκκων (με πράσινο χρώμα) στην επιφάνεια του δείγματος 121011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού.

Δείγμα 121011 με χρυσό

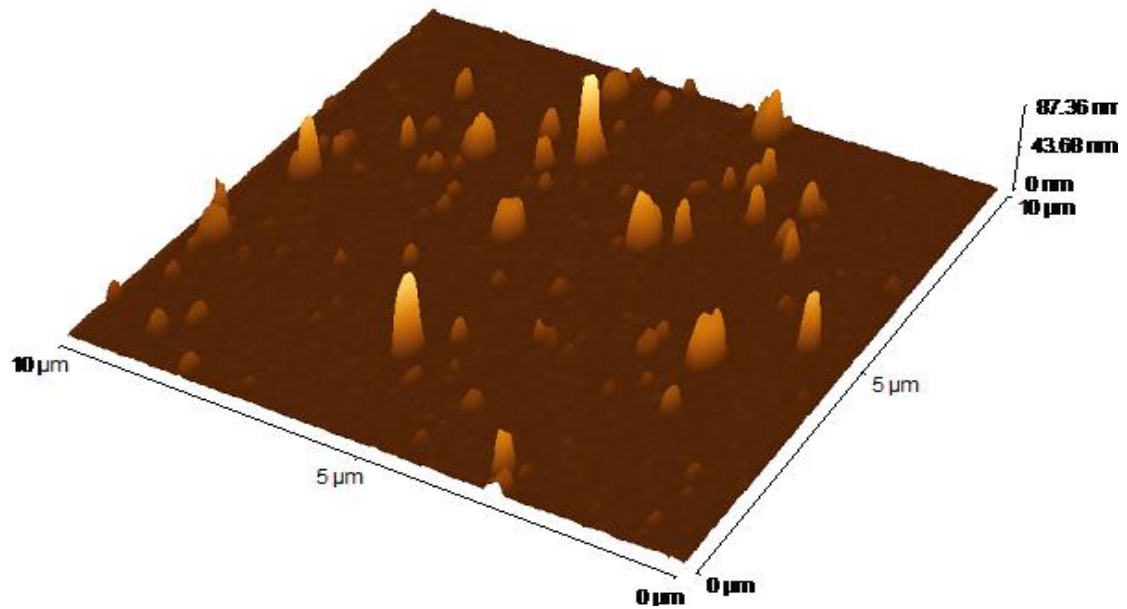


Σχήμα 5.3: Απεικόνιση επιφανειακής τραχύτητας δείγματος 121011 με νανοσωματίδια χρυσού, όπως προκύπτει από το AFM.

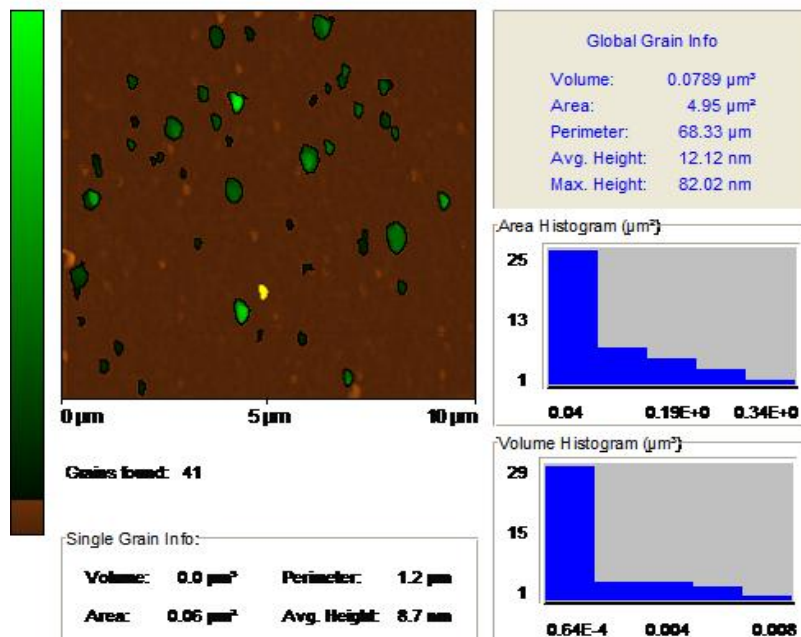


Σχήμα 5.4: Απεικόνιση κόκκων (με πράσινο χρώμα) στην επιφάνεια του δείγματος 121011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού.

Δείγμα 131011

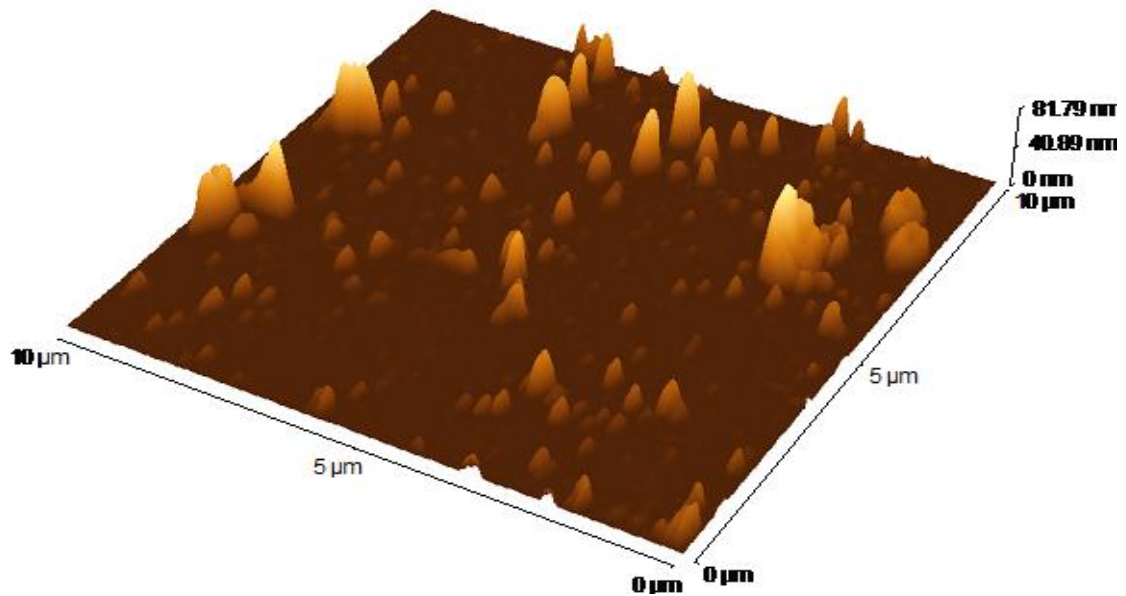


Σχήμα 5.5: Απεικόνιση επιφανειακής τραχύτητας δείγματος 131011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού, όπως προκύπτει από το AFM.

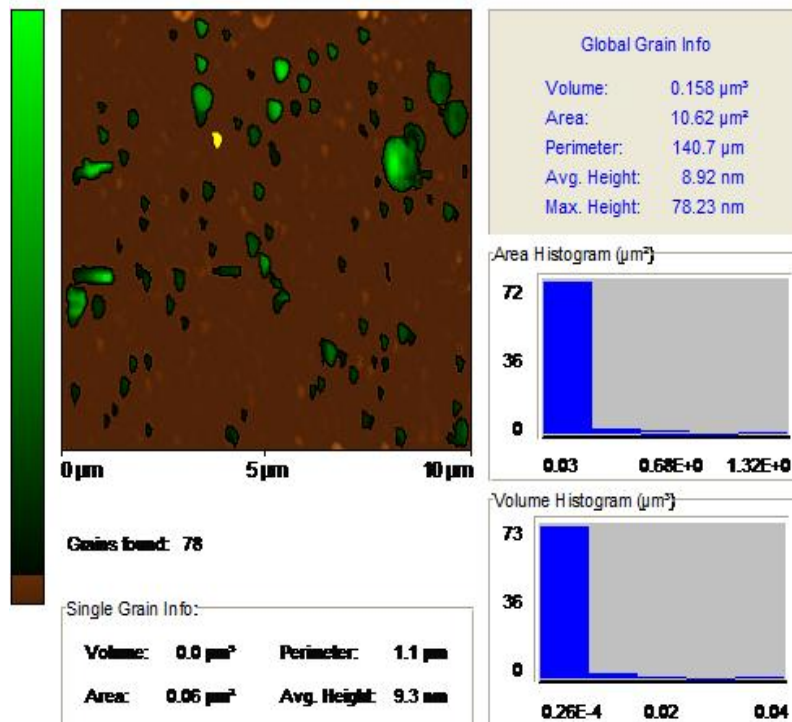


Σχήμα 5.6: Απεικόνιση κόκκων (με πράσινο χρώμα) στην επιφάνεια του δείγματος 131011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού.

Δείγμα 131011 με χρυσό



Σχήμα 5.7: Απεικόνιση επιφανειακής τραχύτητας δείγματος 131011 με νανοσωματίδια χρυσού, όπως προκύπτει από το AFM.



Σχήμα 5.8: Απεικόνιση κόκκων (με πράσινο χρώμα) στην επιφάνεια του δείγματος 131011 με νανοσωματίδια χρυσού.

Ακολουθούν συγκεντρωτικοί πίνακες των μορφολογικών χαρακτηριστικών των τεσσάρων δειγμάτων.

Δείγμα	121011	121011_Au	131011	131011_Au
Area R_a (nm)	4,0172	3,9955	2,148	3,5579
Area RMS (nm)	11,3373	11,9853	5,6021	7,4914
Avg. Height (nm)	4,0978	2,6216	1,8436	2,4333
Max. Range (nm)	187,9909	164,2846	87,3577	81,7867

Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικός πίνακας δεικτών που απεικονίζουν την επιφανειακή τραχύτητα των δειγμάτων.

Τόσο από τον παραπάνω πίνακα, όσο και από τις εικόνες του AFM παρατηρούμε ότι τα δείγματα που εναποτέθηκαν σε συνθήκες μεγαλύτερης πίεσης οξυγόνου παρουσιάζουν μεγαλύτερη τραχύτητα. Επιπλέον φαίνεται ότι τα νανοδομημένα χρυσά δεν μεταβάλλουν ιδιαίτερα την τραχύτητα των λεπτών υμενίων.

Δείγμα	121011	121011_Au	131011	131011_Au
Επιφανειακή πυκνότητα κόκκων (κόκκοι/ μm^2)	2,8	4,4	4,1	7,8
Avg. Volume (μm^3)	0,0048	0,0042	0,0019	0,002
Avg. Area (μm^2)	0,15	0,13	0,12	0,14
Avg. Diameter (μm)	0,05	-	0,051	-
Avg. Height (nm)	18,02	13,93	12,11	8,92

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών των κόκκων στην επιφάνεια των τεσσάρων δειγμάτων.

Στον πίνακα 5.3 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των κόκκων στην περιοχή που σαρώθηκε από το AFM. Η παράμετρος Avg. Volume εκφράζει το μέσο όγκο των κόκκων της επιφάνειας, η παράμετρος Avg. Area το μέσο εμβαδό, η παράμετρος Avg. Diameter τη μέση διάμετρο και η Avg Height το μέσο ύψος τους.

Τόσο από τον πίνακα 5.3, όσο και από τις εικόνες του AFM παρατηρούμε ότι τα δείγματα με κωδικό 131011, τα οποία αναπτύχθηκαν σε μικρότερη πίεση (20 Pa) εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα κόκκων σε σχέση με τα δείγματα 121011. Το γεγονός αυτό, όπως και η μικρότερη τραχύτητά τους οφείλεται στο ότι η πίεση του οξυγόνου στο θάλαμο εναπόθεσης καθορίζει το μήκος του πίδακα (plume) που ξεκινά από το στόχο και καταλήγει στο υπόστρωμα με βάση τη σχέση:

$$L \propto \left(\frac{E}{P_0}\right)^{\frac{1}{3\gamma}} \quad (5.4)$$

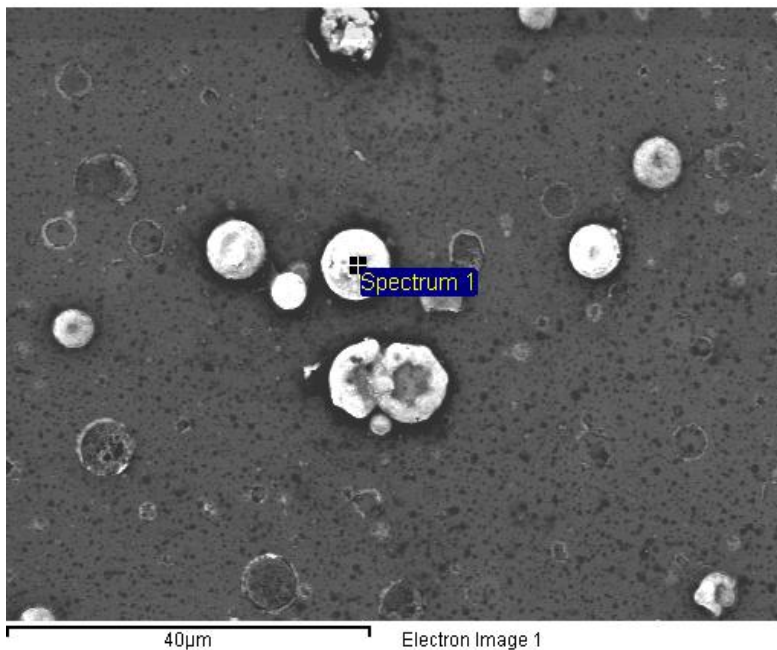
όπου L το μήκος του πίδακα, E η ενέργεια του laser, P₀ η πίεση του οξυγόνου στο θάλαμο εναπόθεσης και γ σταθερά που έχει να κάνει με την ενέργεια του πίδακα [47].

