



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
& ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΔΜΠΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ  
ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Αλέξανδρος Ελσαχάτ**

Φυσικός

Τριμελής Συμβουλευτική επιτροπή :

Ερευνητής ΙΘΦΧ/ΕΙΕ Δρ.Χ.Ριζιώτης (Επιβλέπων)  
Αναπ. Καθ. Ι. Ζεργιώτη  
Αναπ. Καθ. Ι. Ράπτης

ΑΘΗΝΑ 2012

Copyright © Αλέξανδρος Ελ Σαχάτ, 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 το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής εργασίας υποστηρίχθηκε οικονομικά μέσω των ακόλουθων χρηματοδοτούμενων έργων του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών:

- 1) SESAMO A-0931-RT-GC EDA (SEnsors for StructurAl MOnitoring) χρηματοδοτούμενου από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Άμυνας (European Defence Agency (Επιστημ. Υπεύθυνος Χρ. Ριζιώτης)
- 2) WelCOM "Wireless Sensors for Engineering Asset Life Cycle Management" (09ΣΥΝ-81-756). Χρηματοδότηση ΕΣΠΑ 2007-2013, Δράση "ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ" ΠΡΑΞΗ ΙΙ- Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας. (Επιστημ. Υπεύθυνος Χρ. Ριζιώτης)

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φωτονικής για Νανοεφαρμογές του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητή του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του ΕΙΕ, Δρ. Χρήστο Ριζιώτη για την ανάθεση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας αλλά και για την καθοδήγηση και την βοήθεια που μου προσέφερε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω, την Αναπ.Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη για τις πολύτιμες συμβουλές της και το ενδιαφέρον που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς επίσης και τον πρόεδρο του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης «Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις» Αναπ. Καθηγητή Ιωάννη Ράπτη, με την υποστήριξη και τη συμπαράσταση του οποίου μπόρεσα να ολοκληρώσω τις μεταπτυχιακές μου σπουδές.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Δ.Γιόβα και τον διδακτορικό φοιτητή Α.Στυλιανού για την λήψη των εικόνων AFM, τον Καθηγητή Ν.Βάϊνο του Πανεπιστημίου Πατρών για την χρήση υποδομών του εργαστηρίου Φωτονικής του τμήματος Επιστήμης Υλικών, τους διδακτορικούς φοιτητές Λ.Αθανασέκο, Μ.Βασιλειάδη και Χ.Μάρκο και την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Α.Μεριστούδη για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους όσον αφορά την γρήγορη εξοικείωση μου με το εργαστηριακό περιβάλλον της Φωτονικής, τον Ν.Ασπιώτη για την βοήθειά του στο κομμάτι της μαλακής λιθογραφίας καθώς επίσης και τον Σ.Ζιδρόπουλο για την λήψη εικόνων SEM. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους όσους με στήριξαν.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

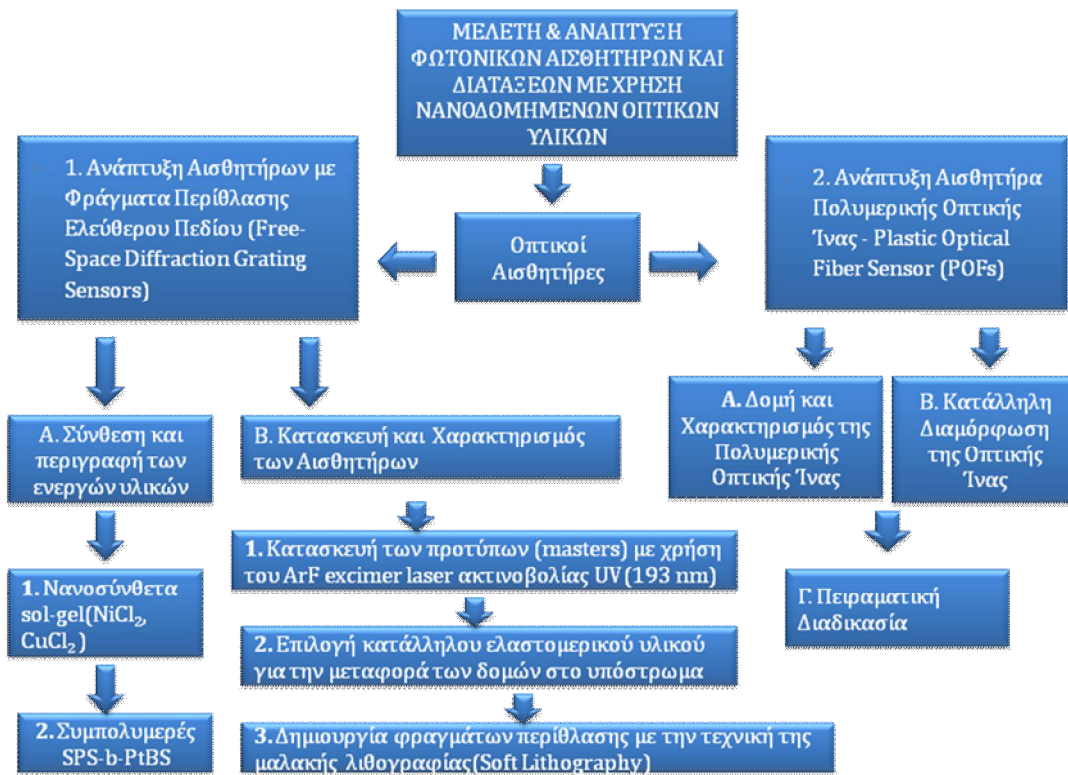
Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και ανάπτυξη οπτικών (φωτονικών) αισθητήρων με τη χρήση νέων οπτικών υλικών. Ειδικότερα μελετάται η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων βασισμένων σε ανόργανα άλατα διαλυμένα σε μήτρες sol-gel και πολυμερών, όπως επίσης και σε καινοτόμα πολυμερικά υλικά.

Το πρώτο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την δημιουργία και τον οπτικό χαρακτηρισμό χημικών αισθητήρων αερίων (αμμωνίας, βενζολίου, τολουολίου) μέσω της δημιουργίας δομών φραγμάτων περίθλασης με την τεχνική της μαλακής λιθογραφίας (softlithography). Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει τη κατασκευή του προτύπου (master) πάνω σε υμένιο πολυστυρενίου(PS) χρησιμοποιώντας ArF excimer laser ακτινοβολίας UV(193nm). Το δεύτερο βήμα αφορά την κατάλληλη διαμόρφωση του ελαστομερικού υλικού πολυδιμεθιλοσιλοξάνη - Polydimethylsiloxane(PDMS) για την μεταφορά της δομής του προτύπου σε νέα υποστρώματα. Η πρώτη τεχνική που εφαρμόζεται είναι η Solvent Assisted Micromolding(SAMIM) όπου το ενεργό υλικό γεμίζει τις διαμορφωμένες περιοχές της σφραγίδας μέσω σύμμορφης επαφής. Η δεύτερη τεχνική είναι η τεχνική micromolding in capillaries (MIMIC) όπου το προς διαμόρφωση υλικό γεμίζει τους ανοιχτούς διαύλους της σφραγίδας μέσω των δυνάμεων της επιφανειακής τάσης. Τα προς διαμόρφωση ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι τα άλατα χλωριούχο νικέλιο( $\text{NiCl}_2$ ) και χλωριούχος χαλκός( $\text{CuCl}_2$ ) σε μήτρες τετρααιθοξυσιλανίου(tetraethylorthosilicate-TEOS)και τετραμεθοξυσιλανίου (tetramethoxyorthosilicate-TMOS) και το συμπολυμερές Polystyrenesulfonate-b-tert-butylstyrene(SPS-b-PtBS) σε κατάλληλους διαλύτες. Ακολούθως, μετρώνται οι πρώτοι όροι περίθλασης τοποθετώντας τα φράγματα περίθλασης μπροστά από laser HeNe (~633nm) όπου καταγράφεται η σχετική ισχύ του εκάστοτε κροσσού παρουσία των προς μέτρηση αερίων.

Το δεύτερο μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την κατασκευή και τον οπτικό χαρακτηρισμό ενός φωτονικού αισθητήρα χρησιμοποιώντας το προαναφερθέν συμπολυμερές (SPS-b-PtBS) ως ενεργό υλικό, εναποθετημένο σε τροποποιημένη επιφάνεια πολύτροπης πολυμερικής οπτικής ίνας (POF) με σκοπό την ανίχνευση βιοϋλικών και συγκεκριμένα πρωτεϊνών όπως η λυσοζύμη. Το στρώμα του προαναφερθέντος συμπολυμερούς πάνω στην καμπυλωμένη και απογυμνωμένη επιφάνεια της οπτικής ίνας δημιουργείται με την τεχνική της εμβάπτισης (dip-coating). Η ανίχνευση της παραπάνω πρωτεΐνης στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της με το συμπολυμερές λόγω ηλεκτροστατικών φαινομένων που αναπτύσσονται, λόγω των αντίθετων φορτίων τους, επάγοντας μία φυσική απόκριση που εξαρτάται από το μέτρο των δυνάμεων που αναπτύσσονται καθώς και την ανακατανομή του ηλεκτρικού φορτίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δημιουργούν μεταβολή στο πάχος του υμενίου, αλλάζοντας τον οπτικό δρόμο

και τις απώλειες απορρόφησης και ως εκ τούτου μεταβάλλουν την ένταση του σήματος εξόδου.

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....σελ 3
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....σελ 4-5

## **A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>1<sup>ο</sup>ΚΕΦΑΛΑΙΟ :</b> Αρχιτεκτονικές Οπτικών Αισθητήρων & Μηχανισμοί Ανίχνευσης.....σελ 8
1.1 Φωτονικοί αισθητήρες.....σελ 8-9
1.2 Βασικά χαρακτηριστικά αισθητήρων.....σελ 9-11
1.3 Αρχή λειτουργίας Φωτονικών(Οπτικών) Αισθητήρων.....σελ 12-13
1.4 Αισθητήρες βασισμένοι σε φράγματα περίθλασης Bragg (Bragg Grating Sensors).....σελ 14-15
1.5 Αισθητήρες βασισμένοι σε Φράγματα Περίθλασης Μεγάλης Περιόδου (Long Period Gratings-LPGs ).....σελ 16
1.6 Αισθητήρες Επιφανειακού Πλασμονικού Συντονισμού (Surface Plasmon Resonance Sensors-SPRs).....σελ 17-18
<b>2<sup>ο</sup>ΚΕΦΑΛΑΙΟ :</b> Πολυμερή και Νανοσύνθετα Υλικά στην Ανάπτυξη Φωτονικών Αισθητήρων.....σελ 19
2.1 Πολυμερή.....σελ 19
2.2 Κατηγορίες και Ιδιότητες Πολυμερών.....σελ 19-20
2.3 Συμπολυμερή.....σελ 20-21
2.4 Νανοσύνθετα Υλικά (Nanocomposites materials).....σελ 21-22

## **B.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>3<sup>ο</sup>ΚΕΦΑΛΑΙΟ :</b> Ανάπτυξη Αισθητήρων με Φράγματα περίθλασης ελεύθερου πεδίου(Free-Space Diffraction Grating Sensors).....σελ 23
3.1 Επιλογή ενεργών υλικών και οι αλληλεπιδράσεις τους με το υπόστρωμα.....σελ 23-24
3.2 Σύνθεση και περιγραφή των ενεργών υλικών στην ανάπτυξη των οπτικών αισθητήρων.....σελ 24
<b>3.2.1</b> Νανοσύνθετα υβριδικά υλικά αποτελούμενα από ανόργανες μήτρες και ανόργανα σωματίδια.....σελ 24-27

<b>3.2.2</b> Περιγραφή του συμπολυμερικού υλικού Polystyrene Sulfonate-b-Tert-Butylstyrene (SPS-b-PtBS).....σελ 28-31	σελ 28-31
<b>3.3</b> Κατασκευή και Χαρακτηρισμός των Αισθητήρων.....σελ 32	σελ 32
<b>3.3.1</b> Κατασκευή των προτύπων (masters) με χρήση του ArF excimer laser ακτινοβολίας UV(193 nm).....σελ 32-33	σελ 32-33
<b>3.3.2</b> Επιλογή κατάλληλου ελαστομερικού υλικού για την μεταφορά των δομών στο υπόστρωμα.....σελ 34-36	σελ 34-36
<b>3.3.3</b> Μελέτη περίθλασης από διαφορετικές περιθλαστικές δομές .....σελ 36-38	σελ 36-38
<b>3.3.4</b> Δημιουργία φραγμάτων περίθλασης με την τεχνική της μαλακής λιθογραφίας(Soft Lithography).....σελ 38-45	σελ 38-45
<b>3.4</b> Πειραματική Διάταξη Χαρακτηρισμού.....σελ 45-46	σελ 45-46
<b>3.5</b> Πειραματική Διαδικασία.....σελ 47-49	σελ 47-49
<b>3.6</b> Μηχανισμός Ανίχνευσης.....σελ 49-50	σελ 49-50
<b>3.7</b> Αποτελέσματα/Συμπεράσματα.....σελ 51	σελ 51
<b>3.7.1</b> Απόκριση Αισθητήρων.....σελ 51-54	σελ 51-54
<b>3.7.2</b> Ευαισθησία Αισθητήρων.....σελ 54-56	σελ 54-56
<b>3.7.3</b> Χρόνος Απόκρισης.....σελ 57-58	σελ 57-58
<b>3.8</b> Γενικά Συμπεράσματα.....σελ 58-59	σελ 58-59
<b>3.9</b> Βιβλιογραφική μελέτη/Προοπτικές βελτιστοποίησης των αισθητήρων και νέες προτάσεις.....σελ 59-62	σελ 59-62
<b><u>4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ</u></b> : Ανάπτυξη Αισθητήρα πολυμερικής οπτικής ίνας – Plastic Optical Fiber Sensor (POFs).....σελ 63	σελ 63
<b>4.1</b> Αισθητήρες Πολυμερικών Οπτικών Ίνών.....σελ 63	σελ 63
<b>4.2</b> Δομή και Χαρακτηρισμός της Πολυμερικής Οπτικής Ίνας.....σελ 64-67	σελ 64-67
<b>4.3</b> Πειραματική Διαδικασία.....σελ 68	σελ 68
<b>4.3.1</b> Κατάλληλη Διαμόρφωση της Οπτικής Ίνας.....σελ 68-74	σελ 68-74
<b>4.4</b> Μηχανισμός Ανίχνευσης.....σελ 75-76	σελ 75-76
<b>4.5</b> Αποτελέσματα Μετρήσεων.....σελ 76	σελ 76
<b>4.6</b> Γενικά Συμπεράσματα/Προοπτικές βελτιστοποίησης του αισθητήρα.....σελ 77-78	σελ 77-78
Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά και Συνέδρια.....σελ 78	σελ 78
Βιβλιογραφία.....σελ 79-81	σελ 79-81

# Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

### 1.1 ΦΩΤΟΝΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Την τελευταία δεκαετία έχει αναπτυχθεί μια ιδιαίτερα μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα στη ανάπτυξη των φωτονικών ή οπτικών αισθητήρων, αισθητήρων οι οποίοι λειτουργούν βάσει των αλληλεπιδράσεων του φωτός, το εξωτερικό περιβάλλον και της συνεπαγόμενης αλλαγής μετρήσιμων χαρακτηριστικών τους. Οι οπτικές διατάξεις και οι αισθητήρες χωρίζονται ανάλογα με την γενική αρχή λειτουργίας τους σε δύο κατηγορίες. Τους αισθητήρες ελεύθερης οπτικής διάδοσης όπου το αλληλεπιδρών οπτικό σήμα μεταδίδεται ελεύθερα στο μέσο διάδοσης (συνήθως αέρα) και στους αισθητήρες που βασίζονται σε διατάξεις κυματοδότησης. Η δεύτερη αποτελεί και την μεγαλύτερη και πιο ανεπτυγμένη κατηγορία αισθητήρων και μπορεί να διαχωριστεί σε αισθητήρες οπτικών ινών, όπου το μέσο διάδοσης είναι η οπτική ίνα, και στους αισθητήρες ολοκληρωμένων οπτικών κυκλωμάτων όπου έχουμε συνήθως διατάξεις επιπεδικής τεχνολογίας.