Έτσι για μεγαλύτερη πίεση έχουμε μικρότερο μήκος πίδακα, γεγονός που οδηγεί σε περισσότερα συσσωματώματα στην επιφάνεια του υμενίου [47]. Επιπλέον βλέπουμε ότι τα δείγματα με χρυσό εμφανίζουν μεγαλύτερο αριθμό κόκκων σε σχέση με τα αντίστοιχα χωρίς χρυσό γεγονός φυσιολογικό αφού στον αριθμό των κόκκων προστίθενται τα νανοσωματίδια Au.

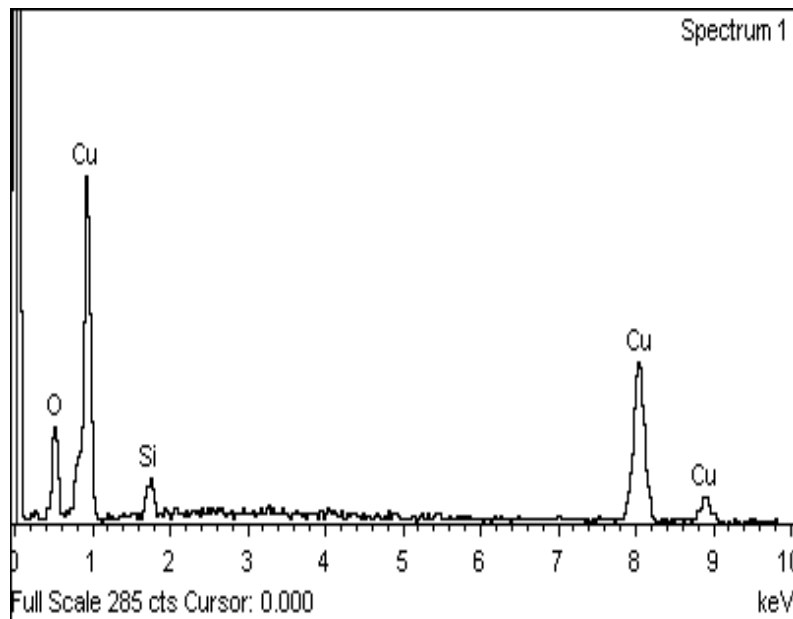
5.3.2 Αποτελέσματα SEM

Οι εικόνες που προκύπτουν από το SEM μας βοηθούν να βγάλουμε συμπεράσματα τόσο για τους κόκκους και τη μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων, όσο και για την ακριβή σύστασή τους. Έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε σε κάποιο σημείο της επιλογής μας την ακριβή περιεκτικότητα σε χαλκό, οξυγόνο και χρυσό. Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες για κάθε δείγμα.

Δείγμα 121011

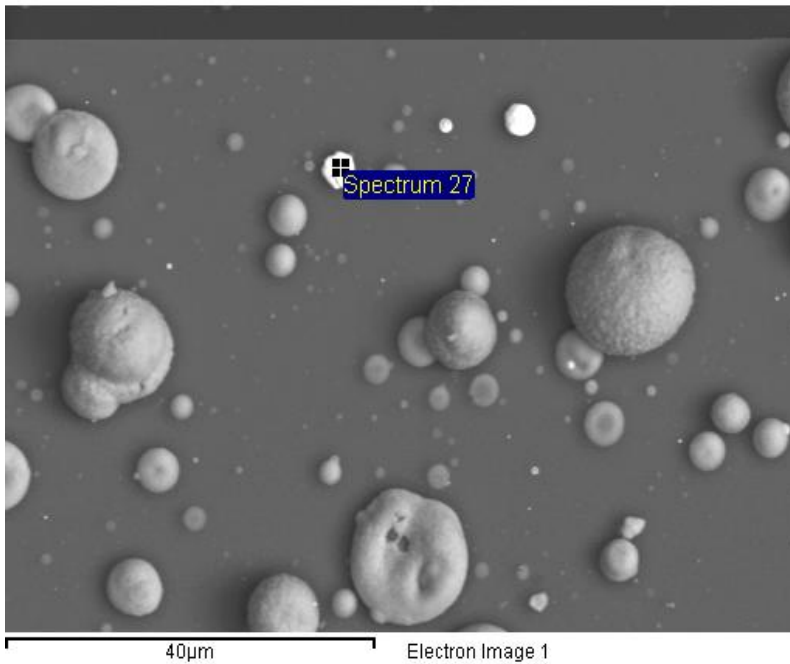


Σχήμα 5.9:
Απεικόνιση επιφάνειας δείγματος 121011. Με ανοιχτό χρώμα διακρίνονται οι κόκκοι (grains). Η σύστασή του κόκκου όπου αναγράφεται η ένδειξη spectrum 1 φαίνεται στο EDS φάσμα του σχήματος 5.10.

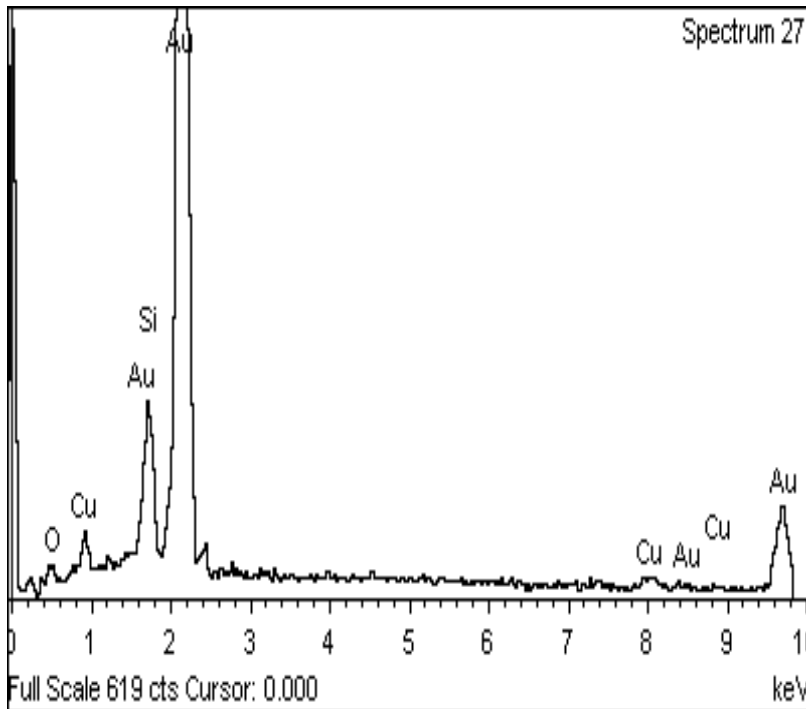


Σχήμα 5.10:
Απεικόνιση EDS φάσματος κόκκου, ο οποίος αποτελείται από πυρίτιο (υπόστρωμα), οξυγόνο και χαλκό. Μάλιστα η αναλογία ατόμων είναι: 42,87% O, 5,99% Si, 51,15% Cu.

Δείγμα 121011 με χρυσό

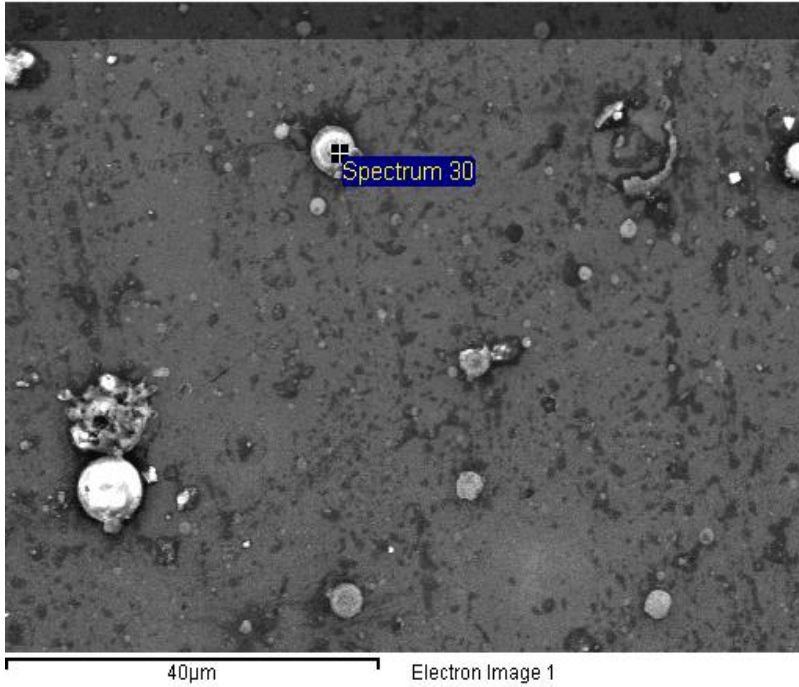


Σχήμα 5.11: Με σκούρο χρώμα διακρίνονται οι κόκκοι οξειδίου χαλκού. Με ανοιχτό χρώμα διακρίνονται τα νανοσωματίδια χρυσού. Στο σχήμα 5.12 φαίνεται το EDS φάσμα του σημείου που φαίνεται στην εικόνα.

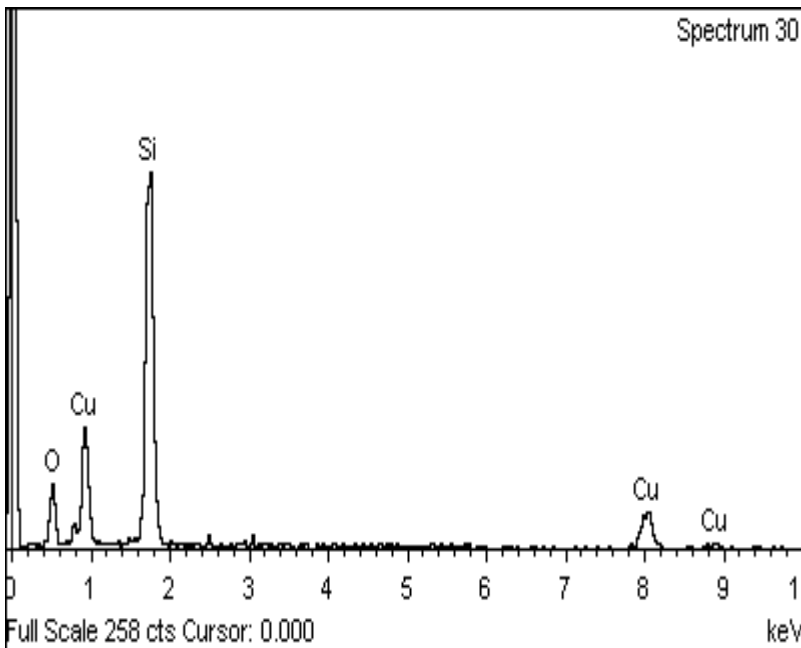


Σχήμα 5.12: Απεικόνιση EDS φάσματος κόκκου, ο οποίος αποτελείται από πυρίτιο (υπόστρωμα), οξυγόνο, χαλκό και χρυσό. Μάλιστα η αναλογία ατόμων είναι: 24,47% O, 16,41% Si, 3,3% Cu, 55,22% Au.

Δείγμα 131011

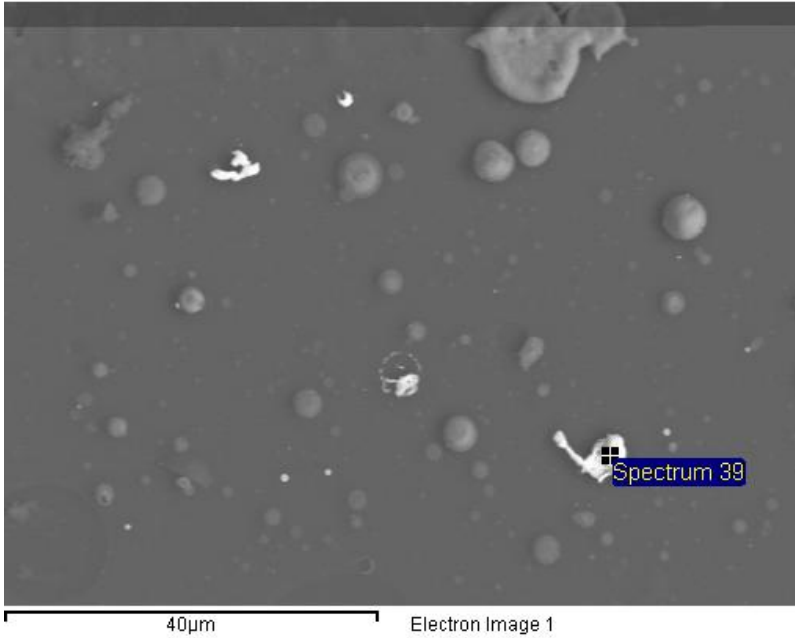


Σχήμα 5.13:
Απεικόνιση επιφάνειας δείγματος 131011 χωρίς χρυσό. Είναι φανερό ότι οι κόκκοι είναι περισσότεροι σε σχέση με το δείγμα 121011, όπως είχαμε συμπεράνει και από τις εικόνες του AFM.

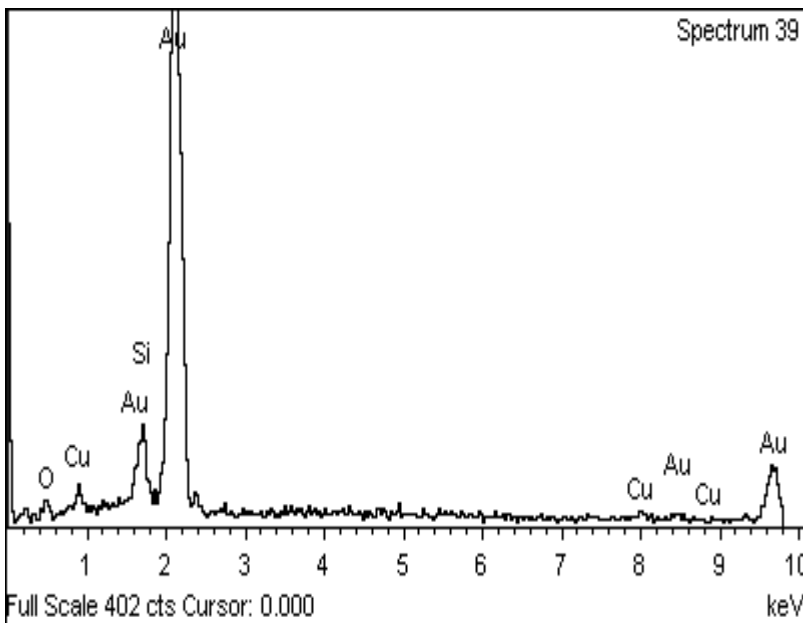


Σχήμα 5.14:
Απεικόνιση EDS φάσματος του σημείου που τονίζεται στο σχήμα 5.13. Στον άξονα των χ βρίσκεται η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων του SEM. Η σύσταση του κόκκου είναι 42,74% O, 45,15% Si, 12,11% Cu.

Δείγμα 131011 με χρυσό



Σχήμα 5.15:
Απεικόνιση επιφάνειας δείγματος 131011 με χρυσό. Με ανοιχτό χρώμα απεικονίζονται τα νανοσωματίδια χρυσού ενώ με πιο σκούρο διακρίνονται οι κόκκοι του οξειδίου του χαλκού.



Σχήμα 5.16:
Απεικόνιση EDS φάσματος του σημείου που τονίζεται στο σχήμα 5.15. Η σύστασή του είναι 3,35% Cu, 11,72% Si, 31,93% O.

3.4 ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Συνοψίζοντας, στο κεφάλαιο αυτό εξετάσαμε τα ηλεκτρικά και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τεσσάρων λεπτών υμενίων οξειδίου του χαλκού, τα οποία εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου με τη μέθοδο της PLD. Οι συνθήκες εναπόθεσης για τα τέσσερα δείγματα παρέμειναν σταθερές, εκτός από την πίεση οξυγόνου στο θάλαμο εναπόθεσης, η οποία για τα μεν δείγματα με κωδικό 121011 ήταν 40 Pa, ενώ για τα δείγματα 131011 ήταν 20 Pa και τα νανοσωματίδια χρυσού που προστέθηκαν στα δύο από τα τέσσερα δείγματα.

Η επίδραση της πίεσης φαίνεται να είναι μεγάλη στην ποιότητα των υμενίων που προκύπτουν. Τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε μικρότερη πίεση (131011) εμφανίζουν μικρότερη επιφανειακή τραχύτητα καθώς και μεγαλύτερη επιφανειακή συγκέντρωση κόκκων σε σχέση με αυτά που αναπτύχθηκαν σε μεγαλύτερη πίεση (121011). Επιπλέον τα δείγματα με κωδικό 131011 εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα ηλεκτρικών φορέων.

Αντίθετα, η προσθήκη χρυσού δεν μεταβάλλει τη μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων. Βέβαια επηρεάζεται η ειδική αντίσταση, γεγονός αναμενόμενο αφού η παρουσία του χρυσού κάνει τα δείγματα πιο αγώγιμα.

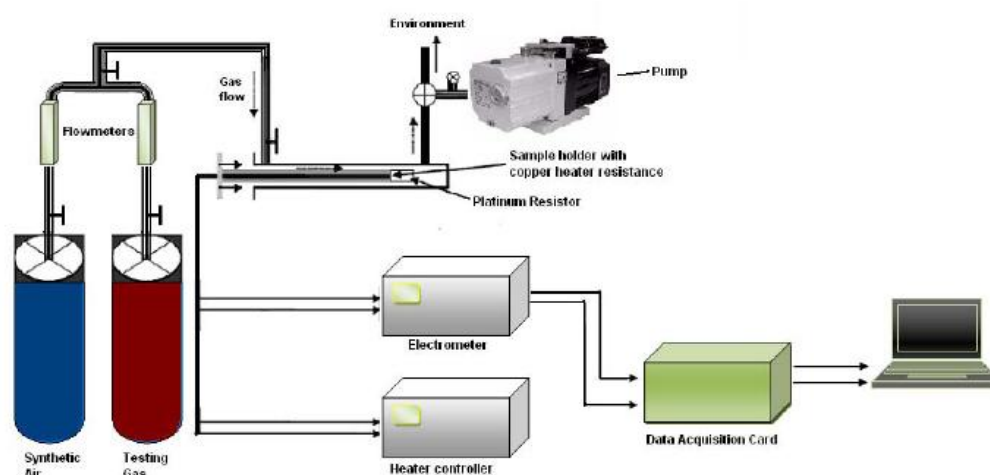
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΑΙΣΘΗΣΗ CO ΜΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ Cu_xO

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων υμενίων Cu_xO όταν εκτεθούν σε ένα περιβάλλον με μονοξείδιο του άνθρακα. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει η ανάγκη για τη δημιουργία αξιόπιστων αισθητήρων CO είναι μεγάλη μιας και το συγκεκριμένο αέριο συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και σε μεγάλες περιεκτικότητες μπορεί να είναι θανατηφόρο για τον άνθρωπο. Η αξιοπιστία αυτή έγκειται στη μεγάλη ευαισθησία, στους μικρούς χρόνους απόκρισης και επαναφοράς, καθώς και στη σταθερότητα-επαναληψιμότητα της συμπεριφοράς του αισθητήρα. Στη συνέχεια, οι παραπάνω παράμετροι εξετάζονται για κάθε δείγμα και επιχειρείται η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις ενδεικνύμενες συνθήκες ανάπτυξης ενός αισθητήρα μονοξειδίου του άνθρακα.

6.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Η μελέτη της συμπεριφοράς των λεπτών υμενίων Cu_xO κατά την έκθεσή τους σε μονοξείδιο του άνθρακα πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ηλεκτροτεχνικών υλικών και νανοδιατάξεων του Ε.Μ.Π. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης αίσθησης αερίων [45].

Όπως φαίνεται στο σχήμα η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει δύο φιάλες αερίων από τις οποίες η μία περιέχει το προς ανίχνευση αέριο (CO) ενώ η άλλη συνθετικό αέρα που αποτελείται κυρίως από N₂. Κάθε φιάλη συνδέεται με ένα ψηφιακό ροόμετρο, μέσω του οποίου ελέγχεται η περιεκτικότητα του κάθε αερίου. Μετά τα δύο ροόμετρα γίνεται ανάμιξη των δύο αερίων προκειμένου να προσομοιωθεί το περιβάλλον στο οποίο θα εκτεθεί ο αισθητήρας. Έπειτα το αέριο μίγμα εισέρχεται σε ένα θάλαμο όπου βρίσκεται και το δείγμα που μελετάμε. Αυτό είναι τοποθετημένο πάνω σε θερμαντική πλάκα της οποίας η θερμοκρασία ελέγχεται μέσω θερμοστοιχείου και ειδικού ελεγκτή. Έτσι μπορούμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του κάθε δείγματος στη θερμοκρασία που επιθυμούμε. Επιπλέον στην επιφάνειά του βρίσκονται δύο μεταλλικές επαφές (ακίδες) μέσω των οποίων καταγράφεται η μεταβολή της τάσης καθώς το δείγμα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα. Η καταγραφή γίνεται μέσω μιας κάρτας μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό έτσι ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία των μετρήσεων μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Κατά τη μελέτη των τεσσάρων δειγμάτων οξειδίου του χαλκού ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά κάθε δείγμα θερμάνθηκε για περίπου δύο ώρες στους 220°C προκειμένου να σταθεροποιηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η συμπεριφορά του. Έγινε δηλαδή ένα είδος annealing. Έπειτα για θερμοκρασίες 200°C, 180 °C, 150 °C και 120 °C καθώς και για περιεκτικότητες 5000 ppm και 3000 ppm καταγράφηκε μέσω ειδικού λογισμικού η μεταβολή της πτώσης τάσης και στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των δεδομένων ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τη μεταβολή της αγωγιμότητας των δειγμάτων.

Σκοπός όλων αυτών είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ευαισθησία και τους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς των δειγμάτων, ώστε τελικά να αποφανθούμε σχετικά με το ποιο είναι καταλληλότερο για χρήση ως αισθητήρας μονοξειδίου του άνθρακα. Παρακάτω δίνονται οι ορισμοί των τριών παραπάνω μεγεθών:

Ευαισθησία (sensitivity): Δίνεται από τον τύπο $S = \frac{R-R_0}{R_0}$, όπου R η τιμή της αντίστασης μετά την εισαγωγή του αερίου και R₀ η τιμή πριν την εισαγωγή.

Χρόνος απόκρισης (t₉₀): Ο χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να ανέλθει στο 90% της τελικής της τιμής (S_{max}).

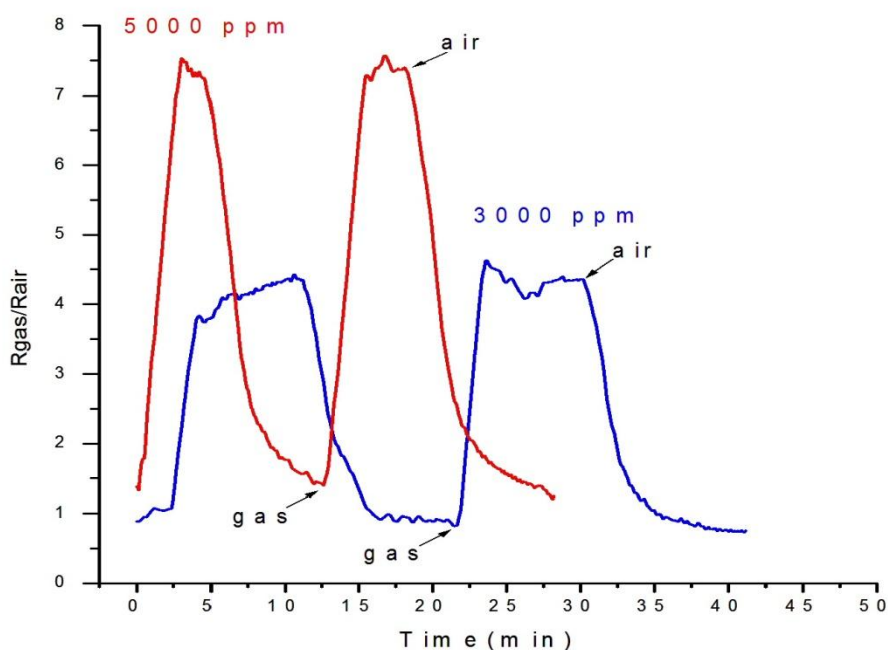
Χρόνος επαναφοράς (t₃₀): Ο χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να κατέλθει στο 30% της τελικής της τιμής, αφού πάψει η έκθεση του δείγματος στο αέριο.

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα της δυναμικής απόκρισης κάθε δείγματος καθώς και συγκεντρωτικώ πίνακας με τα επιμέρους χαρακτηριστικά.

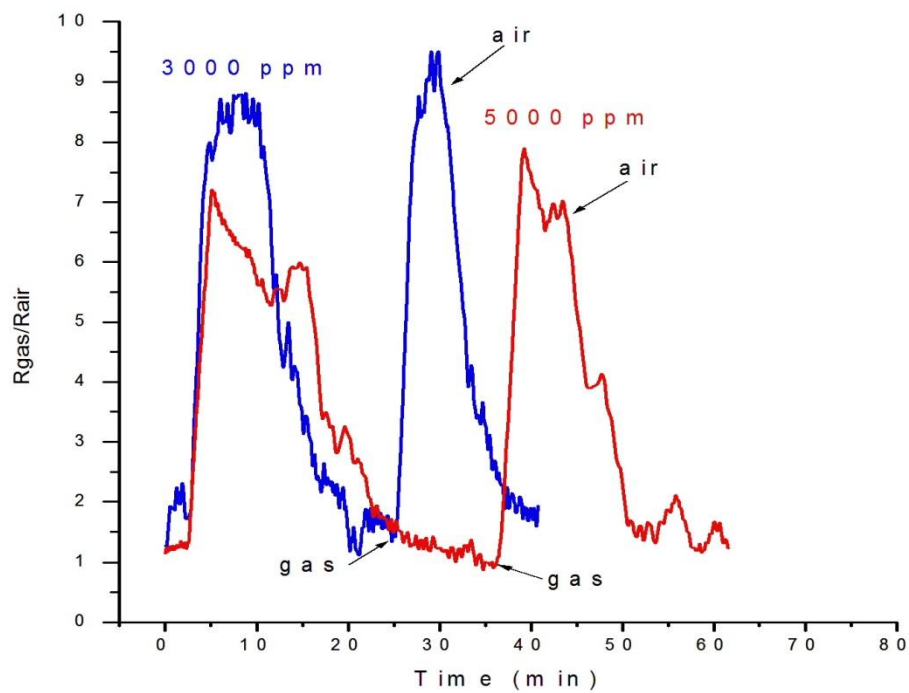
6.3 ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ CO

6.3.1 Δείγμα 121011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού

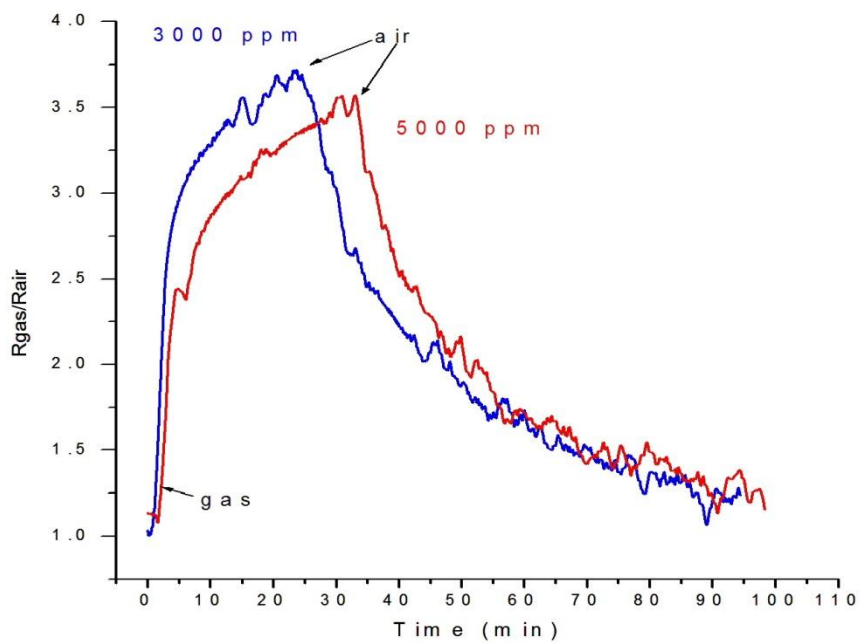
Όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το δείγμα 121011 κατασκευάστηκε με την μέθοδο της PLD με θερμοκρασία εναπόθεσης 120°C και πίεση οξυγόνου 40 Pascal. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τη σχετική μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα για τις διάφορες θερμοκρασίες. Με μπλε χρώμα παριστάνεται η απόκριση για ροή αερίου ίση με 3000 ppm ενώ με κόκκινο για ροή 5000 ppm.