Τα *πλεονεκτήματα* που προσφέρει η χρήση των φωτονικών αισθητήρων τους καθιστά συνεχώς ανταγωνιστικότερους έναντι των «παραδοσιακών» ηλεκτρικών/ηλεκτροχημικών, καθώς :

- είναι ανεξάρτητοι από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές και πεδία,
- είναι συμπαγείς, μικρού βάρους και ευέλικτοι,
- χαρακτηρίζονται από αξιοπιστία, ευαισθησία και πάρα πολύ μικρό κόστος κατασκευής,
- μπορούν να λειτουργήσουν σε επικίνδυνες και ακραίες συνθήκες (π.χ. μέσα σε ραδιενεργό περιβάλλον ή περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών),
- έχουν μεγάλη δυναμική περιοχή
- έχουν δυνατότητες πολυπλεξίας

Αναλόγως τη φυσική παράμετρο που απαιτείται να παρακολουθείται κάθε φορά, ένας αισθητήρας μπορεί να αποτελέσει την θεμέλιο λίθο του αντίστοιχου συστήματος και να μετρήσει θερμοκρασία, πίεση, ροή, μετατόπιση, ταλάντωση/δόνηση, τάνυση, υγρασία, συγκέντρωση ουσιών σε αέρια και υγρή



φάση, ταχύτητα, επιτάχυνση, πεδία (μαγνητικά, ηλεκτρικά, ακουστικά), δύναμη, pH, ακτινοβολίες κλπ. Επομένως, βρίσκει αναρίθμητες χρήσεις σε:

- *Βιομηχανικές Εφαρμογές* : Απαιτήση μετρήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, τάση και ισχύ μηχανικού εξοπλισμού (π.χ. μετασχηματιστές ή γεννήτριες), ανίχνευση διαρροών επικίνδυνων υλικών από αγωγούς, διάγνωση ανωμαλιών ηλεκτρομαγνητικής φύσης σε συστήματα κατανομής ισχύος κλπ.
- *Αίσθηση Φυσικών Παραμέτρων* : Αισθητήρες για τη δομική καταπόνηση (τάνυση, δόνηση, δύναμη, πίεση, ροπή κ.ά.) κτιρίων, γεφυρών, λεωφόρων, αγωγών, πλοίων, φραγμάτων, φτερών αεροπλάνων, διαστημοπλοίων, πετρελαιοπηγών κλπ.
- *Χημικές και Βιοχημικές Μετρήσεις* : Αίσθηση τόσο χημικών ουσιών, όσο και βιολογικών (πρωτεΐνες). Σε συνδυασμό με πολυμερή που παρουσιάζουν επιλεκτικότητα στην αντίδρασή τους με κάποια συγκεκριμένη ουσία και με υλικά πάνω στα οποία έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένες νανοδομές, είναι εφικτή η ανίχνευση οργανικών ενώσεων, μετάλλων και ανόργανων ιόντων. Επιπλέον, συνδυάζοντας φωτονικούς αισθητήρες με μικροκανάλια (Microfluidic cells), επιτυγχάνεται ακριβής ανίχνευση βακτηριδίων, ιών και τοξινών.

## 1.2 ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Οι αισθητήρες είναι συσκευές που μετατρέπουν ένα μέγεθος ή ποσότητα σε ηλεκτρικά μετρήσιμο μέγεθος και στη συνέχεια, αφού υποστεί επεξεργασία, επιστρέφει ως ένα τυποποιημένο σήμα. Οι διάφοροι αισθητήρες που υπάρχουν σήμερα στηρίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά αξιόπιστων μετρητικών διατάξεων είναι τα ακόλουθα :

### 1) ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ

Ο κάθε αισθητήρας διαθέτει ένα χαρακτηριστικό ή ιδιότητα, του οποίου η τιμή μεταβάλλεται όταν μεταβάλλεται η φυσική ποσότητα που μετρά ο αισθητήρας. Είναι επιθυμητό οι μεταβολές της φυσικής ποσότητας να προκαλούν αυστηρά ανάλογες μεταβολές της ιδιότητας του αισθητήρα. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται γραμμικότητα (linearity) και είναι ιδιαίτερης σημασίας. Εάν ο αισθητήρας δεν είναι γραμμικός, τότε η αντιστοίχιση των τιμών του μετρούμενου μεγέθους με

τις τιμές εξόδου του αισθητήρα γίνεται με βάση την καμπύλη «βαθμονόμησης». Η μη-γραμμικότητα εκφράζεται συνήθως ως η απόκλιση του εύρους του αισθητήρα και είναι μια εγγενής ιδιότητα του υλικού, από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο αισθητήρας, και εν γένει είναι αδύνατο να μηδενιστεί.

## 2) ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ

Ορίζεται ως η παράγωγος της συνάρτησης ως προς το μετρούμενο μέγεθος. Για γραμμική συνάρτηση, ορίζεται ως η κλίση της ευθείας. Η ευαισθησία (sensitivity) εκφράζει πόσο υψηλό σήμα εξόδου αποδίδει ο αισθητήρας για κάθε μονάδα του μετρούμενου φυσικού μεγέθους. Έτσι, εάν ένας αισθητήρας θερμοκρασίας έχει ευαισθησία  $1 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ , συνεπάγεται ότι παράγει έξοδο ίση με  $1 \text{ mV}$  για κάθε βαθμό της μετρούμενης θερμοκρασίας και προφανώς είναι πιο ευαίσθητος από έναν άλλο αισθητήρα με ευαισθησία  $0.5 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ , ο οποίος για κάθε θερμοκρασία παράγει ως έξοδο τη μισή τάση.

## 3) ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Είναι η ελάχιστη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους η οποία είναι ανιχνεύσιμη από τον αισθητήρα. Εξαρτάται από το είδος του μετρούμενου μεγέθους, το είδος του αισθητήρα και κυρίως από την κρισιμότητα της μέτρησης (κατά πόσο μας ενδιαφέρει η απόλυτη μέτρηση ή μια σχετική ένδειξη τάξης μεγέθους). Για παράδειγμα, ένα θερμόμετρο με διακριτική ικανότητα  $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  σημαίνει ότι μπορεί να διακρίνει μεταξύ δύο θερμοκρασιών που απέχουν  $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , δηλαδή να παράγει εξόδους ελαφρά διαφορετικής τιμής.

## 4) ΑΚΡΙΒΕΙΑ

Η ακρίβεια (*accuracy*) ισούται με το σφάλμα που εγγενώς περιέχει η τιμή που αποδίδει ο αισθητήρας στην έξοδο, δηλώνει δηλαδή την αβεβαιότητα που υπάρχει στην τιμή της εξόδου. Μπορεί να εκφράζεται σε απόλυτες τιμές (για παράδειγμα  $\pm 0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ή επί τοις εκατό (π.χ  $1\%$ ). Η ακρίβεια αφορά κατά πόσο ένας αισθητήρας δίνει αποτελέσματα ίδια με την πραγματική τιμή του μετρήσιμου μεγέθους.

## 5) ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ

Η επαναληψιμότητα αφορά την ικανότητα ενός αισθητήρα να δίνει για μεγάλο χρονικό διάστημα την ίδια μέτρηση όταν μετρά το ίδιο φυσικό μέγεθος στις ίδιες

συνθήκες. Είναι αρκετά κρίσιμο σημείο σε έναν αισθητήρα όσον αφορά την αξιοπιστία του.

## **6) ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ**

Το εύρος τιμών εισόδου ορίζει σε ποια πλαίσια του μετρούμενου φυσικού μεγέθους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο αισθητήρας. Για παράδειγμα, υπάρχουν πολλοί αισθητήρες θερμοκρασίας (θερμοζεύγη, θερμίστορ, θερμοηλεκτρικές αντιστάσεις) αλλά δεν ενδείκνυνται όλοι για τη μέτρηση θερμοκρασιών της τάξης των 1000 °C. Η γνώση του εύρους τιμών εισόδου μας επιτρέπει να επιλέξουμε τον κατάλληλο αισθητήρα που απαιτείται στις ανάγκες της εφαρμογής.

## **7) ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΕΞΟΔΟΥ**

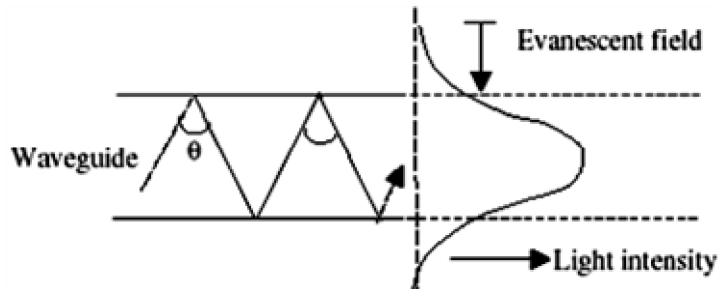
Το εύρος τιμών εξόδου ορίζει τη μορφή (δηλαδή τις τιμές) που μπορεί να λαμβάνει η τάση ή το ρεύμα εξόδου ενός αισθητήρα. Οι αισθητήρες διατίθενται εν γένει σε παραλλαγές με διάφορα εύρη τιμών εξόδου.

Εκτός από τα στατιστικά χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν, τα οποία μελετούνται στην περίπτωση όπου έχει επέλθει ισορροπία, δηλαδή όταν τα σήματα εισόδου και εξόδου δεν μεταβάλλονται με το χρόνο, σε κάθε αισθητήρα πρέπει να μελετηθούν και τα δυναμικά του χαρακτηριστικά. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά περιγράφουν τη συμπεριφορά του αισθητήρα μεταξύ της στιγμής κατά την οποία το σήμα εισόδου μεταβάλλεται έως τη στιγμή κατά την οποία το σήμα εξόδου θα σταθεροποιηθεί εκ νέου και υπάρχει ένα εύρος συνθηκών λειτουργίας μέσα στα οποία αυτά τα χαρακτηριστικά δεν μεταβάλλονται.

### 1.3 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Η γενική αρχή λειτουργίας στην οποία βασίζονται οι φωτονικοί αισθητήρες, είναι η μεταβολή των ιδιοτήτων της δέσμης φωτός ή του κυματοδηγούμενου σήματος εξαιτίας του φαινομένου που καταμετράται. Οι παράμετροι που αλλάζουν έχουν να κάνουν με την ένταση, τη φάση, την πόλωση, το μήκος κύματος και τη φασματική κατανομή ισχύος, οπότε προκύπτει και ο αντίστοιχος αισθητήρας. Για παράδειγμα σε μια διάταξη όπου χρησιμοποιείται οπτική ίνα για την κυματοδηγηση του φωτός, ο αισθητήρας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως ενδογενής(*intrinsic*), αν η φωτεινή δέσμη δεν εγκαταλείπει την οπτική ίνα ή τον κυματοδηγό και υπόκειται στις όποιες αλλαγές κατά την όδευση στο εσωτερικό της, ή ως εξωγενής, αν η δέσμη οδηγείται πρώτα στον ελεύθερο χώρο πριν μεταβληθεί, για να ανιχνευθεί αργότερα από κάποιον δέκτη[15]. Οι οπτικοί αισθητήρες μετασχηματίζουν τη φυσική ή χημική απόκριση της αναγνώρισης παρουσία εξωτερικής διέγερσης σε οπτικό σήμα. Με αυτόν τον τρόπο επάγουν μεταβολή στην ένταση, φάση, πόλωση ή τη συχνότητα του φωτός εισόδου, δηλαδή επάγουν καθαρά οπτικές μεταβολές.

Ειδικότερα, οι οπτικοί αισθητήρες κυματοδηγών ή οπικών ινών εκμεταλλεύονται την ύπαρξη του αποσβενυόμενου πεδίου στην ανίχνευση. Συγκεκριμένα, το αποσβενυόμενο κύμα διεισδύει σε μία μικρή απόσταση (30-300nm) στο μέσον με το μικρότερο δείκτη διάθλασης και ουσιαστικά αποτελεί μια προέκταση της έντασης του φωτός, η οποία μειώνεται εκθετικά με την απόσταση[13]. Συνεπώς από το πεδίο που δημιουργείται μπορούν να διεγερθούν μόρια τα οποία βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια πυρήνα και περιβλήματος της οπτικής ίνας και να γίνει ευκολότερα η αλληλεπίδραση του φωτός με το εξωτερικό περιβάλλον.

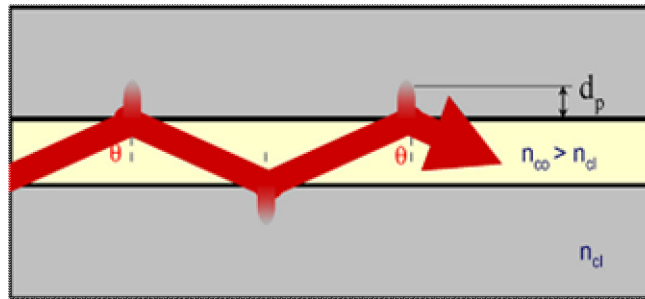


Εικόνα 1.1 : Η ένταση του αποσβενυόμενου πεδίου σε μία οπτική ίνα

Κάποια βασικά χαρακτηριστικά του αποσβενυόμενου κύματος είναι το βάθος στο οποίο εκτείνεται (βάθος διείσδυσης), το οποίο περιγράφεται από τη σχέση :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad [1]$$

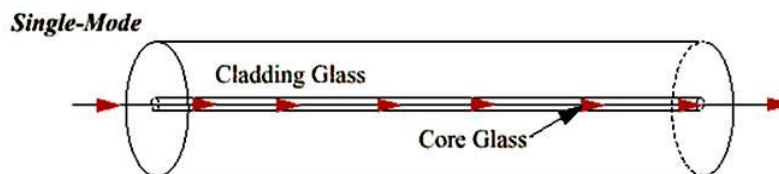
όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της πηγής,  $\theta$  είναι η γωνία με την οποία το φως προσπίπτει στην διεπιφάνεια μεταξύ πυρήνα και μανδύα και  $n_1, n_2$  οι δείκτες διάθλασης του πυρήνα και του μανδύα αντίστοιχα. Όταν η γωνία πρόσπτωσης ισούται με την κρίσιμη γωνία ( $\theta = \theta_{crit}$ ) η παραπάνω σχέση τείνει στο άπειρο, συνεπώς η έκταση του αποσβεννόμενου πεδίου τείνει να μηδενιστεί ενώ για  $\theta > \theta_{crit}$  η έκταση του αποσβεννόμενου πεδίου μειώνεται. Σε γενικές γραμμές, η τιμή του βάθους διείσδυσης είναι της τάξεως του μήκους κύματος του φωτός που προσπίπτει στην διεπιφάνεια ή ίσως και λίγο μικρότερη.