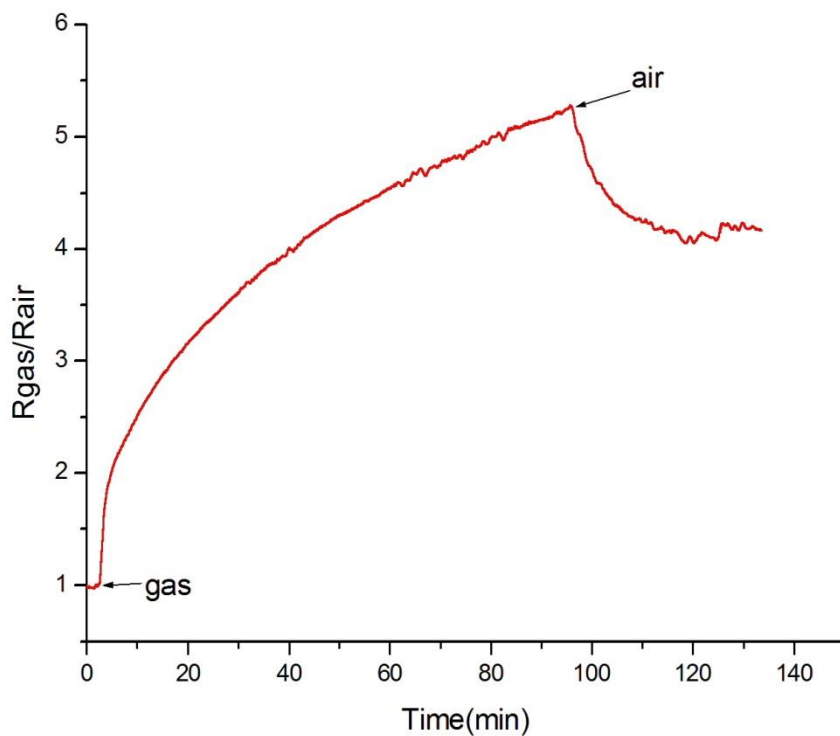
Σχήμα 6.2: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 στους 200°C.



Σχήμα 6.3: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 στους 180°C.



Σχήμα 6.4: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 στους 150°C.



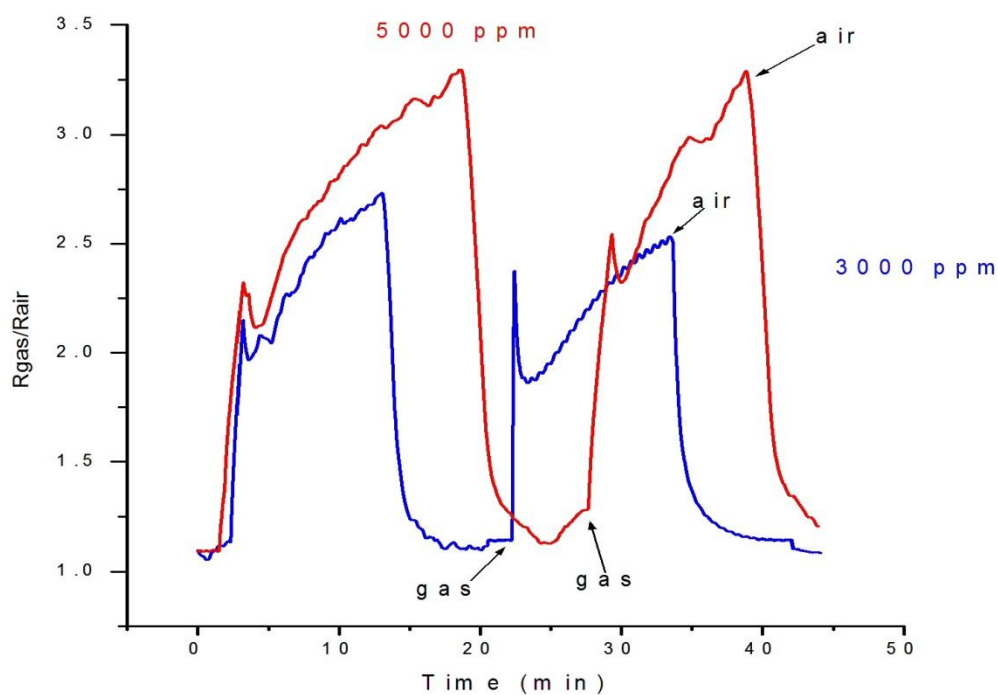
Σχήμα 6.5: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 στους 120°C.

Με βάση τα διαγράμματα μπορούν να διατυπωθούν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

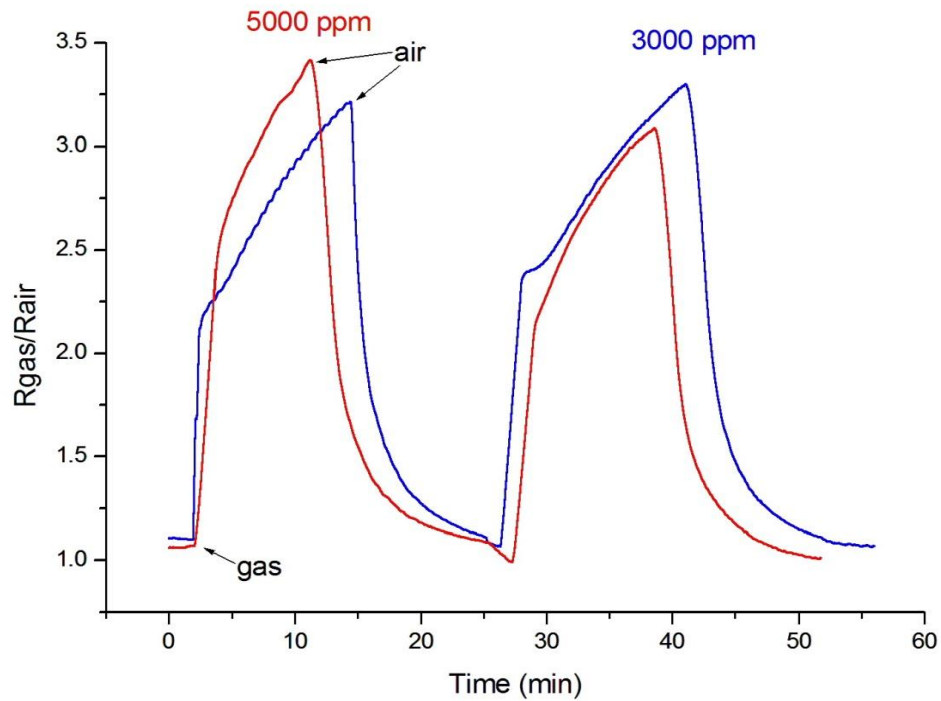
- Στους 200°C φαίνεται ξεκάθαρα ότι για μεγαλύτερη ροή (5000 rpm) μονοξειδίου, το δείγμα 121011 παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία και μικρότερους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς σε σχέση με τη ροή των 3000 rpm, γεγονός που είναι αναμενόμενο. Συνεπώς οι 200°C φαίνεται ότι είναι μια καλή θερμοκρασία λειτουργίας για το συγκεκριμένο δείγμα μιας και είναι δυνατόν να διαπιστωθεί τότε υπάρχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα αερίου.
- Τόσο στους 180°C όσο και στους 150°C η ευαισθησία δεν είναι ανάλογη της ροής αερίου, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό.
- Στους 120°C η αντίσταση του δείγματος δεν επανέρχεται στην αρχική της τιμή μετά το πέρας της έκθεσης στο αέριο. Συνεπώς δεν θα μπορούσε ο αισθητήρας να λειτουργήσει στη θερμοκρασία αυτή.
- Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς μειώνονται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται.
- Παρατηρείται πολύ ικανοποιητική επαναληψιμότητα και σταθερότητα στη συμπεριφορά.

6.3.2 Δείγμα 121011 με νανοσωματίδια χρυσού

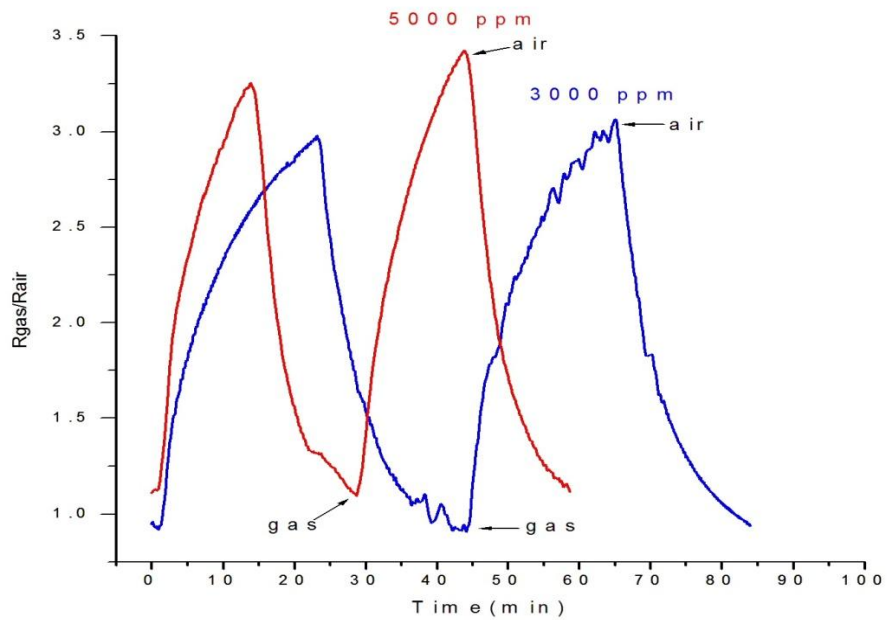
Η διαφορά του δείγματος αυτού με το προηγούμενο είναι ότι έχουν προστεθεί 2 min χρυσού. Στόχος της μελέτης είναι να δούμε πως ο χρυσός επηρεάζει τη συμπεριφορά του αισθητήρα. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης για τις γνωστές θερμοκρασίες.



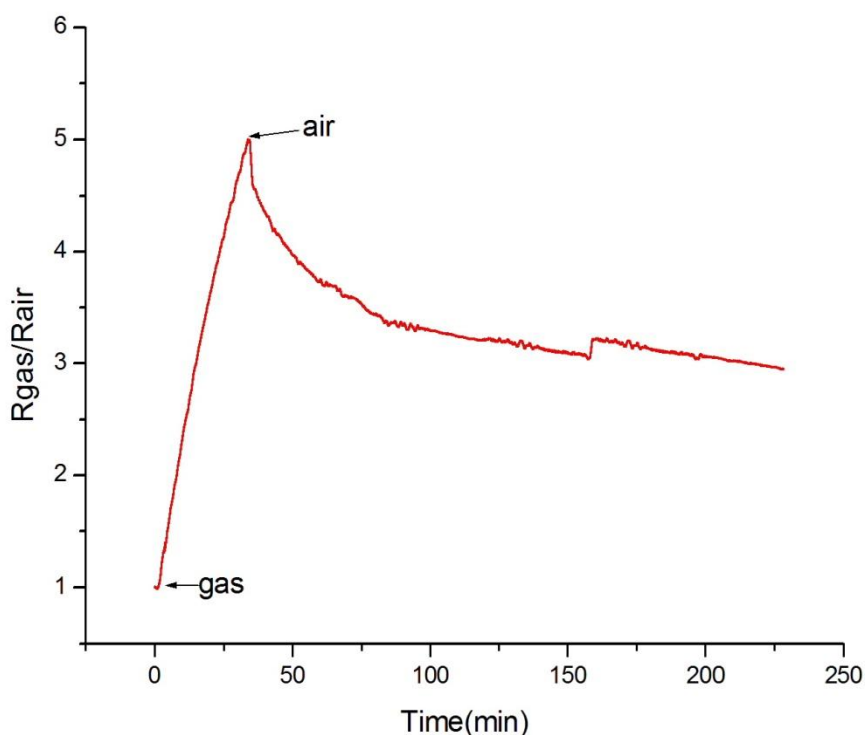
Σχήμα 6.6: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 με χρυσό στους 200°C.



Σχήμα 6.7: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 με χρυσό στους 180°C.



Σχήμα 6.8: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 με χρυσό στους 150°C.



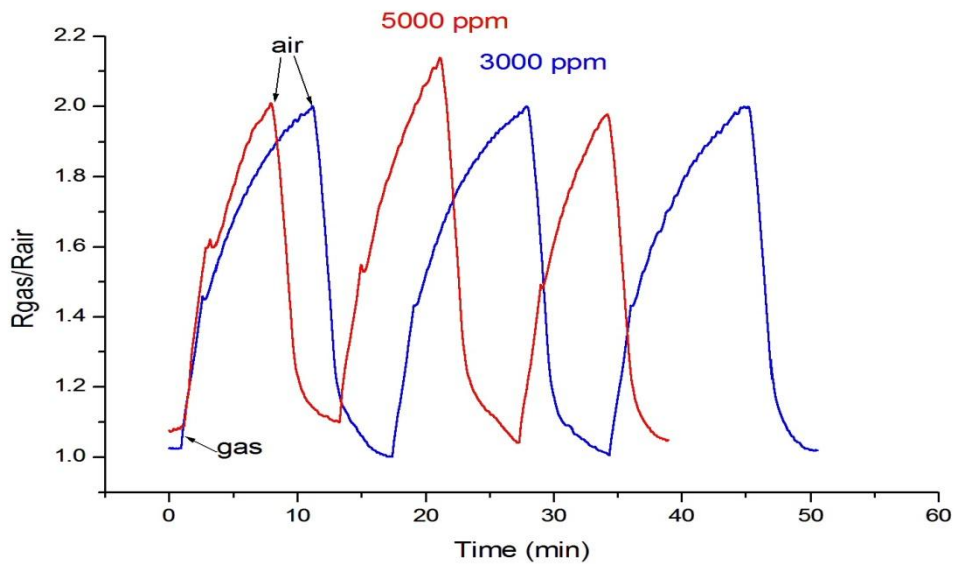
Σχήμα 6.9: Δυναμική απόκριση δείγματος 121011 με χρυσό στους 150°C.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα για το δείγμα 121011 με χρυσό:

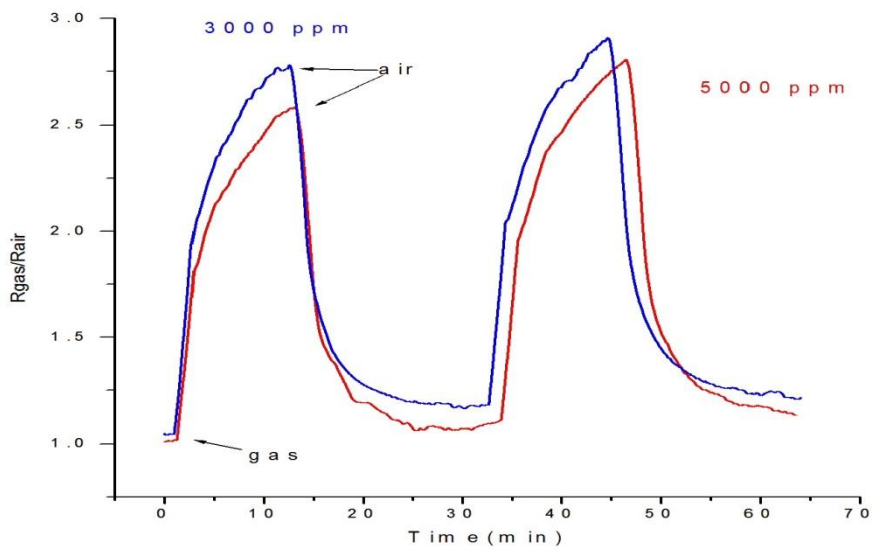
- Σε όλες τις θερμοκρασίες, για μεγαλύτερη ροή αερίου παρατηρείται μεγαλύτερη απόκριση γεγονός που επιδιώκουμε. Βέβαια η διαφορά της απόκρισης ανάμεσα στις δύο ροές, είναι πιο ευδιάκριτη στους 200°C, γεγονός που κάνει τη θερμοκρασία αυτή καταλληλότερη για τη λειτουργία του συγκεκριμένου δείγματος.
- Η μέγιστη τιμή της απόκρισης φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, αφού παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Για ροή αερίου 5000 ppm, οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς παραμένουν σταθεροί παρόλη την αλλαγή της θερμοκρασίας, ενώ για ροή 3000 ppm οι χρόνοι μειώνονται όσο η θερμοκρασία αυξάνει, όπως συνέβαινε και στο δείγμα 121011 χωρίς χρυσό.
- Στους 120°C ούτε αυτό το δείγμα επανέρχεται στην αρχική του αγωγιμότητα μετά την έκθεσή του στο μονοξείδιο.
- Παρατηρείται πολύ ικανοποιητική επαναληψιμότητα και σταθερότητα στη συμπεριφορά.

6.3.3 Δείγμα 131011 χωρίς νανοσωματίδια χρυσού

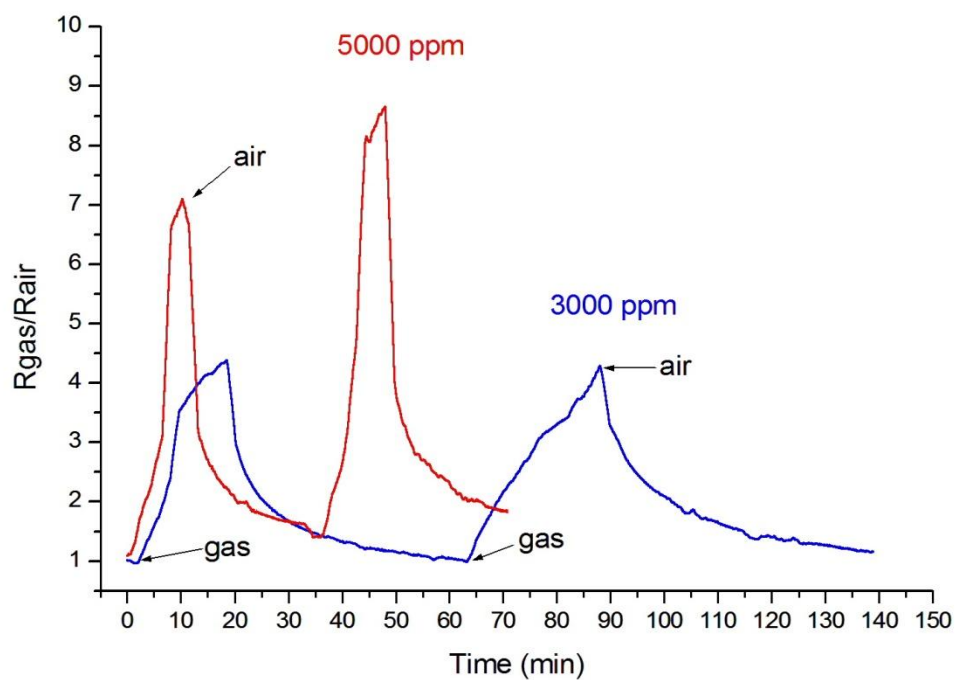
Και αυτό το δείγμα κατασκευάστηκε με τη μέθοδο PLD. Η θερμοκρασία υποστρώματος ήταν 120°C και η πίεση του οξυγόνου μέσα στο θάλαμο της εναπόθεσης 20 Pascal. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης.



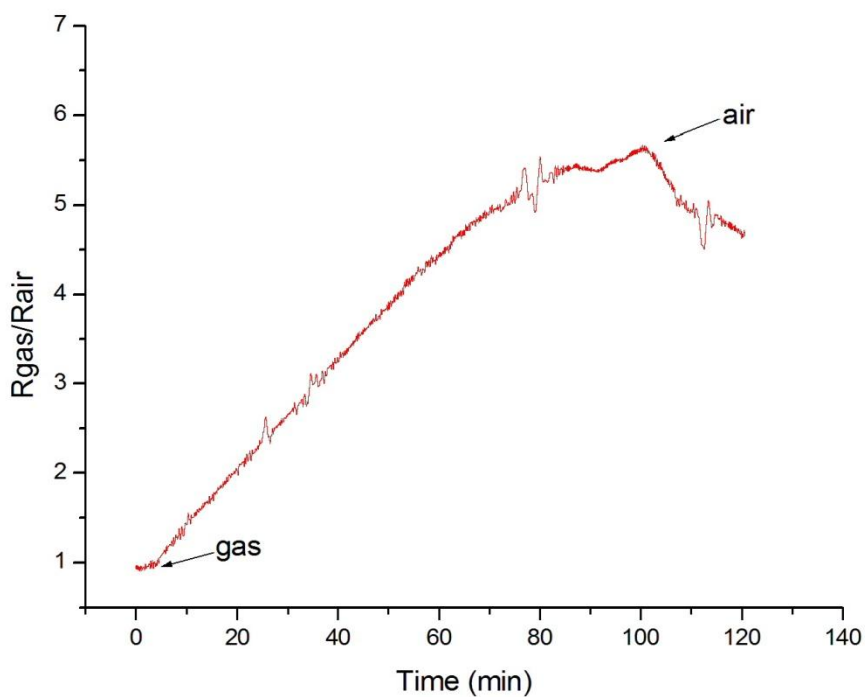
Σχήμα 6.10: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 χωρίς χρυσό στους 200°C .



Σχήμα 6.11: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 χωρίς χρυσό στους 180°C .



Σχήμα 6.12: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 χωρίς χρυσό στους 150°C.



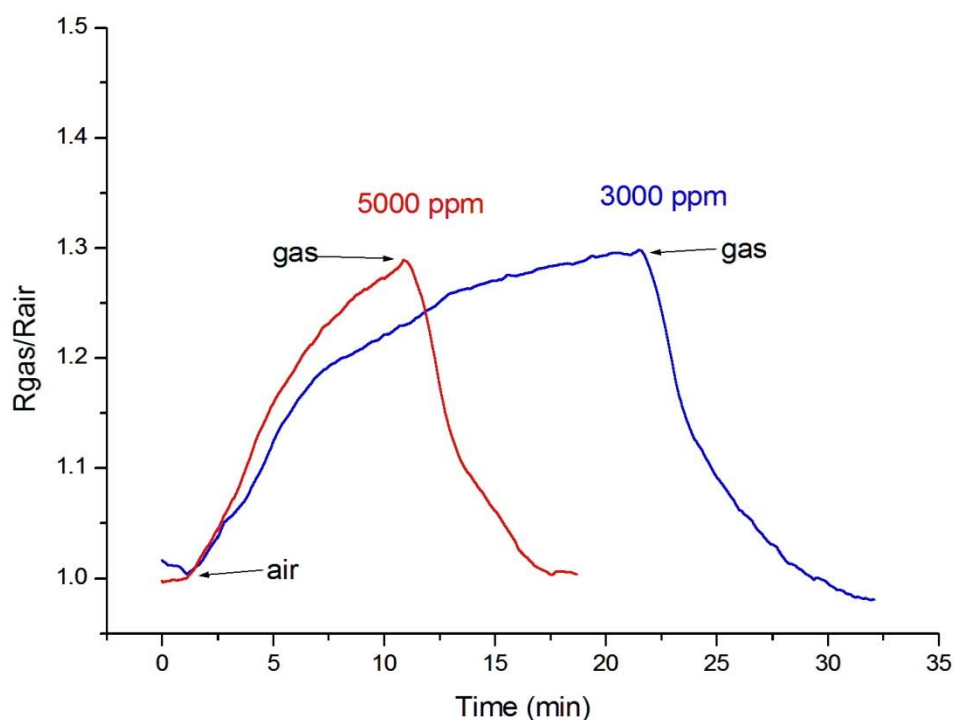
Σχήμα 6.13: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 χωρίς χρυσό στους 120°C.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα για το δείγμα 131011 χωρίς χρυσό:

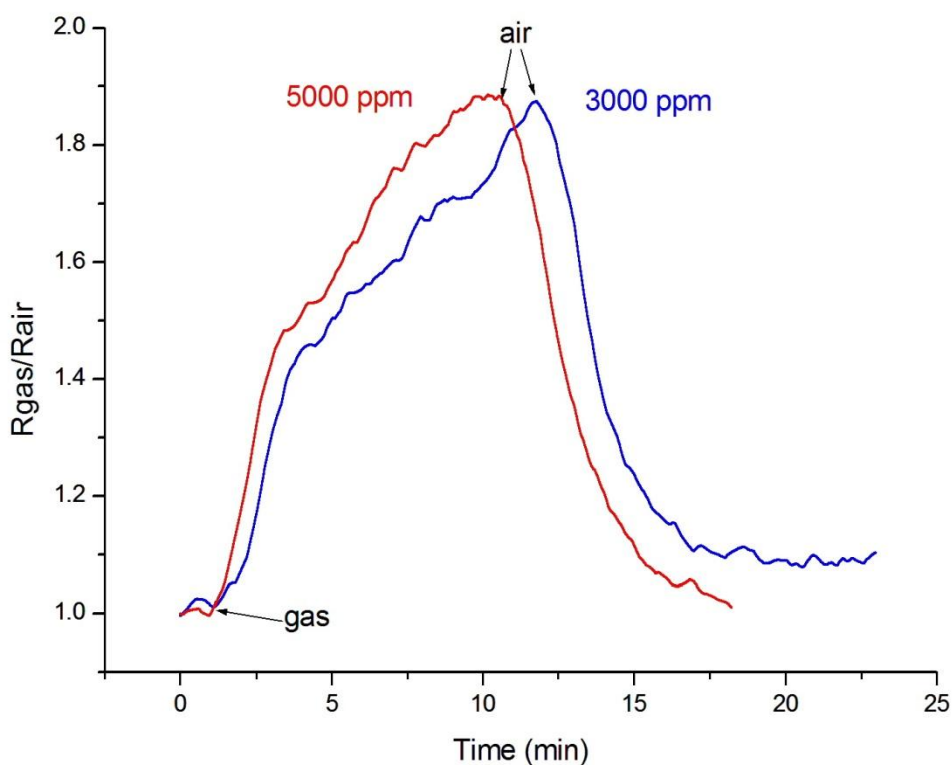
- Οι 150°C είναι η καλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας μιας και σε αυτή παρατηρείται η μεγαλύτερη ευαισθησία. Μάλιστα για ροή 5000 ppm η απόκριση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα 3000 ppm.
- Τόσο στους 200°C όσο και στους 180°C το δείγμα παρουσιάζει παρόμοια ευαισθησία ανεξάρτητα από τη ροή του αερίου.
- Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Και σε αυτό το δείγμα, στους 120°C, η αντίσταση δεν επανέρχεται στην αρχική της τιμή μετά την έκθεσή του στο μονοξείδιο του άνθρακα.
- Η απόκριση είναι επαναλήψιμη σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό, ιδιαίτερα στους 180°C.