**Εικόνα 1.2 :** Το βάθος διείσδυσης( $d_p$ ) στο οποίο εκτείνεται το αποσβεννόμενο πεδίο

Η ένταση του αποσβεννόμενου πεδίου περιγράφεται από τη παρακάτω σχέση, όπου  $x$  η μετρούμενη απόσταση ξεκινώντας από την διεπαφή πυρήνα και περιβλήματος της οπτικής ίνας[13].

$$E(x) = E_0 \cdot \exp(-x/d_p) \quad [2]$$



**Εικόνα 1.3 :** Η δομή μιας μονότροπης οπτικής ίνας

Οι αρχές λειτουργίας των φωτονικών αισθητήρων είναι αρκετά διαφοροποιημένες και εμπλέκουν κοινά ή εξεζητημένα φυσικά φαινόμενα κατά την αισθητήρια αλληλεπίδραση. Η απαρίθμηση και η ανάλυση όλων των

σχετικών φαινομένων θα απαιτούσε εκτεταμένη περιγραφή. Παρακάτω, εκτός από τους αισθητήρες φραγμάτων περίθλασης ελεύθερου πεδίου που θα περιγραφούν στο τρίτο κεφάλαιο, αποτυπώνονται οι κύριες κατηγορίες φωτονικών αισθητήρων οι οποίοι έχουν διαχωριστεί βιβλιογραφικά ως προς τον τρόπο (πλατφόρμα) υλοποίησής τους και τον τρόπο λειτουργίας τους.

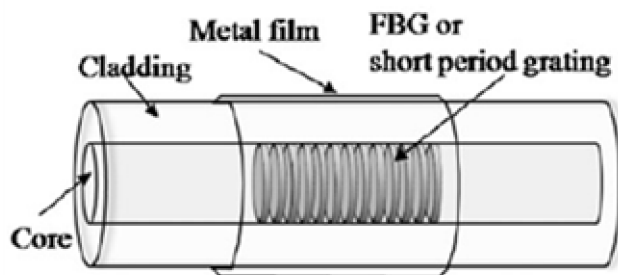
## 1.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ BRAGG (BRAGG GRATING SENSORS)

Οι αισθητήρες φραγμάτων Bragg αποτελούν μια από τις μεγαλύτερες κατηγορίες φωτονικών αισθητήρων με αρκετά σημαντική τεχνολογική εξέλιξη και βιομηχανική εμπορευσιμότητα. Η ανάπτυξή τους οφείλεται στη μεταφορά μεγάλης τεχνογνωσίας από τον κλάδο των οπτικών υψίρυθμων τηλεπικοινωνιών και την ανάπτυξη οπτικών φίλτρων[17].

Ένα τυπικό Bragg Grating (BG) είναι μια περιοδική (κατά προσέγγιση) διαμόρφωση (μήκους μερικών mm ή cm και με περίοδο εκατοντάδων nm) του δείκτη διάθλασης του πυρήνα μιας οπτικής ίνας (FBG: Fiber Bragg Grating) ή κυματοδηγού (εικ.1.4). Η ύπαρξη αυτής της περιοδικότητας του προσδίδει το ρόλο ενός επιλεκτικού κατόπτρου, ανακλώντας ένα στενό εύρος μηκών κύματος, γύρω από κάποια συγκεκριμένη τιμή  $\lambda_B$ . Το ανακλώμενο προς τα πίσω μήκος κύματος δεν οδεύει κατά μήκος του BG και δίνεται από τη σχέση:

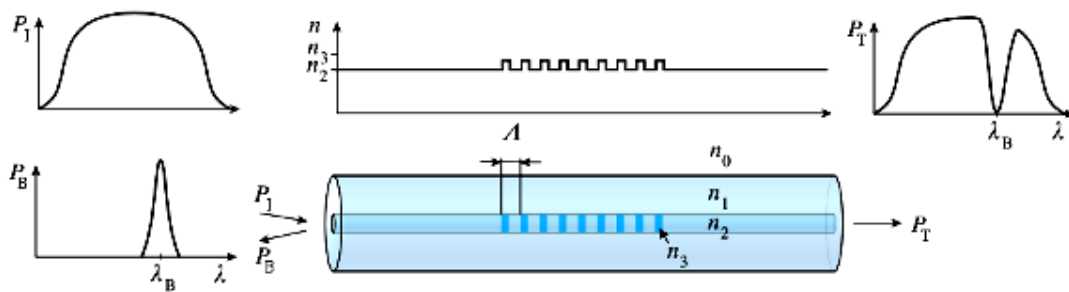
$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda, \quad [3]$$

όπου  $n_{eff}$  ο ενεργός δείκτης διάθλασης του BG στον πυρήνα και  $\Lambda$  η περιοδικότητά του[14].

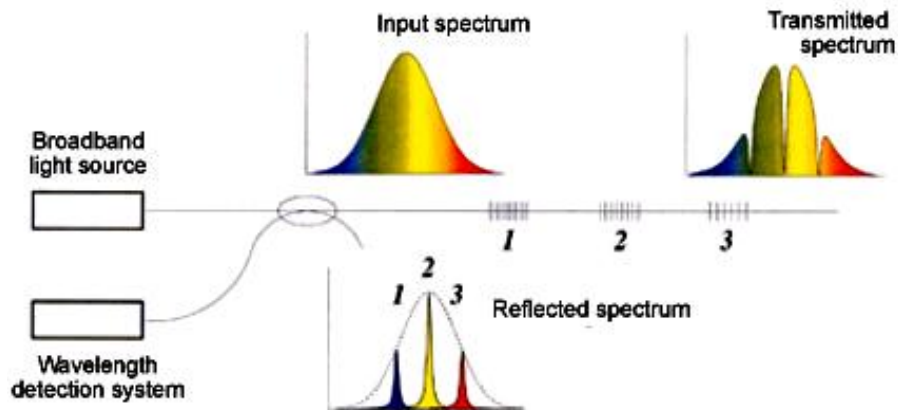


Εικόνα 1.4 : Διαμορφωμένο φράγμα περίθλασης Bragg σε οπτική ίνα

Αν αλλάξει η περιοδικότητα(επιμήκυνση ή συστολή λόγω θλίψης, εφελκυσμού ή αλλαγής της θερμοκρασίας), αλλάζει και το μήκος κύματος  $\lambda_B$ , οπότε προκύπτει ένας εκπληκτικά ευαίσθητος αισθητήρας για τις παραπάνω μεταβολές. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει, όμως, έγκειται στην ανάγκη ύπαρξης ενός πολύπλοκου και αυξημένου κόστους συστήματος, το οποίο χρησιμοποιεί οπτικούς φασματικούς αναλύτες(*Optical Spectrum Analyzers-OSA*)[14]. Οι αισθητήρες με BG μπορούν να υλοποιηθούν τόσο σε πλατφόρμα οπτικών ινών όσο και σε πλατφόρμες ολοκληρωμένης επιπεδικής τεχνολογίας. Η απαίτηση για να εγγραφούν λειτουργικά BGs είναι η ίνα ή το κανάλι κυματοδότησης να είναι μονού ή λίγων τρόπων διάδοσης και συνεπώς προσεκτικά σχεδιασμένα. Η εγγραφή των δομών BG γίνεται με έκθεση της ίνας σε κατάλληλα χωρικά περιοδικά διαμορφωμένο υπεριώδες φως Laser, το μήκος κύματος του οποίου καθορίζεται ανάλογα με το ακριβές υλικό της ίνας[17]. Η εγγραφή μπορεί να γίνει σε υαλώδη υλικά ή ακόμη και σε πολυμερικά υλικά και οπτικές ίνες.



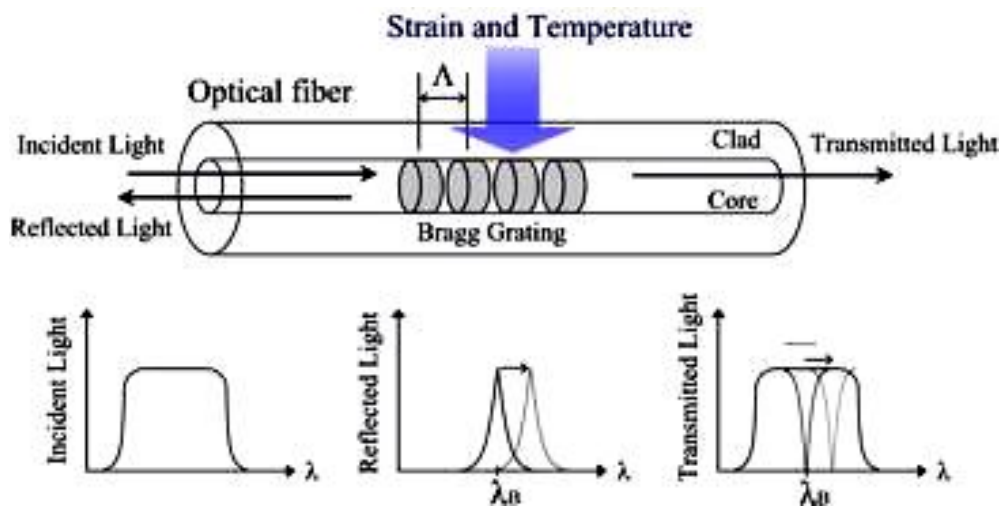
**Εικόνα 1.5 :** Το προφίλ του δείκτη διάθλασης σε μια οπτική ίνα στην οποία έχει δημιουργηθεί φράγμα περίθλασης Bragg



**Εικόνα 1.6 :** Η φασματική απόκριση σε μια οπτική ίνα στην οποία έχουν δημιουργηθεί φράγματα περίθλασης Bragg

## 1.5 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΜΕΓΑΛΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ (LONG PERIOD GRATINGS-LPGs)

Στη γενικότερη κατηγορία των οπτικών φραγμάτων ανήκουν και τα Φράγματα Μεγάλης Περιόδου (LongPeriodGratingsLPGs). Ένα τυπικό LPG έχει περίοδο με εύρος από εκατοντάδες  $\mu\text{m}$  ως  $\text{mm}$  και μήκος δεκάδων  $\text{mm}$ . Νέες ερευνητικές τάσεις συνδυάζουν αισθητήρες επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (Surface Plasmon Resonance-SPR) μαζί με συντονιζόμενες διατάξεις φραγμάτων περίθλασης Bragg και Φραγμάτων Μεγάλης Περιόδου (Long Period Gratings-LPGs) τόσο σε ολοκληρωμένα οπτικά κυκλώματα όσο και σε οπτικές ίνες[17]. Οι διατάξεις αισθητήρων βασισμένων σε LPG έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά και απαιτήσεις λειτουργίας με διατάξεις αισθητήρων από φράγματα περίθλασης Bragg, ωστόσο λόγω της μεγαλύτερης περιόδου διαμόρφωσης είναι σχετικά πιο εύκολα στην υλοποίηση. Επίσης είναι σε μερικές περιπτώσεις πιο κατάλληλες για ανάπτυξη χημικών αισθητήρων δεδομένου ότι το LPG συζεύγει τους βασικούς τρόπους μετάδοσης (guided modes) με τους τρόπους διάδοσης στο μανδύα (Cladding modes) οι οποίοι αλληλεπιδρούν εγγενώς με το εξωτερικό περιβάλλον της ίνας. Οι αρχιτεκτονικές αυτές βελτιώνουν την απόκριση των αισθητήρων αλλά μειονεκτούν όσον αφορά το κόστος και την πολυπλοκότητα ανάκρισης της απόκρισης η οποία πλέον θα πρέπει να πραγματοποιείται στο φασματικό χώρο με χρήση αντίστοιχου ακριβούς εξοπλισμού.



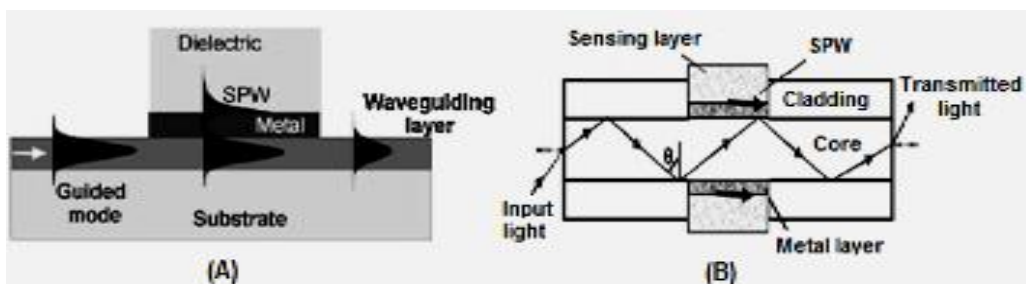
**Εικόνα 1.7 :** Οπτική ίνα στην οποία είναι διαμορφωμένο ένα φράγμα περίθλασης μεγάλης περιόδου (LPG) και η ένταση του διερχόμενου και ανκλώμενου φωτός που παίρνουμε.



## 1.6 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΠΛΑΣΜΟΝΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (SURFACE PLASMON RESONANCE SENSORS-SPRs)

Οι αισθητήρες αυτής της κατηγορίας στηρίζονται στο φυσικό φαινόμενο του επιφανειακού πλάσμονικού συντονισμού (*Surface Plasmon Resonance SPR*), το οποίο προκαλείται λόγω της οπτικής διέγερσης ταλαντώσεων της πυκνότητας φορτίου που εντοπίζεται στη διεπαφή δύο μέσων με διηλεκτρικές σταθερές αντίθετου πρόσημου (π.χ. μέταλλο και διηλεκτρικό), με αποτέλεσμα τη δημιουργία συντονιζόμενης οπτικής διάδοσης[29]. Η ευαισθησία των αισθητήρων αυτών οφείλεται στις διακυμάνσεις του δείκτη διάθλασης του διηλεκτρικού (*sensing layer*) που βρίσκεται σε επαφή με το μέταλλο, προξενώντας αλλαγές στους τρόπους διάδοσης του φωτός. Εξαιτίας της αυξημένης ευαισθησίας τους, χρησιμοποιούνται σε χημικές, βιοχημικές, βιοιατρικές και περιβαλλοντικές μετρήσεις, όπως ανίχνευση πρωτεϊνών, DNA, βακτηριδίων, ιών κλπ. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι:

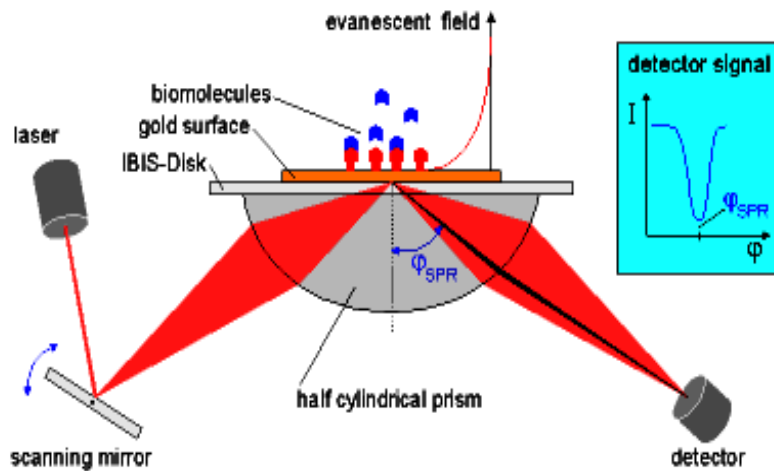
- υψηλή ταχύτητα,
- υψηλή ευαισθησία
- καταλληλότητα για βιοσυστήματα που απαιτούν μικρές ποσότητες δειγμάτων
- σχετικά απλό σύστημα ανάκρισης



Εικόνα 1.8 : Σύζευξη (A) σε κυματοδηγό και (B) σε οπτική ίνα

Στο φαινόμενο του επιφανειακού πλάσμονικού συντονισμού (*Surface Plasmon Resonance SPR*) το ανακλώμενο φως καταγράφεται και η συνθήκη συντονισμού αναγνωρίζεται από την ελαχιστοποίηση της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία πρόσπτωσης[1]. Η γωνία του ανακλώμενου φωτός για την οποία παρατηρείται το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις μεταβολές του δείκτη διάθλασης του λεπτού στρώματος που εφάπτεται στη μεσεπιφάνεια. Συνεπώς, όταν απορροφώνται μόρια, αυξάνεται η

επιφανειακή συγκέντρωση και παρατηρείται μετατόπιση προς υψηλότερα μήκη κύματος. Κάποια από τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα γεγονότα παρακολουθούνται σε πραγματικό χρόνο και ότι παρέχεται υψηλή ευαισθησία χωρίς να είναι απαραίτητος ο εντοπισμός των αλληλεπιδρώντων μορίων. Κάποιοι περιορισμοί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή σχετίζονται με το σχετικά μικρό βάθος μετάδοσης του αποσβενυόμενου κύματος 300– 400nm, συνεπώς σε αποστάσεις μεγαλύτερες από 400nm χάνεται η γραμμική εξάρτηση και κατ' επέκταση ο ποιοτικός προσδιορισμός όσον αφορά την ανίχνευση[1]. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε τον τρόπο με τον οποίο υλοποιείται πειραματικά ο παραπάνω μηχανισμός.



Εικόνα 1.9 : Πειραματική Διάταξη SPR

## 2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

---

### 2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια που σχηματίζονται από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων[7]. Ένα μακρομόριο δημιουργείται όταν πολλά μόρια μικρού μοριακού βάρους ενωθούν. Η διαδικασία της σύνθεσης αυτών των μακρομορίων λέγεται πολυμερισμός ενώ τα μικρά μόρια που ενώθηκαν για τη σύνθεση του πολυμερούς λέγονται μονομερή[25]. Η σύνδεση μεταξύ των μονομερών μορίων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα πολυμερή αποτελούνται συνήθως από άτομα άνθρακα σε συνδυασμό με άλλα επτά στοιχεία : υδρογόνο (H), άζωτο (N), οξυγόνο (O), φθόριο (F), πυρίτιο (Si), θείο (S) και χλώριο (Cl). Οι συνδυασμοί αυτών των στοιχείων δημιουργούν μια τεράστια ποικιλία πολυμερικών υλικών τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως της συσκευασίας, της οικοδομής, των μεταφορικών μέσων, των συσκευών αλλά και σε επιστημονικούς τομείς όπως, οι τηλεπικοινωνίες, η μικροηλεκτρονική, η βιοτεχνολογία και η φωτονική. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από τα είδη των μονομερών που συμβάλουν στη δημιουργία τους, το μοριακό βάρος αλλά και τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται. Ως μοριακό βάρος ενός πολυμερούς ορίζεται το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί του μοριακού βάρους της δομικής μονάδας που επαναλαμβάνεται[7].

### 2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε δύο κατηγορίες με βάση τη χημική δομή τους :

**A. Τα οργανικά πολυμερή**, δηλαδή τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου.

**B. Τα ανόργανα πολυμερή**, όπου στον κύρια αλυσίδα του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δε φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου.

Τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική (ordered) ή άμορφη (random) κατάσταση. Για τα άμορφα υπάρχει μία θερμοκρασία που λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature - $T_g$ ), κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί (π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο). Οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με αυξανόμενη θερμοκρασία μεταβάλλουν την κατάστασή τους, έτσι ώστε στη θερμοκρασία τήξεως να μεταβαίνουν κατά τρόπο ορατό από την κρυσταλλική στην υγρή κατάσταση, ενώ στη θερμοκρασία βρασμού μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια κατάσταση.

Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών σχετίζονται με την μοριακή δομή τους με αποτέλεσμα να κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες :

Τα **θερμοπλαστικά(thermoplastic)** υλικά που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση θερμοκρασίας, όπου μεταξύ των αλυσίδων υπάρχουν ασθενείς δυνάμεις VanDerWaals (π.χ. PMMA), τα **θερμοσκληρυνόμενα (thermosets)** υλικά τα οποία είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα και μεταξύ των αλυσίδων τους εμφανίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί όπου τα μόρια συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους προκειμένου να επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα ώστε το πολυμερές να μην μεταβεί στην πλαστική κατάσταση, και τα **ελαστομερή(elastomers)** τα οποία εμφανίζουν υψηλή ελαστικότητα[27]. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν διασταυρούμενες συνδέσεις οι οποίες δεν επιτρέπουν τη μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού. Οι κύριες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα ελαστομερή είναι η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητάς τους από τη θερμοκρασία, και η χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης( $T_g$ ). Στα περισσότερα υλικά η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του μέτρου ελαστικότητας, αλλά στα ελαστομερή το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με τη θερμοκρασία[21]. Συνεπώς από ελαστικά και μαλακά μπορούν να γίνουν εύθραυστα σε χαμηλές θερμοκρασίες και να σπάσουν όταν υποβληθούν σε τάση. Παρακάτω περιγράφονται εκτενέστερα οι ιδιότητες των ελαστομερών, λόγω της χρησιμοποίησής του υλικού PDMS στο κομμάτι της κατασκευής των φραγμάτων περίθλασης(παρ. 3.3.2)

## 2.3 ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

Με το συμπολυμερισμό μπορούν να τροποποιηθούν οι ιδιότητες του υλικού ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις. Συμπολυμερισμός είναι η αντίδραση κατά την οποία πολυμερίζονται συγχρόνως δύο ή περισσότερα μονομερή ώστε τα μακρομόρια του πολυμερούς προϊόντος να αποτελούνται από δομικές μονάδες όλων των ειδών των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν[26]. Δεδομένου ότι το μέγεθος και ο αριθμός των μορίων του μονομερούς μπορεί να διαφέρει από αλυσίδα σε αλυσίδα λόγω της διαφορετικής ανάπτυξης κάθε πολυμερούς

μορίου, τα μακρομόρια έχουν διαφορετικό βάρος. Συνεπώς το μοριακό βάρος σε αυτή την περίπτωση είναι ο μέσος όρος των μοριακών βαρών των μορίων του πολυμερούς. Τα είδη των μονομερών που συμμετέχουν στο σχηματισμό των μακρομορίων μπορεί να είναι περισσότερα από ένα και σε αυτή την περίπτωση τα πολυμερή που παράγονται ονομάζονται **συμπολυμερή**(copolymers)[26,16].

Τα συμπολυμερή αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων και διακρίνονται σε :

**A.**Συνήθη συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από μικρά ομοπολυμερή τμήματα(αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων), και υποδιαιρούνται σε:

**(i)** Τυχαία συμπολυμερή (statistical), στα οποία οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται τυχαία.

**(ii)** Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating), στα οποία οι διαφορετικές δομικές μονάδες εναλλάσσονται στην αλυσίδα μια προς μία.

**B.**Συσταδικά ή Αδρομερή συμπολυμερή(block), τα οποία αποτελούνται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα που συνδέονται κατά μήκος της αλυσίδας[7].

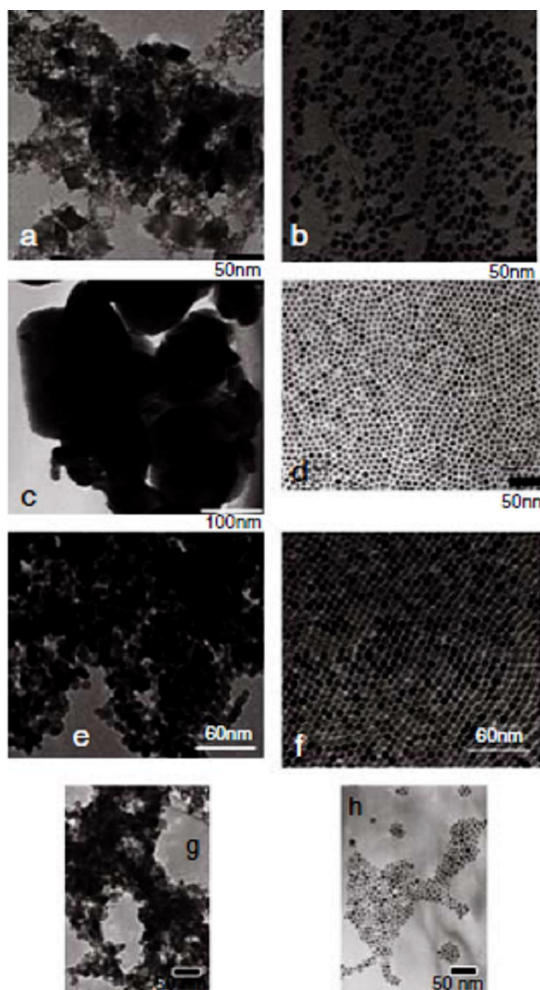
**Γ.**Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft), τα οποία αποτελούνται από ένα βασικό κορμό ομοπολυμερούς, πάνω στον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις από ομοπολυμερή τμήματα του άλλου είδους δομικών μονάδων.

## 2.4 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ(NANOCOMPOSITES MATERIALS)

Ο όρος σύνθετα (composites) υλικά, παραπέμπει σε δομή που αποτελείται από δύο ή περισσότερα υλικά τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα πολυφασικό σύστημα που έχει μεν φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών υλικών, αλλά μπορεί και διατηρεί και κάποιες από τις αρχικές φυσικές του ιδιότητες[25]. Τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση το είδος της μήτρας ή των εγκλεισμάτων που αυτά περιέχουν. Συνεπώς, με βάση το είδος της μήτρας διακρίνονται σύνθετα υλικά με **α)** μεταλλική μήτρα, **β)** πολυμερική μήτρα και **γ)** κεραμική μήτρα. Αντίστοιχα, με βάση το είδος του εγκλείσματος διακρίνονται σύνθετα υλικά π.χ. με εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων ή με εγκλείσματα υπό μορφή ινών. Η πρώτη κατηγορία νανοσύνθετων υλικών που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία αφορά υλικά, όπως θα δούμε αναλυτικότερα στην(παρ.3.2.1), τα οποία συντέθηκαν χρησιμοποιώντας ως μήτρες πρόδρομα διαλύματα(TMOS, TEOS) και ως εγκλείσματα κάποια ανόργανα σωματίδια σε μορφή κόκκων ενώ η

δεύτερη κατηγορία που μελετήθηκε ήταν συμπολυμερή σε κατάλληλους διαλύτες.

Στην κατηγορία των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών το βασικό πλεονέκτημα είναι η εύκολη βελτίωση των ιδιοτήτων τους αλλάζοντας μόνο τις περιεκτικότητες των εγκλεισμάτων[24]. Ιδιαίτερη σημασία κυρίως στα κοκκώδη προσθετικά έχει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων, επειδή επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Για παράδειγμα κατά την σύνθεση υβριδικών υλικών με την μέθοδο sol-gel, επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού υλικού καθώς είναι δυνατό να ελεγχθούν μια σειρά παραμέτρων, όπως το ιξώδες, η σύσταση και η κινητική των αντιδράσεων. Έτσι, η γνώση της παραπάνω κατανομής είναι αναγκαία στο σχεδιασμό παραγωγής των σύνθετων υλικών καθώς γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης ολοένα και μεγαλύτερης ποσότητας σχετικά φθηνών προσθετικών που θα μπορούσαν να βελτιώσουν τις ιδιότητες, ή ακόμη να επεκτείνουν την χρήση των σύνθετων υλικών.



**Εικόνα 2.1** : Τυπικά παραδείγματα νανοσύνθετων υλικών όπου φαίνεται η ύπαρξη των νανοσωματιδίων[25]

## **B.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

---

### **3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (FREE-SPACE DIFFRACTION GRATING SENSORS)**

#### **3.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ**

Τα υβριδικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από οργανικές και ανόργανες μήτρες στις οποίες εμβαπτίζονται μεταλλικά και ανόργανα νανοσωματίδια, παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερες ιδιότητες. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων της οργανικής ή ανόργανης μήτρας, με εκείνες των νανοσωματιδίων, οδηγεί στην σύνθεση προηγμένων υβριδικών υλικών τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα και προσαρμόσιμες οπτικές ιδιότητες[28]. Κατά συνέπεια, τέτοιου είδους υβριδικά υλικά βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, όπως σε διατάξεις φωτονικών αισθητήρων, όπου αποτελούν τα ενεργά υλικά για την ανίχνευση διαφόρων αερίων[9]. Για την επιλογή των κατάλληλων υλικών λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις τους με τους αναλύτες, οι αλληλεπιδράσεις τους με το υπόστρωμα, το φάσμα απορρόφησή τους αλλά και το πάχος του υλικού που θα διαμορφωθεί ή θα εναποτεθεί. Στόχος είναι να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά υλικά, υλικά που εμφανίζουν μια οπτική γραμμική απόκριση χωρίς να είναι απαγορευτική βέβαια η χρήση των υλικών που έχουν μη-γραμμική συμπεριφορά, αρκεί να μπορεί να καθοριστεί(βαθμονομηθεί) πλήρως το εύρος της. Στα πλαίσια της εργασίας αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν νανოსύνθετα υλικά τα οποία περιγράφονται παρακάτω, στα οποία τα ανόργανα και οργανικά συστατικά τους δεν συμμετέχουν μέσω χημικού δεσμού στο σύστημα αλλά είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν μόνο μέσω ασθενών δυνάμεων όπως δυνάμεις Van Der Waals και δεσμούς υδρογόνου.

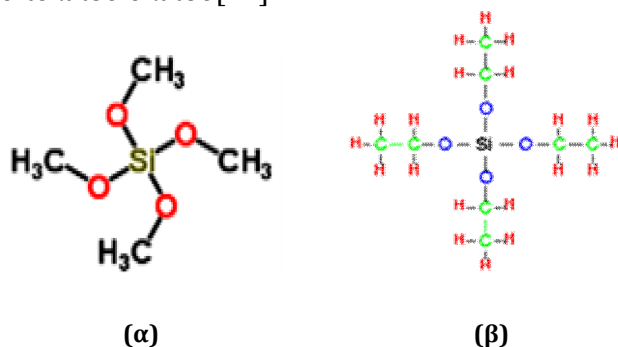
Υπάρχουν πολλές παραμέτροι που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την επιλογή του κατάλληλου ενεργού υλικού. Οι αλληλεπιδράσεις των ενεργών υλικών με το υπόστρωμα είναι μία από αυτές. Όταν για παράδειγμα το συμπολυμερές είναι επιστρωμένο πάνω σε κάποιο υπόστρωμα διαταράσσεται μερικώς η αρχική δομή των μακρομορίων του και η πυκνότητά του λόγω της αλληλεπίδρασης του με το υπόστρωμα. Ως συνέπεια αυτών, μεταβάλλεται η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και αλλάζουν οι θερμοδυναμικές και φυσικές ιδιότητες

που το χαρακτηρίζουν, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ο συντελεστής θερμικής διαστολής και άλλες μηχανικές ιδιότητες[16]. Επιπλέον αν το συμπολυμερές έχει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα (π.χ είναι και οι δύο πολικές ενώσεις), τότε αναμένεται το υπόστρωμα να συγκρατεί τις πολυμερικές αλυσίδες σχεδόν «κολλημένες» σε αυτό. Επομένως η κινητικότητα των αλυσίδων κοντά στην διεπιφάνεια πολυμερούς – υποστρώματος μειώνεται σημαντικά. Επιπλέον η επιλογή θα πρέπει να σχετίζεται και με την επιλεκτικότητα του ευαίσθητου στρώματος η οποία συνδέεται με την αντιστρεψιμότητα της μεταβολής. Όσο πιο επιλεκτικό είναι ένα στρώμα τόσο πιο πιθανό είναι η αλληλεπίδρασή του με τον αναλύτη να είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία[24]. Για αυτό στα πολυμερή, αν και δεν είναι ιδιαίτερα επιλεκτικά υλικά, μπορεί να γίνει εύκολα η εκρόφηση του αναλύτη.