6.3.4 Δείγμα 131011 με νανοσωματίδια χρυσού

Το δείγμα αυτό κατασκευάστηκε σε συνθήκες ίδιες με του προηγούμενου με τη διαφορά ότι σε αυτό έχουν προστεθεί 2 min χρυσού. Ακολουθούν τα διαγράμματα που απεικονίζουν την απόκριση του δείγματος για διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 6.14: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 με χρυσό στους 200°C.



Σχήμα 6.15: Δυναμική απόκριση δείγματος 131011 με χρυσό στους 180°C .

Από τα διαγράμματα εξάγουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα για το δείγμα αυτό:

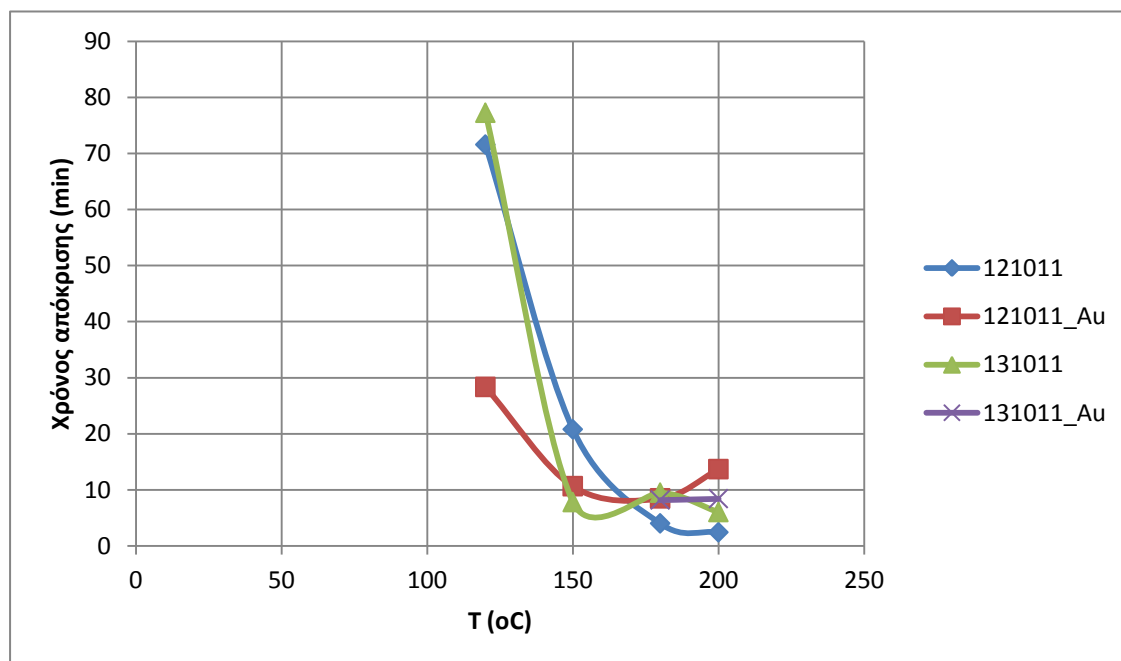
- Το δείγμα δεν ήταν καθόλου σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες από 180°C για το λόγο αυτό άλλωστε δεν παρατίθενται διαγράμματα για τους 150°C και τους 120°C . Στις θερμοκρασίες αυτές παρατηρήθηκε αντίδραση κατά την εισαγωγή του αερίου, παρόλα αυτά η συμπεριφορά του δείγματος δεν ήταν επαναλήψιμη και επιπλέον δεν υπήρχε πλήρης επαναφορά στην αρχική τιμή της αντίστασης.
- Όσο αφορά στους 200°C και 180°C η μέγιστη ευαισθησία παραμένει σταθερή, είτε η ροή μονοξειδίου είναι 5000 ppm είτε είναι 3000 ppm.
- Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς αυξάνουν, όταν μειώνεται η ροή αερίου.
- Η μέγιστη τιμή της απόκρισης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

6.4 ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

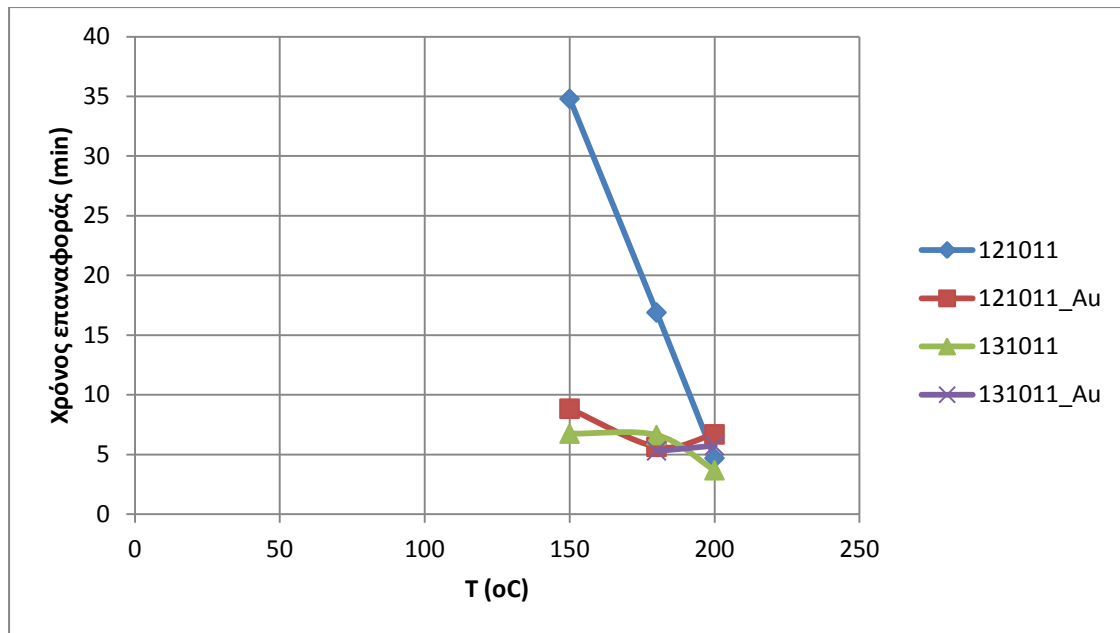
Στην παράγραφο αυτή θα προσπαθήσουμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης των τεσσάρων δειγμάτων οξειδίου του χαλκού με το μονοξείδιο του άνθρακα, και να διαπιστώσουμε πως επιδρούν οι διάφοροι παράμετροι (θερμοκρασία, ροή αερίου) στη συμπεριφορά τους. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια εξετάζεται ξεχωριστά κάθε παράμετρος και έπειτα παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων.

6.4.1 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Καταρχήν εξετάζουμε την επίδραση που έχει η θερμοκρασία λειτουργίας στους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς των τεσσάρων δειγμάτων. Γενικότερα φαίνεται ότι και οι δύο χρόνοι μειώνονται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Έτσι ενώ στους 120 °C η απόκριση των δειγμάτων είναι ιδιαίτερα αργή, από τους 150 °C και άνω η αντίδραση με το αέριο γίνεται πολύ γρηγορότερα. Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 6.16, 6.17, οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς για το δείγμα 121011 επηρεάζονται περισσότερο από τη θερμοκρασία σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν μικρές μεταβολές στους χρόνους για θερμοκρασίες από 150 °C και πάνω.

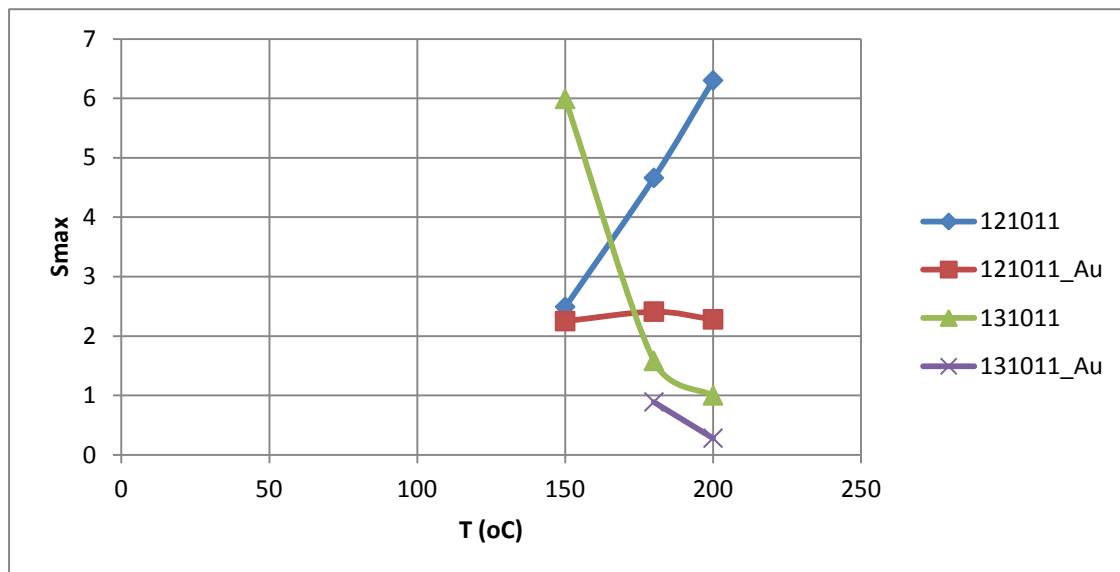


Σχήμα 6.16: Απεικόνιση μεταβολής χρόνου απόκρισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για ροή CO 5000 ppm.



Σχήμα 6.17: Απεικόνιση μεταβολής χρόνου επαναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας για ροή CO 5000 ppm.

Αναφορικά με την εξάρτηση της ευαισθησίας από τη θερμοκρασία, δεν μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα για όλα τα δείγματα. Η ευαισθησία του δείγματος με κωδικό 121011 δείχνει να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο όμοιο δείγμα, που έχει όμως νανοσωματίδια χρυσού η ευαισθησία παραμένει σταθερή, ενώ τα δείγματα με κωδικό 131011 φαίνεται να έχουν μικρότερες ευαισθησίες όταν η θερμοκρασία λειτουργίας αυξάνει. Τα παραπάνω φαίνονται στο διάγραμμα 6.18.



Σχήμα 6.18: Απεικόνιση μεταβολής της ευαισθησίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για ροή CO 5000 ppm.

Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι η αντίσταση κανενός δείγματος δεν επανέρχεται στην αρχική της τιμή στους 120 °C. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε με ασφάλεια ότι το ίδιο θα συμβαίνει και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος το δείγμα 131011 με νανοσωματίδια χρυσού παρουσίασε ιδιαίτερα ασταθή συμπεριφορά στις θερμοκρασίες των 150 και 120 βαθμών Κελσίου. Συγκεκριμένα η απόκρισή του κατά την έκθεση στο μονοξειδίο δεν ήταν επαναλήψιμη.

6.4.2 Εξάρτηση από τη ροή αερίου

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η συμπεριφορά των τεσσάρων δειγμάτων οξειδίου του χαλκού εξετάστηκε για ροές μονοξειδίου 5000 ppm και 3000 ppm. Από τον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων που ακολουθεί, φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς να αυξάνονται για τη μικρότερη ροή μονοξειδίου, χωρίς ωστόσο αυτό να είναι απόλυτο. Δηλαδή σε κάποια δείγματα και θερμοκρασίες, οι χρόνοι και στις δύο ροές είναι σχεδόν ίδιοι ή ακόμα υπάρχουν περιπτώσεις όπου το δείγμα αντιδρά γρηγορότερα στη χαμηλότερη ροή.

Αναφορικά με την ευαισθησία, θα θέλαμε για μεγαλύτερη ροή αερίου να παίρναμε μεγαλύτερη απόκριση του δείγματος. Έτσι γίνεται εφικτή η βαθμονόμηση του αισθητήρα και συνεπώς ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του προς ανίχνευση αερίου. Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει για όλες τις θερμοκρασίες όπως είναι φανερό στα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης. Έτσι για τα δείγματα 121011, η μεγαλύτερη διαφορά μέγιστης ευαισθησίας στις δύο ροές παρατηρείται στους 200 °C, ενώ για το δείγμα 131011 χωρίς χρυσό στους 150 °C. Το δείγμα 131011 με νανοσωματίδια χρυσού από την άλλη παρουσιάζει ίδια ευαισθησία και για τις δύο ροές, τόσο στους 200 °C όσο και στους 180 °C. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τα τέσσερα δείγματα.