## 3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

### 3.2.1 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΟΥΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία ,έγινε αναμειγνύοντας τα υβριδικά άλατα χλωριούχου νικελίου( $NiCl_2$ ) και χλωριούχου χαλκού( $CuCl_2$ ) στα πρόδρομα διαλύματα τετρααιθοξυσιλάνιο(tetraethylorthosilicate-TEOS) και τετραμεθοξυσιλάνιο (tetramethoxyorthosilicate-TMOS) στα οποία προστέθηκε απιονισμένο νερό 0.1 M HCl και ισοπροπανόλη. Οι μήτρες TMOS, TEOS υδρολύθηκαν και πολυμερίστηκαν με τη μέθοδο sol-gel (μέθοδος λύματος-πηκτής), μία χημική μέθοδος που βασίζεται στην δημιουργία ενός τρισδιάστατου πλέγματος, μέσα στο οποίο μπορούν να εγκλωβιστούν τα ανόργανα νανοσωματίδια και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για τον έλεγχο της κατανομής τους αλλά και της μορφολογίας του τελικού υλικού[22].



**Εικόνα 3.1 :** Χημικοί τύποι των πρόδρομων διαλυμάτων (α) τετραμεθοξυσιλάνιο(TMOS) και (β) τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS)



Η χρησιμοποίηση των παραπάνω μητρών έγκειται στο γεγονός ότι τα άλατα  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  μπορούν να ενσωματωθούν σε αυτές ως προσμίξεις, στο ότι είναι ιδιαίτερα διαλυτά στις αλκοόλες με αποτέλεσμα να διασπείρονται ικανοποιητικά σε αυτές, αλλά και στο γεγονός ότι τελικά επηρεάζουν την πυκνότητα, το ιξώδες και το πορώδες του υλικού, καθώς και την ικανότητα προσρόφησής του σε επιφάνειες όπως το γυαλί. Επιπλέον τα υβριδικά άλατα χλωριούχου νικελίου( $\text{NiCl}_2$ ) και χλωριούχου χαλκού( $\text{CuCl}_2$ ) έχουν την τάση να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η μη γραμμική τους απόκριση. Συνεπώς οι διαφοροποιήσεις των ιδιοτήτων των τελικών ευαίσθητων υλικών προέρχονται από τη φύση των αλάτων, τη σύνθεση των πρόδρομων ενώσεων αλλά και από τον τρόπο παρασκευής τους.

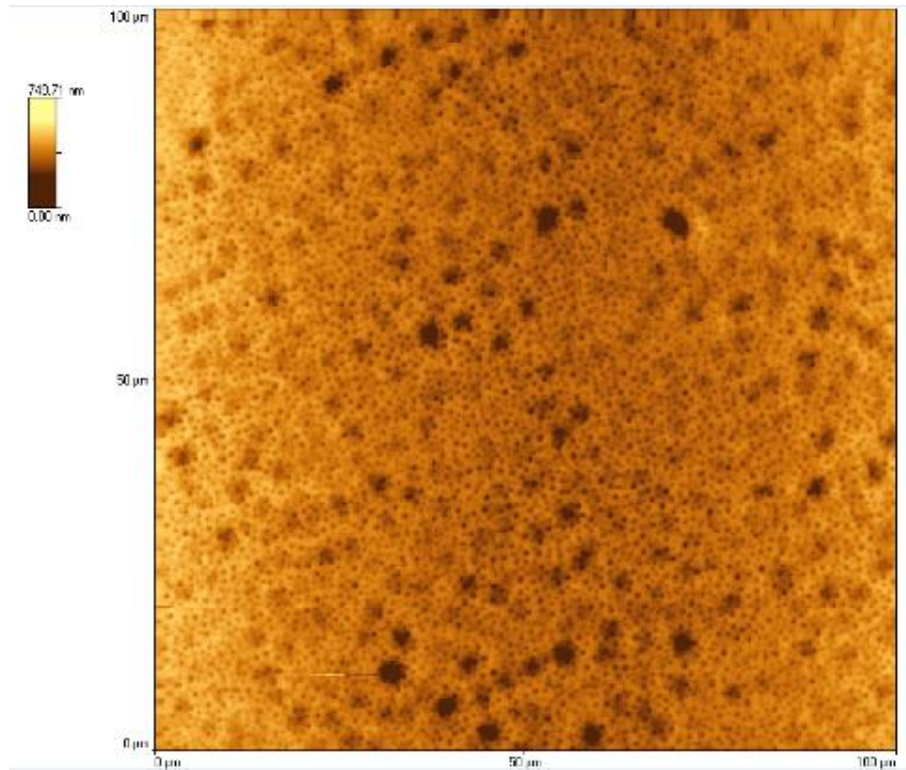
Ειδικότερα, τα διαλύματα που συντέθηκαν αφέθηκαν υπό ανάδευση για 24 ώρες ώστε να είναι πλήρης η διασπορά των αλάτων  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  στο πλέγμα και παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριούχου νικελίου και χλωριούχου χαλκού, συγκεκριμένα 5% κατά βάρος, 10% κατά βάρος και 15% κατά βάρος. Η βέλτιστη αναλογία με βάση την αποκρισιμότητα του υλικού, μελετήθηκε σχηματίζοντας λεπτά υμένα με τις παραπάνω συγκεντρώσεις μέσω της τεχνικής της φυγοκέντρωσης (spin-coating) πάνω σε γυάλινα υποστρώματα, με αποτέλεσμα να εναποτεθούν ομοιόμορφα τα παραπάνω ενεργά υλικά. Τα υμένα που σχηματίστηκαν, μετρήθηκαν με την βοήθεια προφιλόμετρου (πάχος 500nm) και ελέγχθηκαν με οπτικές μεθόδους οι βέλτιστες συνθήκες ωρίμανσής τους αλλά και η αποκρισιμότητά τους, όπως θα δούμε παρακάτω, στη παρουσία των προς μέτρηση ουσιών. Στις παρακάτω εικόνες AFM φαίνεται η μορφολογία κάποιων ενεργών υλικών εναποθετημένων πάνω σε υποστρώματα γυαλιού.



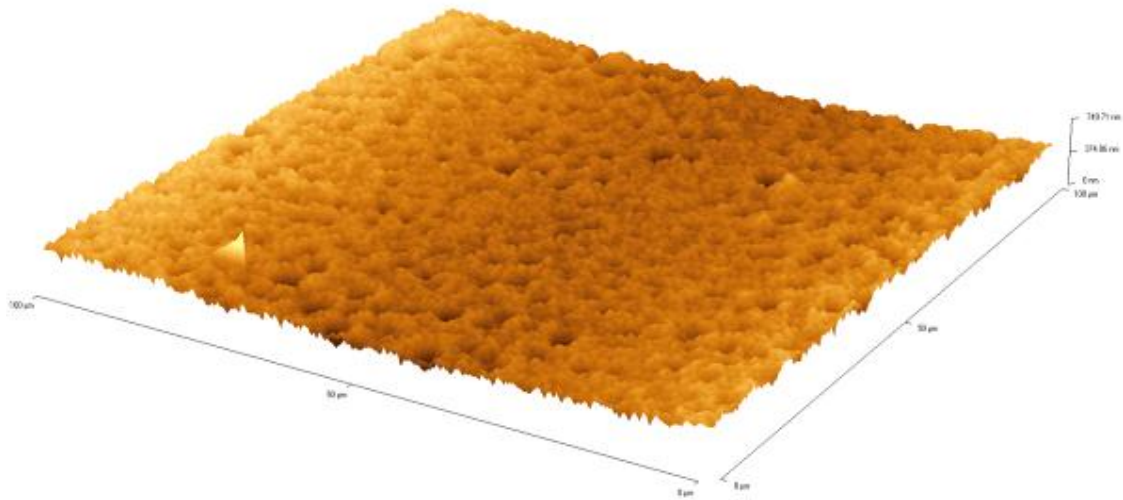
(α)

(β)

**Εικόνα 3.2 :** Τα sol-gel υλικά που συντέθηκαν : (α)  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και (β)  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$ ,

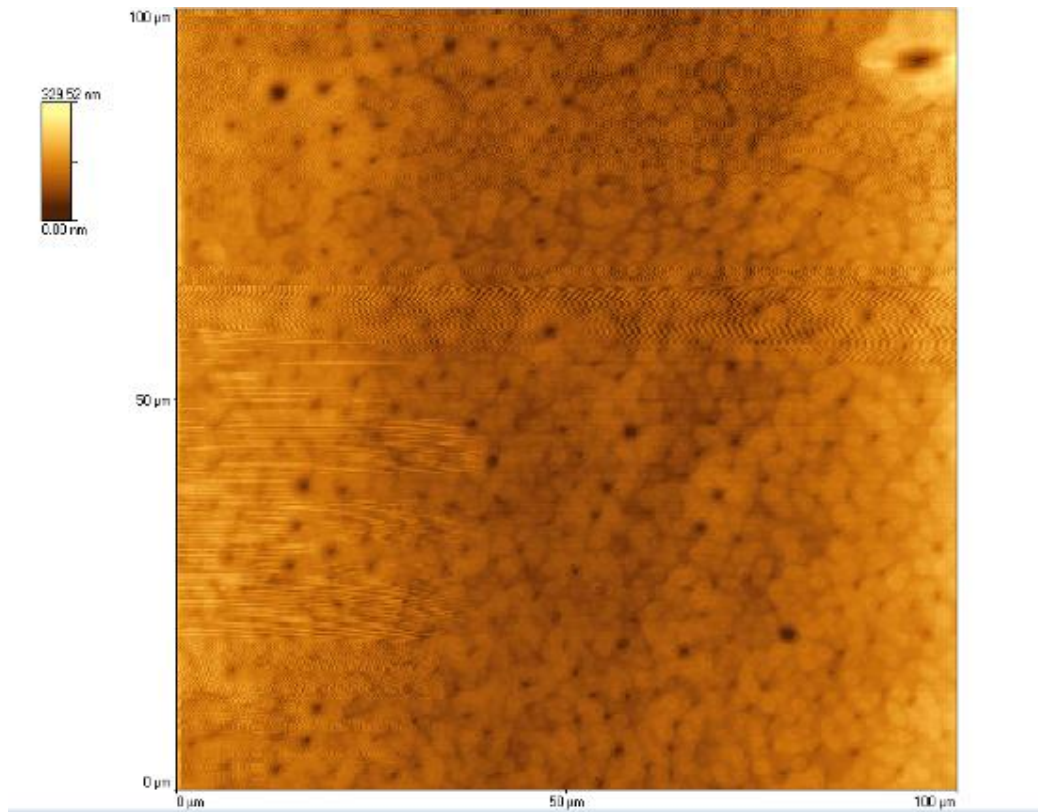


(α)

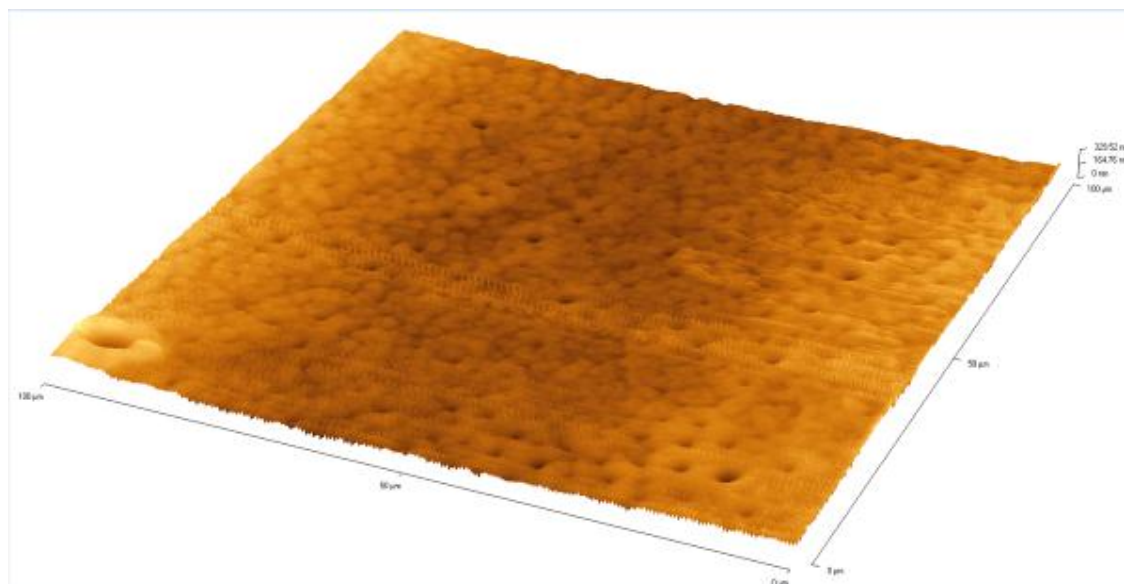


(β)

**Εικόνα 3.3 :** Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) όπου φαίνεται η πορώδης μορφολογία του υλικού  $NiCl_2/TMOS$  εναποθετημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Στην εικόνα (α) απεικονίζεται μια περιοχή  $100 \times 100 \mu m$  ενώ στην εικόνα (β) η ίδια περιοχή σε 3D απεικόνιση



(α)



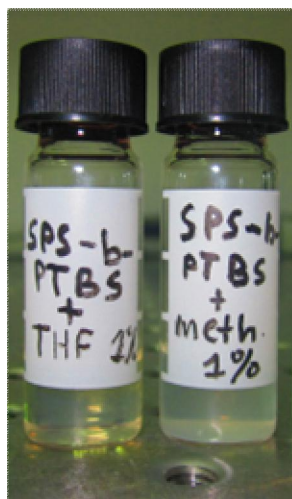
(β)

**Εικόνα 3.4 :** Εικόνα από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) όπου φαίνεται η μορφολογία του υλικού  $\text{CuCl}_2/\text{TMO}$  σε αποτεθειμένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Στην εικόνα (α) απεικονίζεται μια περιοχή  $100 \times 100 \mu\text{m}$  ενώ στην εικόνα (β) η ίδια περιοχή σε 3D απεικόνιση.