Δείγμα		121011			121011 με Au			131011			131011 με Au		
		S _{max}	t ₉₀ (min)	t ₃₀ (min)	S _{max}	t ₉₀ (min)	t ₃₀ (min)	S _{max}	t ₉₀ (min)	t ₃₀ (min)	S _{max}	t ₉₀ (min)	t ₃₀ (min)
200 °C	3000 ppm	3,04	5,69	7,69	1,72	9,33	4,9	0,98	5,96	6,84	0,3	15,91	9,13
	5000 ppm	6,3	2,43	4,7	2,28	13,69	6,69	1	6,04	3,69	0,28	8,43	5,74
180 °C	3000 ppm	7,73	4,88	10,14	2,2	10,91	5,67	1,77	7,95	8,17	0,87	10,49	4,27
	5000 ppm	4,66	4,02	16,9	2,41	8,48	5,65	1,58	9,5	6,63	0,89	8,19	5,3
150 °C	3000 ppm	2,68	13,11	38,14	1,96	17,35	14,23	3,36	14,02	11,61	-	-	-
	5000 ppm	2,49	20,79	34,8	2,25	10,65	8,84	5,99	7,82	6,76	-	-	-
120 °C	3000 ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5000 ppm	4,22	71,56	-	3,98	28,35	-	4,6	77,24	-	-	-	-

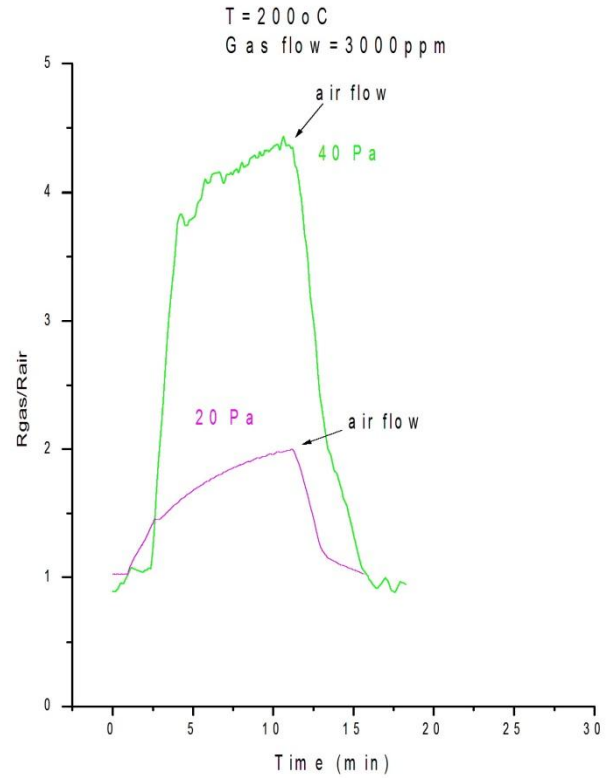
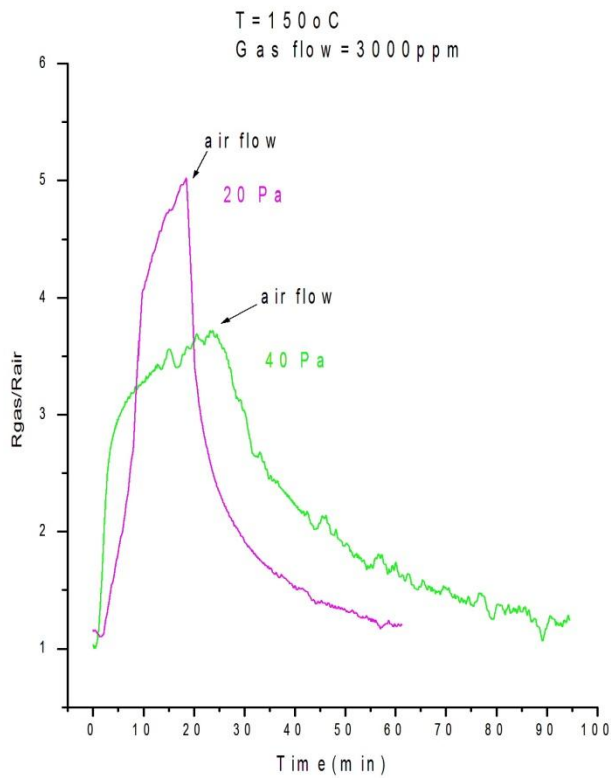
Πίνακας 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων αίσθησης των τεσσάρων δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

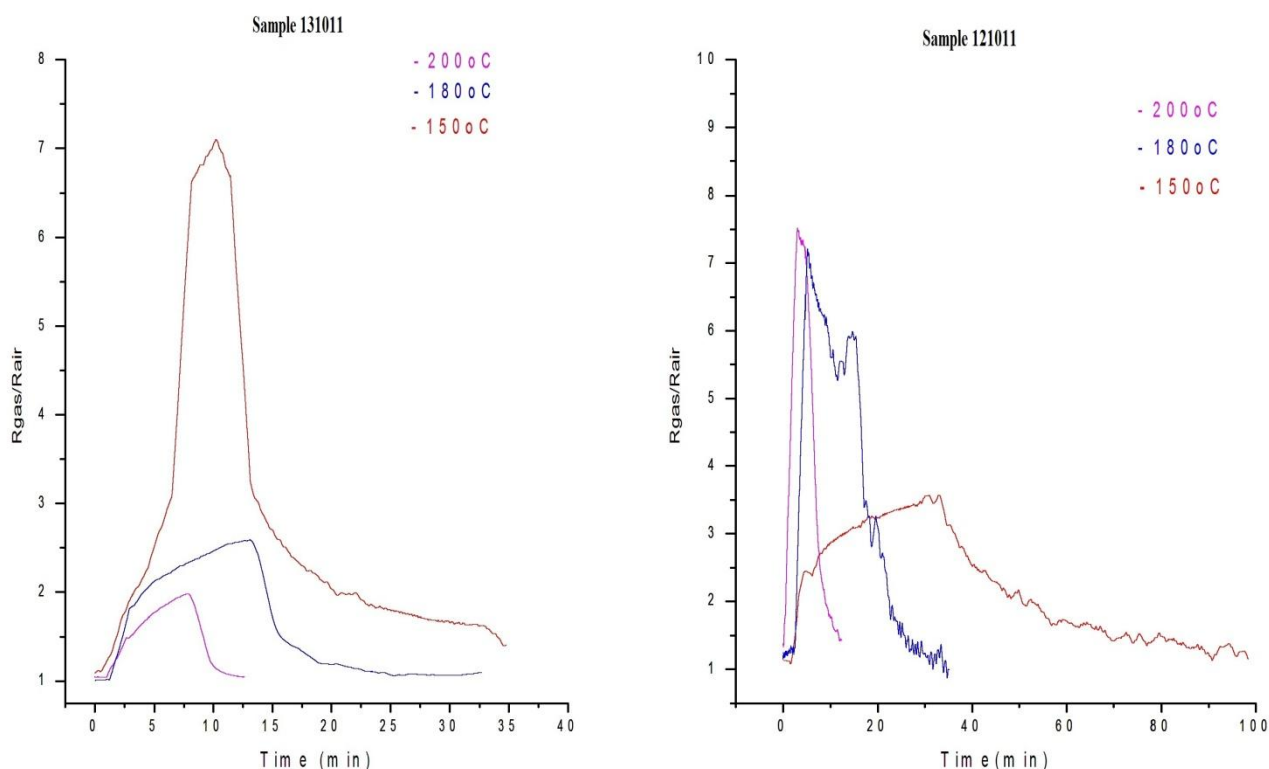
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκαν τέσσερα thin films οξειδίου του χαλκού τα οποία εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα SiO₂ με τη μέθοδο PLD. Οι παράμετροι που διαφοροποιήθηκαν κατά την εναπόθεση των τεσσάρων δειγμάτων, ήταν η πίεση του οξυγόνου στο θάλαμο και η προσθήκη νανοσωματιδίων χρυσού σε δύο από τα δείγματα. Έτσι προέκυψαν τα thin films με κωδικό 131011 τα οποία αναπτύχθηκαν με πίεση οξυγόνου 20 Pa και αυτά με κωδικό 121011, που κατά την εναπόθεσή τους η πίεση στο θάλαμο ήταν 40 Pa. Επιπλέον ένα δείγμα από κάθε ζευγάρι περιέχει χρυσό του οποίου η εναπόθεση είχε διάρκεια 2 λεπτών. Τα συνολικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τον ηλεκτρικό και τον μορφολογικό χαρακτηρισμό, καθώς και τη δυναμική απόκριση των films κατά την έκθεση τους σε περιβάλλον με CO παρουσιάζονται παρακάτω.

- Αναφορικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε μεγαλύτερη πίεση οξυγόνου (121011) παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφανειακή τραχύτητα, ενώ εκείνα που αναπτύχθηκαν σε μικρότερη πίεση οξυγόνου (131011) εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα κόκκων. Όσο αφορά τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες μικρότερης πίεσης οξυγόνου, παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερη αντίσταση, γεγονός που οφείλεται στη χειρότερη κρυσταλλικότητα και στοιχειομετρία που εμφανίζουν. Επίσης η κινητικότητα των φορέων των δειγμάτων αυτών είναι μεγαλύτερη, αφού τα διάκενα ανάμεσα στους κόκκους είναι μικρότερα.
- Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν μπορούμε να είμαστε απόλυτοι για το ποιά πίεση οξυγόνου οδηγεί στη δημιουργία καλύτερων αισθητήρων. Η δυναμική απόκριση των δειγμάτων κατά την έκθεσή τους σε CO, έδειξε ότι, σε θερμοκρασίες λειτουργίας στην περιοχή των 150°C, καταλληλότερα είναι τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες πίεσης 20Pa, ενώ τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε μεγαλύτερη πίεση οξυγόνου (40Pa), εμφανίζουν βέλτιστη συμπεριφορά αίσθησης στους 200°C. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται στα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα.



Σχήμα 7.1: Συγκριτικό διάγραμμα των αποκρίσεων των δειγμάτων 121011 και 13101 στις θερμοκρασίες των 150°C και 200°C . Είναι φανερή η υπεροχή του πρώτου σε μεγάλες θερμοκρασίες και του δεύτερου σε μικρές.

Η μείωση της ευαισθησίας του δείγματος που αναπτύχθηκε σε μικρότερη πίεση (131011), όταν η θερμοκρασία μεγαλώνει, καθώς και η αντίθετη τάση που παρουσιάζει το δείγμα 121011 φαίνονται χαρακτηριστικά στα παρακάτω διαγράμματα.



Σχήμα 7.2: Απόκριση των δύο δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας για ροή CO ίση με 5000 ppm.

- Τα νανοσωματίδια χρυσού δεν βελτιώνουν ούτε την ευαισθησία, ούτε τους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς των δειγμάτων. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η περίμετρος τους είναι πολύ μεγάλη και δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην επιφάνεια του film, όπως διαπιστώνεται από τις εικόνες SEM και AFM. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καλύτερη κατανομή των νανοσωματιδίων γίνεται με θέρμανση (annealing) στους 300°C-600°C για αρκετό χρόνο.

7.2 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα διπλωματική διαπιστώθηκε ότι τα thin films οξειδίου του χαλκού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες μονοξειδίου του άνθρακα με ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επόμενο βήμα θα πρέπει να είναι η ανίχνευση της ελάχιστης περιεκτικότητας CO (πχ μικρότερης των 100ppm) με μετρήσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν με χρήση των προαναφερθέντων στοιχείων ανίχνευσης Cu_xO . Στη συνέχεια θα πρέπει να γίνει σχεδιασμός και κατασκευή του αισθητήρα σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα, στο οποίο θα ενσωματώνονται, εκτός από το film, τα ηλεκτρόδια και ο θερμαντικός μηχανισμός. Ο ολοκληρωμένος πλέον αισθητήρας θα πρέπει τέλος να εκτεθεί σε περιβάλλον με μονοξείδιο, ώστε να μετρηθούν και μελετηθούν οι παράμετροι αίσθησής του στην τελική του μορφή.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα προοπτική είναι η ανάπτυξη νανοαγωγών (nanowires) από οξείδιο του χαλκού και η σύγκριση της ευαισθησίας τους σε CO, με αυτή των thin films. Έτσι μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν όντως η μεγάλη επιφάνεια αίσθησης που προσφέρουν οι νανοδομές παίζει καταλυτικό ρόλο στην αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα.

Τέλος θα μπορούσε να δοκιμαστεί η προσθήκη στα film άλλων ευγενών μετάλλων (πχ πλατίνα) ως καταλυτών για τη βελτίωση της απόκρισής τους, δεδομένου ότι η προσθήκη χρυσού φαίνεται ότι δεν προκαλεί ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

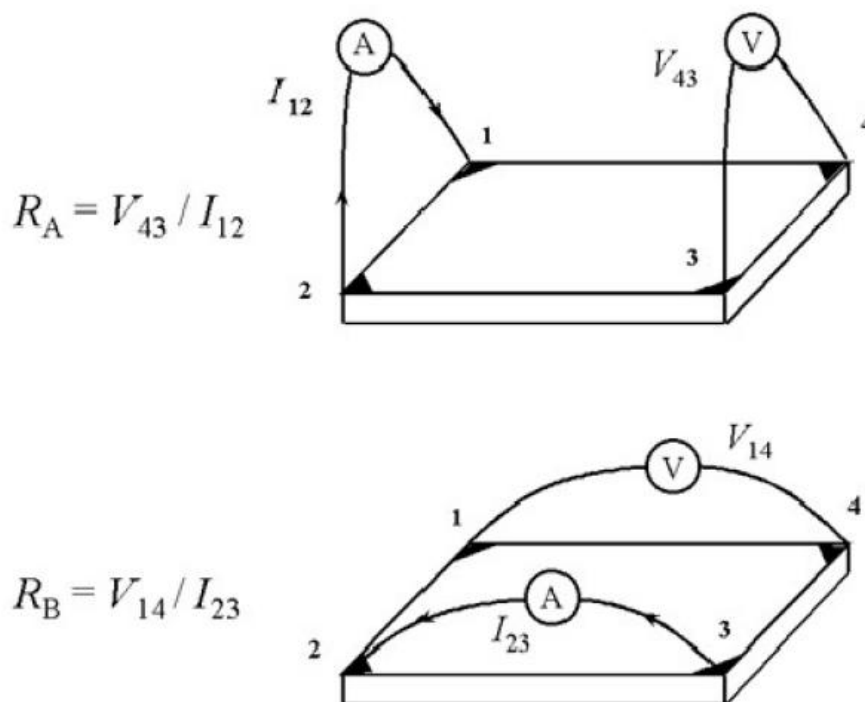
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

Α) ΜΕΘΟΔΟΣ VAN DER PAUW

Η μέθοδος Van der Pauw, όπως αναφέρθηκε και στο κυρίως μέρος της παρούσας διπλωματικής, εφαρμόστηκε για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων οξειδίου χαλκού. Η μέθοδος αυτή έχει δύο σκέλη: Στο πρώτο υπολογίζεται η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου, ενώ στο δεύτερο χρησιμοποιείται το φαινόμενο Hall προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση και η κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων, καθώς και το είδος του ημιαγωγού.