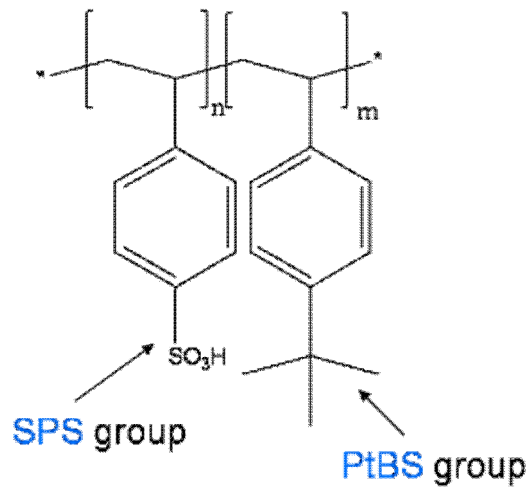
### 3.2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ POLYSTYRENE SULFONATE-B-TERT-BUTYLSTYRENE (SPS-B-PtBS)

Στα πλαίσια των ερευνητικών δραστηριοτήτων του ΙΘΦΧ/ΕΙΕ αναπτύσσονται ειδικά συμπολυμερικά υλικά (block co-polymers) με σκοπό εν μέρει την ανάπτυξη εξειδικευμένων οπτικών αισθητήρων. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετάται η χρήση του συμπολυμερικού υλικού Sulfonate-b-Tert-Butylstyrene ως ευαίσθητο υλικό ανίχνευσης σε διαφορετικές φωτονικές πλατφόρμες υλοποίησης. Το υλικό αυτό έχει προγενέστερα αναλυθεί ως προς τη χρήση του ως αισθητήρα αμμωνίας και αρωματικών υδρογονανθράκων [16].

Το συμπολυμερικό υλικό Polystyrene Sulfonate-b-Tert-Butylstyrene (SPS-b-PtBS) ανήκει στην κατηγορία των αδρομερών συμπολυμερών (block co-polymer), συνεπώς αποτελείται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα (τμήματα που αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων) δύο συστάδων, που συνδέονται κατά μήκος της αλυσίδας. Το SPS-b-PtBS περιέχει στο μόριο του δύο διαφορετικές ομάδες οι οποίες έχουν συνδεθεί χημικά μέσω κατάλληλης χημικής διεργασίας. Η μία συστάδα είναι το Σουλφονικό Στυρένιο (SPS), η οποία είναι υδρόφιλη και ευαίσθητη σε πολικές ομάδες ενώ η άλλη το Βουτυλοστυρόλιο (PtBS) η οποία είναι υδρόφοβη και ευαίσθητη σε κυκλικές αρωματικές μη πολικές ενώσεις. Η διάλυση του συμπολυμερούς έγινε σε διαλύτη μεθανόλη και σε διαλύτη τετραυδροφουρανίου (THF) σε αναλογία 1%.

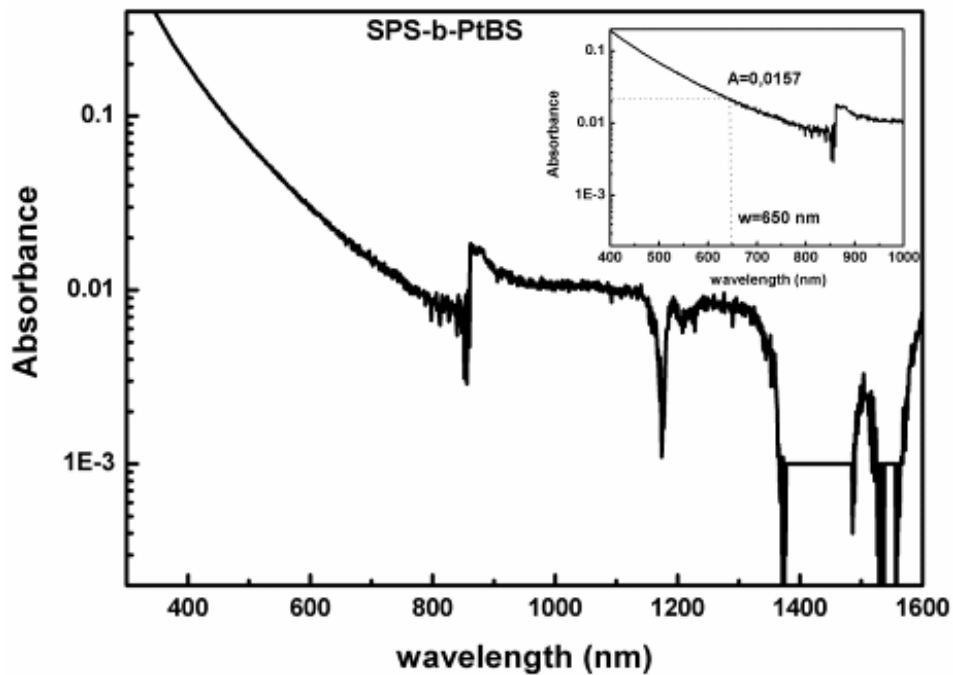


**Εικόνα 3.5 :** Το συμπολυμερές SPS-b-PtBS σε διαλύτη μεθανόλη και σε διαλύτη τετραυδροφουρανίου (THF) σε συγκέντρωση 1%



Εικόνα 3.6 : Η χημική σύσταση του συμπολυμερούς SPS-b-PtBS

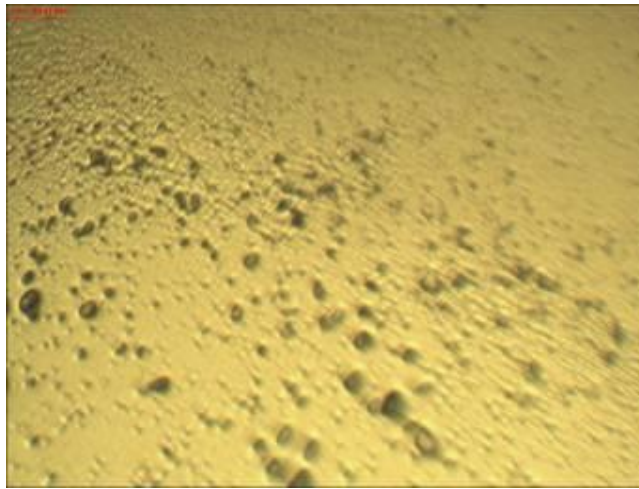
Στο παρακάτω διάγραμμα βλέπουμε το φάσμα απορρόφησης του υλικού όπου παρατηρείτε η αυξημένη απορρόφηση του στη περιοχή του ορατού φάσματος.



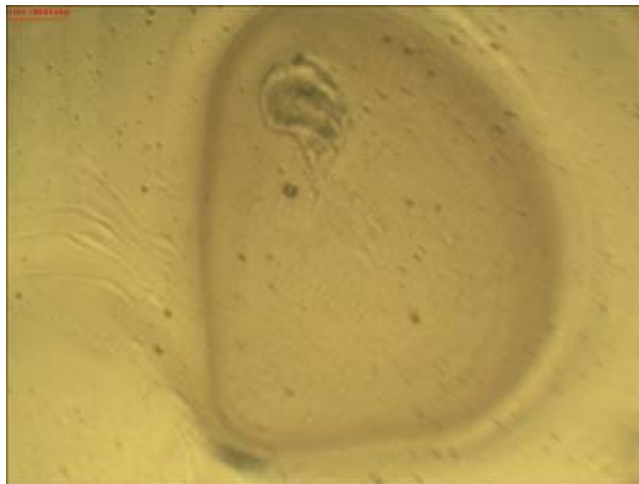
Εικόνα 3.7 : Το φάσμα απορρόφησης του συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS

Η χρησιμοποίηση κατ' αρχήν πολυμερικού υλικού ως ευαίσθητο υλικό έγκειται στο γεγονός ότι γενικότερα τα πολυμερή, παρ'όλο που αλληλεπιδρούν ασθενώς

με αναλύτες συνήθως δεν είναι ιδιαίτερα επιλεκτικά σε αυτούς, κάτι το οποίο δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης παραπάνω από μίας ουσίας[27]. Επιπλέον, η δυνατότητα διαμόρφωσης της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων για παράδειγμα με την εναπόθεση διαφορετικού πάχους λεπτών υμενίων, δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της δυναμικής των μοριακών αλυσίδων. Οι τυχόν μεταβολές της κινητικότητας των αλυσίδων στα λεπτά φιλμ σχετίζονται άμεσα με τα φαινόμενα ρόφησης και διάχυσης, επομένως και της απόκρισης του πολυμερούς σε συγκεκριμένους αναλύτες. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις για να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων, εγκλωβίζονται νανοσωματίδια σε τέτοιου είδους συμπολυμερή ή ακόμα και σε υλικά που παρουσιάζουν εκτεταμένο πορώδες(μελλοντική προσπάθεια) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υλικών με διαφορετικές οπτικές ιδιότητες.



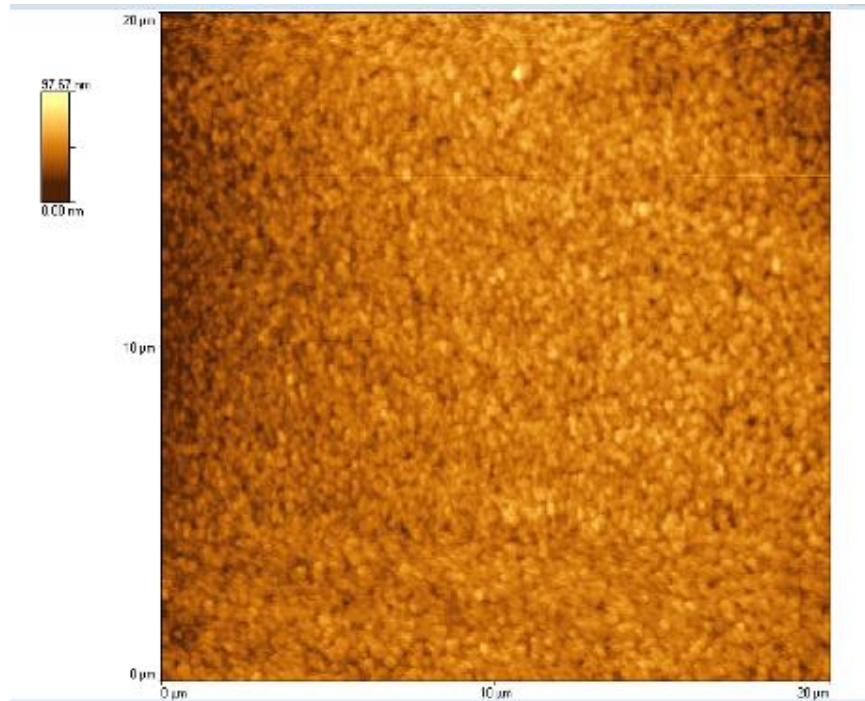
(α)



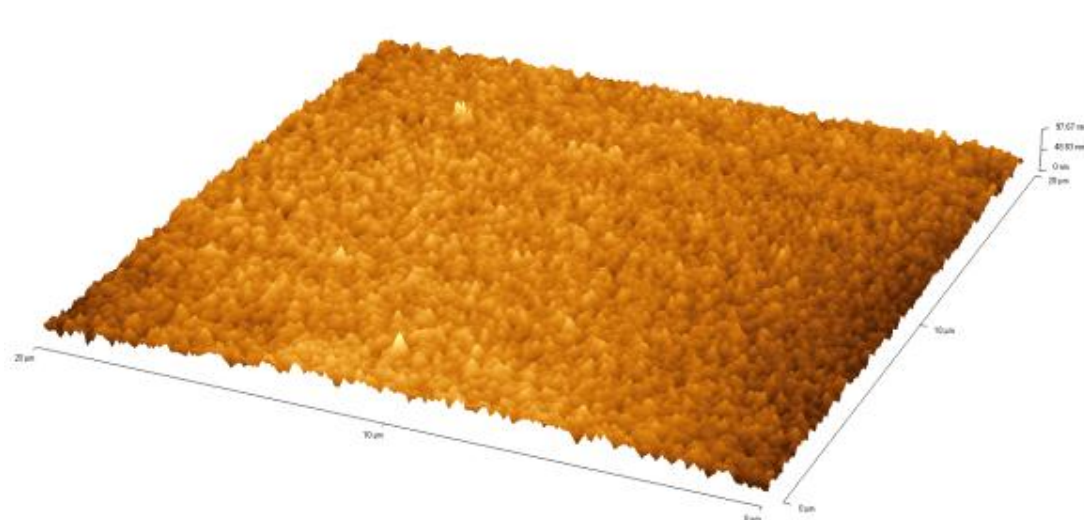
(β)

**Εικόνα 3.8 :** Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS (α)σε διαλύτη μεθανόλη και (β)σε διαλύτη THF πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα.

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρούμαι ότι το συγκεκριμένο συμπολυμερικό υλικό δεν διαλύεται επαρκώς σε διαλύτη μεθανόλη ενώ διαλύεται καλύτερα χρησιμοποιώντας διαλύτη τετραυδροφουρανίου (THF). Παρακάτω φαίνεται η μορφολογία ενός λεπτού υμενίου από το υλικό SPS-b-PtBS, το οποίο εναποτέθηκε πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού.



(α)



(β)

**Εικόνα 3.9 :** Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) όπου φαίνεται η μορφολογία του υλικού SPS-b-PtBS/ THF εναποθετημένο πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Στην εικόνα (α) απεικονίζεται μια περιοχή 20x20 μm ενώ στην εικόνα (β) η ίδια περιοχή σε 3D απεικόνιση

### 3.3 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

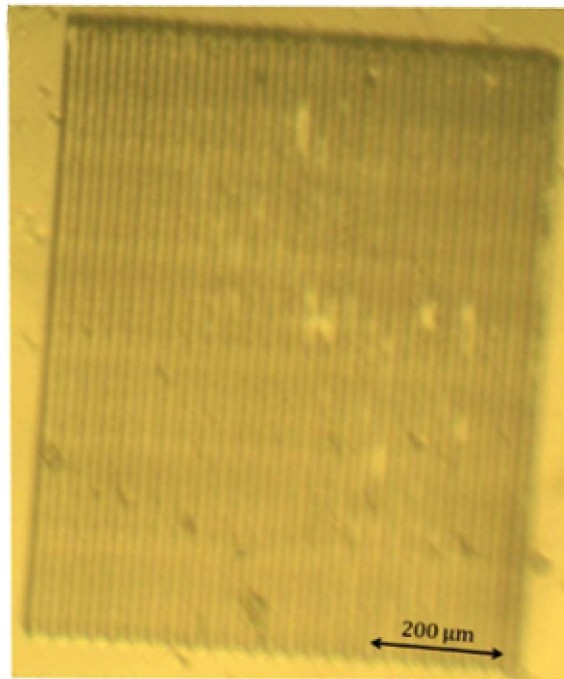
#### 3.3.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ (MASTERS) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ARF EXCIMER LASER ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UV(193NM)

Η κατασκευή των προτύπων(masters) έγινε πάνω σε υποστρώματα γυαλιού χρησιμοποιώντας το ArF excimer laser διεγερμένου διμερούς το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία UV στα 193nm με διάρκεια παλμού 5ns, μέγιστη ενέργεια εξόδου 7mJ και επαναληπτικότητα έως 100pps.

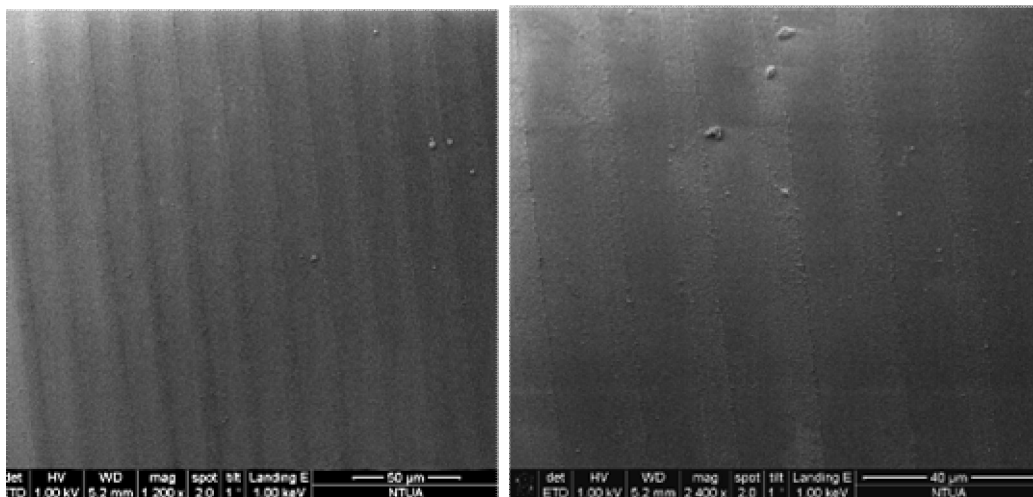
Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου Laser είναι η εξής : Το ενεργό υλικό του ArF excimer laser αποτελείται από ένα αδρανές αέριο (He) και μίγμα αερίων Ar-F (σε μικρές συγκεντρώσεις) το οποίο είναι διεγερμένο σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Συνεπώς, τα διεγερμένα μέσω της ηλεκτρικής εκκένωσης ηλεκτρόνια, έχουν μεγάλες κινητικές ενέργειες, που τις μεταφέρουν μέσω κρούσεων στα μόρια του φθορίου (τα οποία διασπώνται) και στα μόρια του αργού(τα οποία διεγείρονται σε στάθμη με μεγαλύτερη ενέργεια). Το διεγερμένο αργό συμπεριφέρεται σαν αλκάλιο και ενώνεται εύκολα με το αλογόνο (F) (το διεγερμένο e<sup>-</sup> μεταφέρεται από το Ar στο F και δημιουργείται ιοντικός δεσμός μεταξύ Ar – F). Έτσι δημιουργούνται τα αποκαλούμενα διεγερμένα διμερή τα οποία έχουν χρόνο ζωής ίσο με το χρόνο παραμονής τους στη διεγερμένη κατάσταση (μερικά ns). Δέσμη laser παράγεται κατά τη μετάπτωση από την υψηλότερη στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Στα γυάλινα υποστρώματα πριν την εγχάραξη εναποτέθηκαν λεπτά υμένια πολυστυρενίου πάχους 200nm. Η δέσμη laser που παράγεται προσπίπτει στο προς επεξεργασία υπόστρωμα, το οποίο είναι τοποθετημένο σε κινηματική βάση τριών αξόνων. Οι δύο άξονες(x,y) κινούμενοι με ακρίβεια 80nm μέσω πιεζοηλεκτρικού συστήματος κατευθύνουν τη δέσμη laser προκειμένου να προκύψει με ακρίβεια το σχήμα της δομής ενώ ο τρίτος άξονας (z) ,ο οποίος είναι υπεύθυνος για την εύρεση της εστιακής απόστασης, είναι συνδεδεμένος με μικρόμετρο. Δημιουργήθηκαν διάφορα πρότυπα σε διαφορετικές γεωμετρικές διαστάσεις. Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Φωτονικής (Υπεύθυνος Καθ. Ν. Βάϊνος) του τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών με την βοήθεια του διδακτορικού φοιτητή Μ.Βασιλειάδη. Παρακάτω φαίνονται κάποια από τα πρότυπα που κατασκευάστηκαν.





**Εικόνα 3.10 :** Απεικόνιση προτύπου(master) διαστάσεων 750μm X 1mm από οπτικό μικροσκόπιο

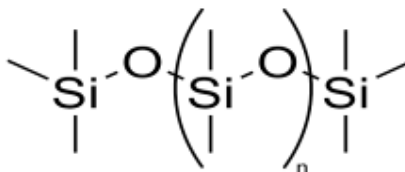
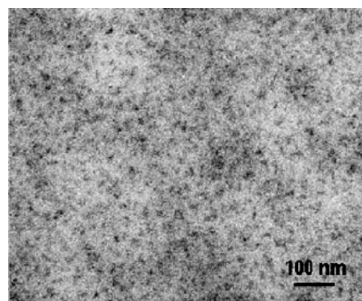


**Εικόνα 3.11 :** Απεικόνιση προτύπου(master) διαστάσεων 2mm X 2mm από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

### 3.3.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

Η πολυδιμεθιλοσιλοξάνη (PDMS) ή άλλα σιλικονούχα πολυμερή είναι το κύριο πολυμερές που χρησιμοποιείται στο κομμάτι της κατασκευής των μικροδομών, με την τεχνική της soft lithography. Εναλλακτικά ελαστομερή που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι πολυουρεθάνες, πολυιμίδια και ρητίνες. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται ελαστομερή είναι επειδή μπορούμε να κάνουμε σύμμορφη επαφή με τις επιφάνειες σε σχετικά μεγάλες περιοχές και επειδή μπορούν να απελευθερωθούν εύκολα από άκαμπτα πρότυπα (master) ή από περίπλοκες τρισδιάστατες δομές.

Συγκεκριμένα το PDMS έχει ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων που είναι αποτέλεσμα της παρουσίας της ανόργανης πυριτιούχας κύριας αλυσίδας και των οργανικών μεθυλικών ομάδων που επισυνάπτονται στη σιλικόνη[21]. Οι ιδιότητες του PDMS που εκμεταλλευόμαστε έχουν να κάνουν με ότι έχει πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε στερεό ελαστομερές μέσω δημιουργίας σταυροειδών δεσμών, είναι διαπερατό στα αέρια, κάτι το οποίο χρησιμεύει στη διαδικασία κατασκευής των δομών όπου η διαπερατότητα του PDMS στις φυσαλίδες αέρα είναι αναγκαία για την πιστή αντιγραφή του προτύπου αλλά και για την εξάτμιση του διαλύτη του ευαίσθητου υλικού, είναι ένα ισοτροπικό και ομογενές υλικό άρα σφραγίδες και καλούπια κατασκευασμένα από αυτό το υλικό μπορούν να παραμορφωθούν εύκολα με μηχανικό τρόπο, οι διεπιφανειακές ιδιότητές του μπορούν εύκολα να αλλάξουν είτε με τροποποίηση των προπολυμερών είτε με έκθεση της επιφάνειας σε πλάσμα ώστε να δώσει κατάλληλες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις με διαφορετικά υλικά, έχει θερμική σταθερότητα (έως 186°C) ,δεν φουσκώνει με την υγρασία, έχει χαμηλή επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια άρα μπορεί να προσκολληθεί και να αποκολληθεί από επιφάνειες με αντιστρεπτό τρόπο και τέλος έχει διάρκεια όταν χρησιμοποιείται σαν σφραγίδα καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάνω από 50 φορές σε μία περίοδο μερικών μηνών χωρίς να παρατηρήσουμε υποβάθμιση στην απόδοση[7,21].



**Εικόνα 3.12 :** Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου φαίνεται η πολύ καλή κατανομή των νανοσωματιδίων πυριτίας στη πολυμερική μήτρα του PDMS [7]

Παρόλα αυτά το PDMS παρουσιάζει έναν αριθμό από τεχνικά προβλήματα για τη soft lithography τα οποία περιγράφονται παρακάτω :

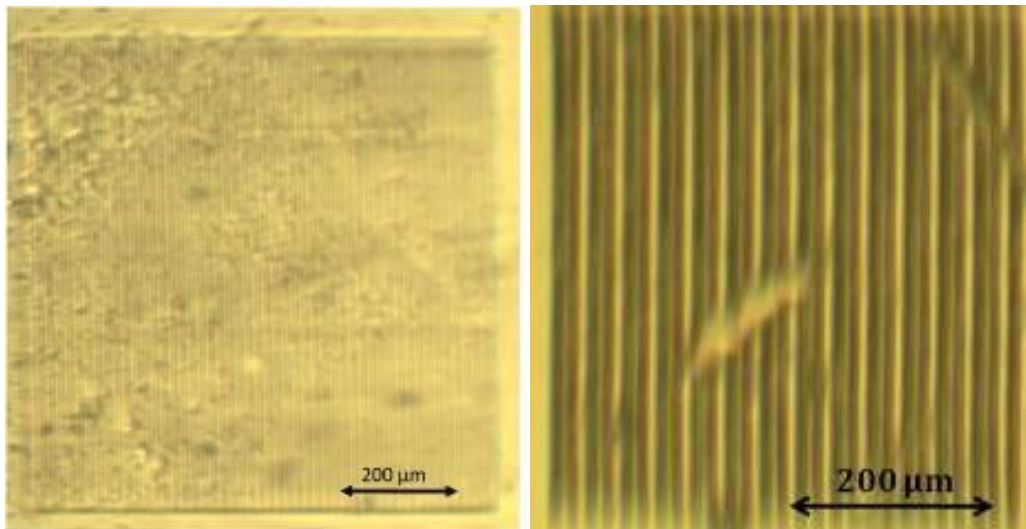
**1)** Το PDMS συρρικνώνεται μέχρι και 1% κατά τη θέρμανσή του και εφόσον έχει θερμανθεί μπορεί εύκολα να διογκωθεί από έναν αριθμό μη πολικών οργανικών διαλυτών όπως το τολουένιο και το εξάνιο.

**2)** Η ελαστικότητα και η θερμική επέκταση του PDMS καθιστά δύσκολο να έχουμε υψηλή ακρίβεια στην καταγραφή δομών κατά μήκος μιας μεγάλης επιφάνειας ή και στη δημιουργία πολυστρωματικών δομών.

**3)** Η δομή ελαστομερούς περιορίζει το aspect ratio (ο λόγος ύψους – απόστασης των δομών) στο PDMS. Όταν το aspect ratio ( $h/l$ ) είναι πολύ υψηλό ή πολύ χαμηλό, ο ελαστομερικός χαρακτήρας του PDMS θα προκαλέσει στις μικροδομές του PDMS παραμορφώσεις ή στρεβλώσεις και γενικά ατέλειες στο σχέδιο[21].

Η απόκριση των μελετούμενων συστημάτων όπως θα δούμε και παρακάτω οφείλεται στη μεταβολή της μορφολογίας του φράγματος περίθλασης σε συνδυασμό με τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης λόγω μεταβολής της πυκνότητάς του κατά την προσρόφηση των μορίων του αερίου. Οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζονται από την μεταβολή της μορφολογίας της δομής αλλά και της μοριακής σύνθεσης, διαφοροποιήσεις που μεταβάλλουν με τη σειρά τους την απόδοση περίθλασης στους διάφορους όρους. Συνεπώς η απόδοση για κάθε ένα όρο εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του άλατος στη μήτρα των πρόδρομων υλικών όσο και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής. Έτσι είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διαφορετική απόκριση για διαφορετικές γεωμετρικές φραγμάτων και παχών επίστρωσης των δομών με την ίδια σύσταση και αναλογία άλατος. Άρα η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων φραγμάτων περίθλασης διαφορετικών γεωμετριών είναι αναγκαία για τον σχεδιασμό, χαρακτηρισμό και βελτιστοποίηση των τελικών αισθητήρων.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται φράγματα περίθλασης διαφορετικών διαστάσεων διαμορφωμένα πάνω στο ελαστομερικό υλικό (PDMS). Ακολούθως, πανομοιότυπα φράγματα περίθλασης δημιουργήθηκαν πάνω σε γυάλινα υποστρώματα με τη διαφορά ότι μεταξύ των γραμμών εναποτέθηκαν τα προαναφερθέντα ενεργά υλικά (παρ.3.2.1, 3.2.2). Τα παρακάτω φράγματα περίθλασης λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας τους θα οδηγήσουν σε διαφορετικές οπτικές ιδιότητες, τις οποίες θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε στην παρακάτω ανάλυση.



**Εικόνα 3.13 :** Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου **(α)** φράγματος περίθλασης διαστάσεων 770 μm x 770 μm και **(β)** φράγματος περίθλασης διαστάσεων 470 μm x 470 μm πάνω σε σφραγίδα (PDMS)

### 3.3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Στο φαινόμενο της περίθλασης, έχουμε απόκλιση της φωτεινής δέσμης laser από την ευθύγραμμη διάδοση όταν συναντήσει ένα άνοιγμα ή κάποιο εμπόδιο. Η αλλαγή της πορείας της δέσμης συνοδεύεται από χωρική ανακατανομή της έντασης της δέσμης με την εμφάνιση μεγίστων και ελαχίστων έντασης σε διάφορες διευθύνσεις του χώρου ως προς την αρχική διεύθυνση της δέσμης και της θέσης του εμποδίου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν το εμπόδιο έχει διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους προς το μήκος κύματος των διαδιδόμενων κυμάτων. Έτσι, για να παρατηρήσουμε περίθλαση του φωτός πρέπει να έχουμε πολύ μικρά εμπόδια, άρα κατά αντιστοιχία μικρή τιμή της σταθεράς  $d$  του φράγματος περίθλασης.

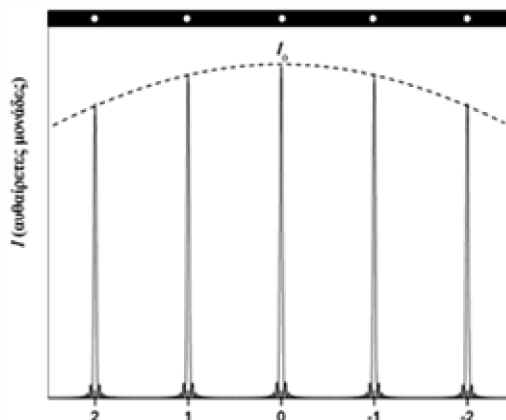
Στην περίθλαση Fresnel η φωτεινή πηγή και το σημείο παρατήρησης των κυμάτων είναι πολύ κοντά στο άνοιγμα περίθλασης έτσι ώστε το προσπίπτον και το περιθλώμενο κύμα θεωρούνται ως σφαιρικά με κέντρα εκπομπής αντίστοιχα τη φωτεινή πηγή και το σημείο παρατήρησης. Στην περίθλαση Fraunhofer η οποία είναι και η περίπτωση που εξετάζεται η φωτεινή πηγή και το σημείο παρατήρησης βρίσκονται τόσο μακριά από το άνοιγμα περίθλασης, έτσι ώστε το προσπίπτον και το περιθλώμενο κύμα να μπορούν να θεωρηθούν ως επίπεδα κύματα. Το φράγμα περίθλασης μπορεί να προκαλέσει περιοδικές μεταβολές στη φάση ή στο πλάτος του διαδιδόμενου κύματος. Στην συγκεκριμένη εργασία μελετούνται φράγματα διελεύσεως, δηλαδή δομές από φράγματα περίθλασης διαπερατά από την ορατή ακτινοβολία. Συνεπώς όταν η δέσμη laser προσπέσει στο φράγμα περίθλασης, κατά μήκος μίας επίπεδης