Σκέλος 1^ο

Η μέθοδος Van der Pauw, για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης του υμενίου, υπαγορεύει τη δημιουργία τεσσάρων ωμικών επαφών στην επιφάνειά του, οι οποίες κατά προτίμηση βρίσκονται στις γωνίες (σχήμα 1).



Σχήμα 1: Απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των αντιστάσεων R_A και R_B της μεθόδου Van der Pauw [2].

Μετά τη δημιουργία των επαφών, εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα στις επαφές 1-2 και παράλληλα μετράται η τάση στις επαφές 4-3. Από τις τιμές που προκύπτουν υπολογίζεται η αντίσταση $R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}$. Έπειτα εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα στις επαφές 2-3 και αντίστοιχα μετράται η τάση στις επαφές 1-4. Έτσι υπολογίζεται η αντίσταση $R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$. Έχει αποδειχθεί από τον Van der Pauw ότι η αντίσταση φύλλου R_S συνδέεται με τις R_A, R_B με τη σχέση:

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right) = 1 \quad (1)$$

Όμως η ειδική ηλεκτρική αντίσταση δίνεται από τον τύπο:

$$\rho = R_S d \quad (2)$$

όπου d το πάχος του υμενίου. Έτσι υπολογίζουμε το ρ του film.

Σκέλος 2^ο

Στο δεύτερο σκέλος, η μέθοδος εκμεταλλεύεται το φαινόμενο Hall. Σύμφωνα με αυτό, όταν τοποθετήσουμε ένα αγωγίμο υλικό το οποίο διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (τάση Hall) σε διεύθυνση κάθετη προς τη φορά του ρεύματος και του μαγνητικού πεδίου. Το φαινόμενο Hall προκαλείται από τη μονομερή απόκλιση των φορέων φορτίου, λόγω της αλληλεπίδρασης με το μαγνητικό πεδίο.

Για την μέτρηση της τάσης Hall (V_H) εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα στις επαφές 1-3. Η ζητούμενη διαφορά δυναμικού είναι αυτή που αναπτύσσεται ανάμεσα στις επαφές 2-4. Επιπλέον ισχύουν οι σχέσεις:

$$n = \frac{I \cdot B}{e \cdot d \cdot V_H} \quad (3)$$

όπου n η χωρική πυκνότητα ηλεκτρικών φορέων, I το συνεχές ρεύμα που διαρρέει το υμένιο, B το μαγνητικό πεδίο, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, d το πάχος του υμενίου και V_H η τάση Hall.

$$R_H = \frac{r}{n \cdot e} \quad (4)$$

όπου R_H ο συντελεστής Hall και r η παράμετρος σκέδασης που μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα για ασθενή μαγνητικά πεδία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από τις (3), (4) προκύπτει:

$$R_H = \frac{d \cdot V_H}{I \cdot B} \quad (5)$$

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την κινητικότητα των ηλεκτρικών φορέων από την εξίσωση:

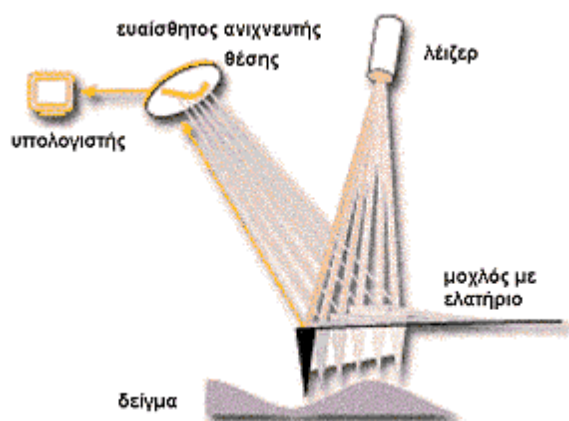
$$\mu = \frac{R_H}{\rho \cdot r} \quad (6)$$

Κλείνοντας πρέπει να αναφερθεί ότι για τη μεγιστοποίηση της αξιοπιστίας της μεθόδου πρέπει να εξασφαλίζεται: α) η καλή ποιότητα των ωμικών επαφών, β) η ομοιομορφία καθώς και ο ακριβής προσδιορισμός του πάχους του υμενίου, γ) η μόνωση από πηγές θερμότητας, εξωτερικά μαγνητικά πεδία και πηγές φωτός. Λόγω της τελευταίας απαίτησης οι μετρήσεις καλό είναι να γίνονται σε σκοτεινό περιβάλλον [45].

B) ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ (Atomic Force Microscopy-AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων αναπτύχθηκε από τους Binnig et al. το 1985 για τη μελέτη επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών με πολύ υψηλή ανάλυση. Για να το επιτύχει αυτό, μετρά πολύ μικρές δυνάμεις (<1 nN) μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM που βρίσκεται τοποθετημένη σε έναν εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) και της μελετώμενης επιφάνειας δείγματος.

Καθώς λοιπόν η ακίδα σαρώνει το δείγμα και ο ελαστικός βραχίονας πάλλεται ανάλογα με την επιφανειακή τραχύτητα, μια δέσμη laser που προσπίπτει πάνω του ανακλάται και η γωνία ανάκλασης καθορίζεται από τη θέση του βραχίονα. Η ανακλώμενη δέσμη συλλέγεται από έναν τετραπλό φωτοανιχνευτή. Το διαφορικό σήμα των πάνω και κάτω φωτοδιόδων παρέχει το σήμα του AFM, το οποίο είναι μια ευαίσθητη μέτρηση της κάθετης εκπομπής του βραχίονα.



Σχήμα 2: Αρχή λειτουργίας AFM [48].

Υπάρχουν πολλές επιλογές λειτουργίας του AFM. Οι σημαντικότερες από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:

- *Contact mode*: Στη λειτουργία αυτή, η οποία χρησιμοποιήθηκε και για το χαρακτηρισμό των υμενίων της παρούσας διπλωματικής, η ακίδα βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης προκειμένου να ληφθούν οι μετρήσεις τραχύτητας.
- *Tapping mode*: Στη λειτουργία αυτή η τοπογραφία της επιφάνειας επιτυγχάνεται προκαλώντας ελαφριές δονήσεις στην ακίδα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Το tapping mode βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε υλικά με μαλακές επιφάνειες.
- *Non-contact mode*: Εδώ η ακίδα μετρά την τοπογραφία του δείγματος ανιχνεύοντας ελκτικές δυνάμεις Van der Waals ανάμεσα σ' αυτήν και της επιφάνειας του δείγματος.
- *Lift mode*: Σε αυτή τη λειτουργία γίνεται συνδυασμός της τοπογραφίας με τη μέτρηση μαγνητικών ή ηλεκτρικών δυνάμεων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέτρηση των δυνάμεων αυτών σε συγκεκριμένη απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος.
- *Μικροσκοπία πλευρικής δύναμης (EFM)*: Σε αυτήν δίνεται η δυνατότητα χαρτογράφησης η κλίση και η κατανομή ηλεκτρικών πεδίων επάνω στην επιφάνεια δειγμάτων χρησιμοποιώντας το lift mode.
- *Μέθοδος διαμόρφωσης δύναμης*: Με αυτή δίνεται η δυνατότητα χαρτογράφησης η σχετική ακαμψία της επιφάνειας.

Γ) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (Scanning Electron Microscope-SEM)

Η πρώτη εικόνα SEM λήφθηκε από τον Max Knoll το 1935. Από τότε έγιναν μια σειρά από βελτιώσεις. Οι κυριότερες από αυτές πραγματοποιήθηκαν από τον Manfred von Ardenne το 1937 και τους Charles Oatley, Gary Stewart. Τελικά το πρώτο SEM βγήκε στην αγορά το 1965.

Το SEM παράγει καλά εστιασμένες τρισδιάστατες εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Ένα σύγχρονο SEM έχει διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3nm. Όσο αφορά την αρχή λειτουργίας του, χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνουν την επιφάνειά του δείγματος (όπως σαρώνουν τα μάτια μας τη σελίδα ενός βιβλίου όταν διαβάζουμε) με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40kV, για την επιτάχυνση τους. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από ένα σύστημα συγκεντρωτών φακών βομβαρδίζει το δείγμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να

άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων Auger. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία του. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σ' ένα καθοδικό σωλήνα (CRT) όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Solid State Gas Sensing*, Springer.
- [2] Ν. Μπρίλης, Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένα οξειδίου του ψευδαργύρου.
- [3] H. Bai, G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors*, vol. 7, pp 267-307, (2007).
- [4] K. Arshak et al., A review of gas sensors employed in electronic nose applications, vol. 27, pp 181-198, (2004).
- [5] Kalmann et al., Classification of complex gas mixtures from automotive using an electronic nose, *Analytica Chimica Acta*, vol. 403, pp 31-38, (2000).
- [6] Μάμαντος Ι. Προδρομίδης, *Χημική οργανολογία*, (2008).
- [7] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A.M. Taurino. *Solid State Gas Sensors: State of The Art And Future Activities*. *Journal of Optoelectronics*. Vol 5. 2003.
- [8] M. Hoummady et al., Acoustic wave sensors: design, sensing mechanisms and applications, *Smart mater, struct.* 6, p 647-657, (1997).
- [9] S. K. Vashist, A review of microcantilevers for sensing applications, *Azojono*, (2007).
- [10] J. Lerchner, D. Caspary, G. Wolf, Calorimetric detection of volatile organic compounds, *Sensors and Actuators B*, vol. 70, pp 57-66, (2000).
- [11] L. Dvorak et al., A new approach to absorption microcalorimetry based on a LiTaO₃ pyroelectric temperature sensor and a pulsed molecular beam, *Thermochimica Acta* 245, pp 163-171, (1994).
- [12] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala & R. P. Gupta (2004): *Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review*, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29:3-4, 111-188.
- [13] G. Korotcenkov, Gas response control trough structural and chemical modification of metal oxide films: state of art and approaches, *Sens. Act. B* 107 (2005) 209-232.

- [14] Isolde Simon, Nicolae Barsan, Michael Bauer, Udo Weimar, Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sens. Act. B* 73 (2001) 1-26.
- [15] P. Hille, H. Strack, A heated membrane for a capacitive gas sensor, *Sens. Act. A* 32 (1992) 321-325.
- [16] Jong-Heun Lee, Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview, *Sens. Act. B* 140 (2009) 319-336.
- [17] E. Comini, C. Barrato, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors, *Progress in Material Science* 54 (2009) 1-67.
- [18] P. Cheyssac, M. Sacilotti, G. Patriarche, Vapor-liquid-solid mechanisms: challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials, *Journal of Applied Physics* 100, 044315 (2006).
- [19] Leonardo C. Campos et al. Vapor-solid-solid growth mechanism driven by an epitaxial match between solid AuZn alloy catalyst particle and ZnO nanowires at low temperature, *Advanced Materials* 20 1499-1504 (2008).
- [20] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, *Nanowires*, (2003)
- [21] D. Barrera, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello, Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors, *Sens. Act. B* 141 (2009) 270-275.
- [22] K.L. Choy, Chemical vapor deposition of coatings, *Progress in Material Science* 48 (2003) 57-170.
- [23] Σταματάκη Μαρία, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων NiO με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser (PLD) και χαρακτηρισμός τους, Μεταπτυχιακή εργασία.
- [24] Hans-Urlich Krebs et al. Pulsed laser deposition-a versatile thin film technique.
- [25] Dr Geoff Martin, Pulsed Laser Deposition and Plasma Plume Investigations.
- [26] Σ. Λογοθετίδης, Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων και Επιφανειών, Α.Π.Θ.

- [27] N. Barsan, Transduction in semiconducting metal oxide based gas sensors-implications of the conduction mechanism, *Procedia Engineering* 25 (2011) 100-103.
- [28] M. Hubner, C.E. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N. Barsan, U. Weimar, Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *Sensors and Actuators B* 153 (2011) 347-353.
- [29] D. E. Williams, Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 1-16.
- [30] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *Journal of electronics*, 7, 143-167, (2001).
- [31] G. Korotcenkov, The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of condumetric-type gas sensors, *Materials Science and Engineering R* 61 (2008) 1-39.
- [32] S. Pokhrel, C.E. Simion, V. Quemener, N. Barsan, U. Weimar, Investigation of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements, *Sens. Act. B* 133 (2008) 78-83.
- [33] N. Barsan, C.E. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, U. Weimar, Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors, *J Electroceram* (2010) 25: 11-19.
- [34] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ohmic3.png>
- [35] D. Wu, Q. Zhang, M. Tao, LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects, *Physical Review B* 73, 235206 (2006).
- [36] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154.
- [37] P. A. Korzhavi, B. Johansson, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation, October 2011.
- [38] Anneli Onsten et al. , Probing the valence band structure of Cu₂O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy, *Physical review B* 76, 115127 (2007).
- [39] Charge distribution and chemical bonding in Cu₂O, *Physical review B* 67 (2003)

- [40] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu_2O and related materials, *Physical review B* 76, 045209 (2007).
- [41] J. Wang et al. , High spatially resolved morphological, structural and spectroscopical studies on copper oxide nanocrystals, *Nanotechnology* 18 (2007) 075705 (6pp).
- [42] W. Reichardt, F. Gompf, M. Ain, B.M. Wanklyn, Lattice dynamics of cupric oxide, *Z. Phys. B-Condensed Matter* 81, 19-24 (1990).
- [43] http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_trioxide
- [44] <http://www.pnl.gov/science/highlights/highlight.asp?id=122>
- [45] Β. Γεωργίου, Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων, διπλωματική εργασία.
- [46] S.O. Kasap, Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων.
- [47] Kou-Chen Liu et al. Investigation of the effect of different oxygen partial pressure to LaAlO_3 thin film properties and resistive switching characteristics, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1246-1250.
- [48] Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ.
- [49] A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel, Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, vol. 24, issue 1, (2007).
- [50] V.F. Drobny, D.L. Pulfrey, Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films, *Thin Solid Films* 61 (1979) 89-98.