επιφάνειας παράλληλης στον άξονα του φράγματος και σε σταθερή απόσταση από αυτό δημιουργείται μία εικόνα περίθλασης (diffraction pattern) που προκύπτει από την ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή των διαδιδόμενων κυμάτων.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική δέσμη laser He-Ne (~633nm). Τα φράγματα περίθλασης αποτελούνται από  $N$  όμοιες παράλληλες ορθογώνιες σχισμές (κάθετες δομές) πλάτους  $a$  ισαπέχουσες μεταξύ τους κατά σταθερή απόσταση  $d$  (σταθερά φράγματος). Συνεπώς η έκφραση της έντασης σε ένα σημείο  $P$  συνδυάζει έναν όρο περίθλασης για κάθε σχισμή-πηγή πλάτους  $a$  και ένα όρο συμβολής από  $N$  πηγές-σχισμές που απέχουν διαδοχικά απόσταση  $d$  και δίνεται από την σχέση :

$$I = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2(N \cdot d \cdot \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(d \cdot \sin \theta / \lambda)} \quad [4]$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση η οποία αντιστοιχεί στο κεντρικό μέγιστο για  $\theta = 0$ . Η παραπάνω σχέση δίνει την γωνιακή κατανομή της έντασης της κατά Fraunhofer περιθλώμενης ακτινοβολίας. Ο πρώτος όρος ονομάζεται παράγοντας περίθλασης και ο δεύτερος παράγοντας συμβολής. Τα ελάχιστα και μέγιστα περίθλασης καθορίζονται από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως και για περίθλαση από απλή σχισμή δεδομένου ότι ο παράγων περίθλασης δεν εξαρτάται από το  $N$  αλλά μόνο από τις παραμέτρους  $a$  και  $\lambda$ . Αντιθέτως, οι συνθήκες για τα μέγιστα και τα ελάχιστα συμβολής εξαρτώνται από τον αριθμό των  $N$  σχισμών. Για το φράγμα περίθλασης ( $N \rightarrow \infty$ ) μπορούμε με πολύ καλή προσέγγιση να θεωρήσουμε ότι τα δευτερεύοντα μέγιστα εκλείπουν (Εικόνα 3.12) και ότι έχουμε μόνο κύρια μέγιστα συμβολής των οποίων οι θέσεις προσδιορίζονται από την συνθήκη  $d \sin \theta = m \lambda$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$



**Εικόνα 3.14 :** Η κατανομή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας στους κροσσούς συμβολής σε μία εικόνα περίθλασης (diffraction pattern)

Ο σχηματισμός λοιπόν περίθλασης από το φράγμα καθορίζεται από τις γεωμετρικές παραμέτρους  $\alpha$ ,  $d$ ,  $N$  και το μήκος κύματος  $\lambda$  της πηγής laser. Στις παραπάνω εικόνες(Εικόνα 3.11) έγινε αποτύπωση στο PDMS δύο φραγμάτων περίθλασης διαφορετικών γεωμετρικών διαστάσεων. Τα φράγματα αυτά διαφέρουν ως προς τη σταθερά φράγματος  $d$ , ως προς το πλάτος  $\alpha$  αλλά και ως προς το πλήθος  $N$  των σχισμών. Συνεπώς η διερχόμενη δέσμη laser θα οδηγήσει σε διαφορετικό σχηματισμό περίθλασης. Κάνοντας μία διερεύνηση προκύπτει ότι, όταν  $\lambda > \alpha$  είναι αδύνατος ο σχηματισμός περίθλασης με εναλλασσόμενες φωτεινές και σκοτεινές περιοχές και η κατανομή της έντασης του φωτός μετά την σχισμή έχει ένα μόνο μέγιστο για  $\theta=0$  ενώ μειώνεται ομαλά καθώς το  $|\theta|$  αυξάνεται προς την τιμή  $\pi/2$ . Η ίδια συλλογιστική μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για δεδομένα  $\lambda$  και  $L$  το κεντρικό μέγιστο γίνεται οξύτερο καθώς το πλάτος τη σχισμής  $\alpha$  αυξάνεται ενώ τα ελάχιστα περίθλασης πλησιάζουν προς το κεντρικό μέγιστο.

### 3.3.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΚΗΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ(SOFT LITHOGRAPHY)

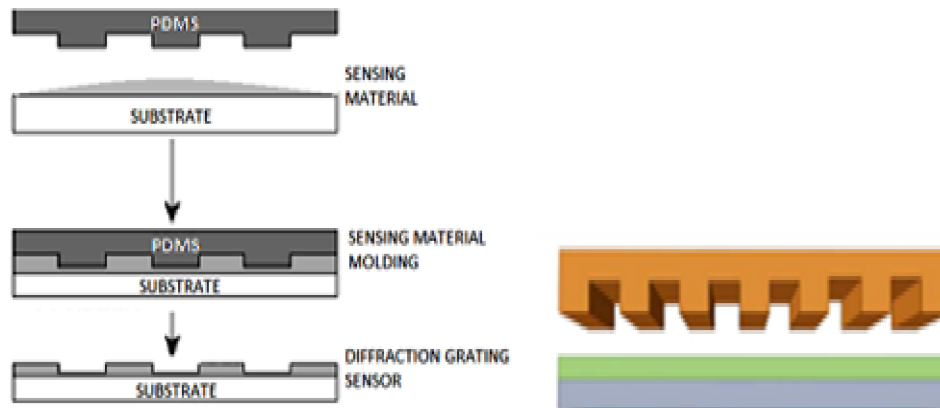
Η τεχνική της μαλακής λιθογραφίας (Soft Lithography) αποτελεί μια εναλλακτική τεχνική στην τεχνολογία κατασκευής μικρο και νάνο δομών και χρησιμοποιείται κυρίως για την δημιουργία δομών σε υλικά που δεν επιδέχονται φωτολιθογράφιση λόγω των ανεπιθύμητων χημικών μεταβολών που μπορεί να επιφέρει. Η soft lithography βασίζεται στη μεταφορά ενός σχεδίου χρησιμοποιώντας μία φόρμα η οποία παραμορφώνει ή διαμορφώνει το υλικό του υποστρώματος[8]. Η φόρμα αναπαράγει το αντίστροφο των κατασκευών του προτύπου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί έτσι ώστε να παραμορφώσει ή να διαμορφώσει το επόμενο υλικό.

Η διαδικασία ξεκινά με την κατασκευή του προτύπου, το οποίο συνήθως κατασκευάζεται από πυρίτιο αλλά και από άλλα υλικά όπως το γυαλί και διαμορφωμένα πολυμερή, έχοντας τοπικά χαρακτηριστικά όπως κοιλότητες και κορυφογραμμές[20]. Η φόρμα κατασκευάζεται ρίχνοντας έναν υγρό καταλύτη στο πρότυπο, ο οποίος συνήθως είναι ένα πολυμερικό μίγμα(π.χ PDMS). Η ρευστή κατάσταση του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της διεργασίας επιτρέπει (δεδομένης της εκάστοτε εκχυτότητας -castability) την πιστή αντιγραφή του καλουπιού. Στη συνέχεια, η φόρμα θερμαίνεται ώστε να πάρει στερεά μορφή και τέλος απομακρύνεται από το πρότυπο. Η softlithography περιλαμβάνει μία ευρεία ποικιλία τεχνικών. Παρακάτω, παρουσιάζονται δύο υποκατηγορίες της, η τεχνική της μικροαποτύπωσης υποβοηθούμενη από διαλύτη (Solvent Assisted MicroMolding - SAMIM) όπου η αναπαραγωγή προτύπου γίνεται με αποτύπωση (Embossing) και η τεχνική της μικροαποτύπωσης σε κανάλια (Micromolding In

Capillaries - MIMIC) όπου γίνεται αντιγραφή της πρότυπης μήτρας (Replica Molding)[20]. Οι δύο αυτές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή των φραγμάτων περίθλασης(diffraction gratings) και περιγράφονται παρακάτω.

#### A. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΜΕ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ(EMBOSSING) - SOLVENT ASSISTED MICRO MOLDING (SAMIM)

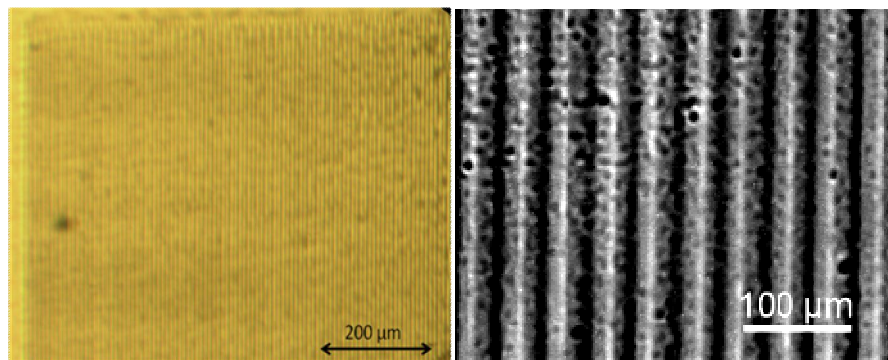
Η αποτύπωση σε ανάγλυφο είναι η διεργασία αποτύπωσης ενός σχεδίου σε μία αρχικά επίπεδη στερεή επιφάνεια εφαρμόζοντας πίεση σε μία φόρμα και μαλακώνοντας την επιφάνεια. Το πολυμερές διαμορφώνεται θερμικά με πίεση ή με τη βοήθεια διαλύτη. Η αποτύπωση σε ανάγλυφο μπορεί να χρησιμοποιήσει μία άκαμπτη ή μαλακή φόρμα. Συγκεκριμένα στην τεχνική SAMIM χρησιμοποιείτε σαν μαλακή φόρμα το PDMS και ένας κατάλληλος διαλύτης ώστε να γίνει αποτύπωση σε ένα πολυμερικό υμένιο. Ο διαλύτης μαλακώνει το πολυμερές χωρίς να αλλοιώσει τη μήτρα του, ώστε να μπορεί να παραμορφωθεί από τη μαλακή φόρμα και εξατμίζεται διαμέσου της φόρμας. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, η φόρμα απομακρύνεται αφήνοντας πίσω το αποτυπώματά της. Ένα ευρύ φάσμα υλικών μπορεί να διαμορφωθεί με την παραπάνω τεχνική η οποία παρουσιάζεται σχηματικά στις παρακάτωεικόνες(εικόνα 3.13).



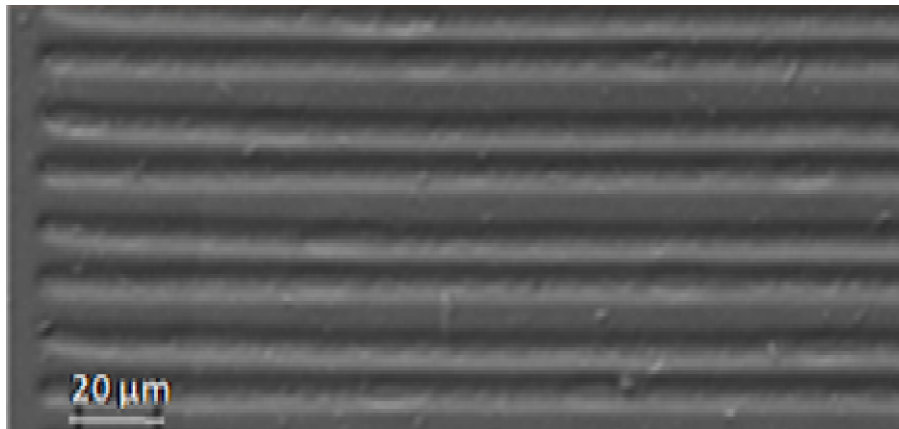
Εικόνα 3.15 : Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής Micromolding In Capillaries (MIMIC)

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία δημιουργήθηκαν φράγματα περίθλασης χρησιμοποιώντας ως ευαίσθητα υλικά τα προαναφερθέντα νανοσύνθετα υβριδικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από ανόργανες μήτρες και ανόργανα νανοσωματίδια ( $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$ ) αλλά και το συμπολυμερές SPS-b-PtBS σε κατάλληλους διαλύτες (μεθανόλη, τετραυδροφουράνιο). Στο κομμάτι της τοποθέτησης των σφραγίδων (PDMS)

πάνω στα γυάλινα υποστρώματα επιχειρήθηκε η απευθείας διαμόρφωση των υλικών αυτών, χωρίς να γίνει η επίστρωσή τους σε όλη την επιφάνεια των υποστρωμάτων αλλά εναποθέτοντας μόνο μια σταγόνα ευαίσθητου υλικού από αυτά. Με αυτόν τον τρόπο μειώθηκε ο χρόνος αλλά και το κόστος κατασκευής ,αφού σε αντίθετη περίπτωση έπρεπε η επίστρωση να γίνει με φυγοκέντριση(spin-coating). Οι δομές που δημιουργήθηκαν φαίνονται στις παρακάτω εικόνες όπου παρατηρούμαι την ύπαρξη των νανοσωματιδίων  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  ανάμεσα από τις σχισμές του φράγματος περίθλασης γεγονός το οποίο αυξάνει τα κέντρα σκέδασης της ακτινοβολίας και την αλληλεπίδραση του ενεργού υλικού με τον αναλύτη με αποτέλεσμα τη μείωση της διερχόμενης ενέργειας.

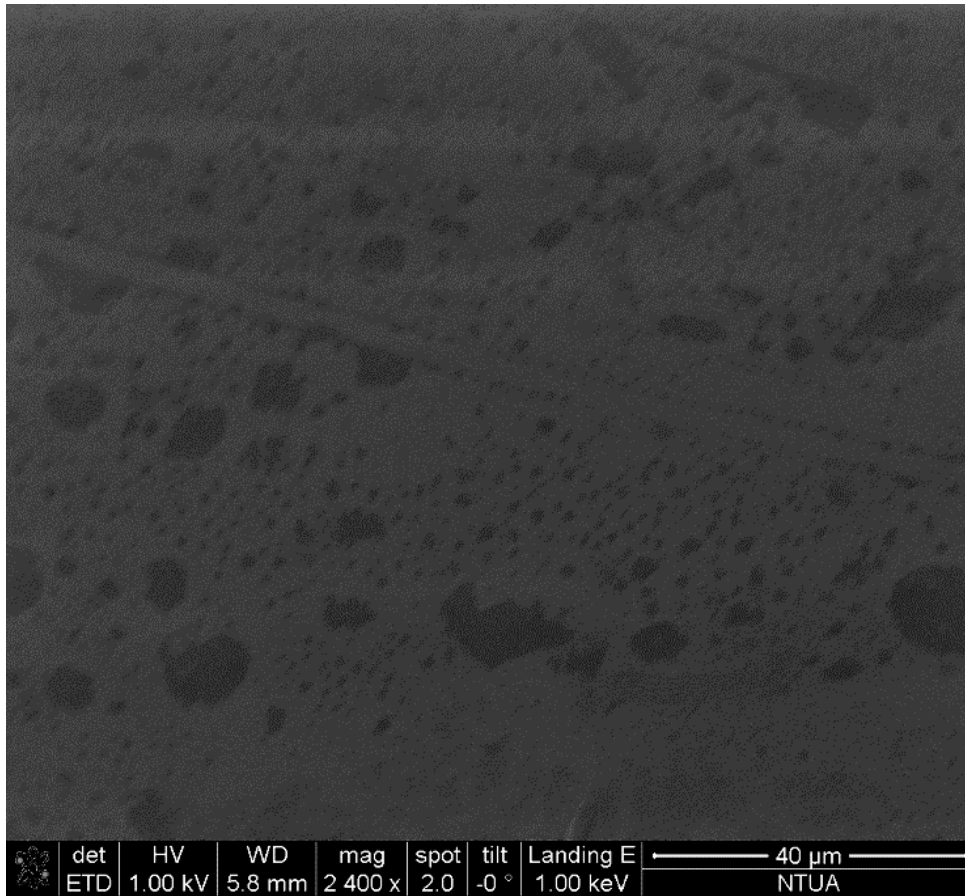


**Εικόνα 3.16 :** Απεικόνιση από οπτικό μικροσκόπιο φραγμάτων περίθλασης πάνω σε υποστρώματα γυαλιού με διαμορφωμένο το ευαίσθητο υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$



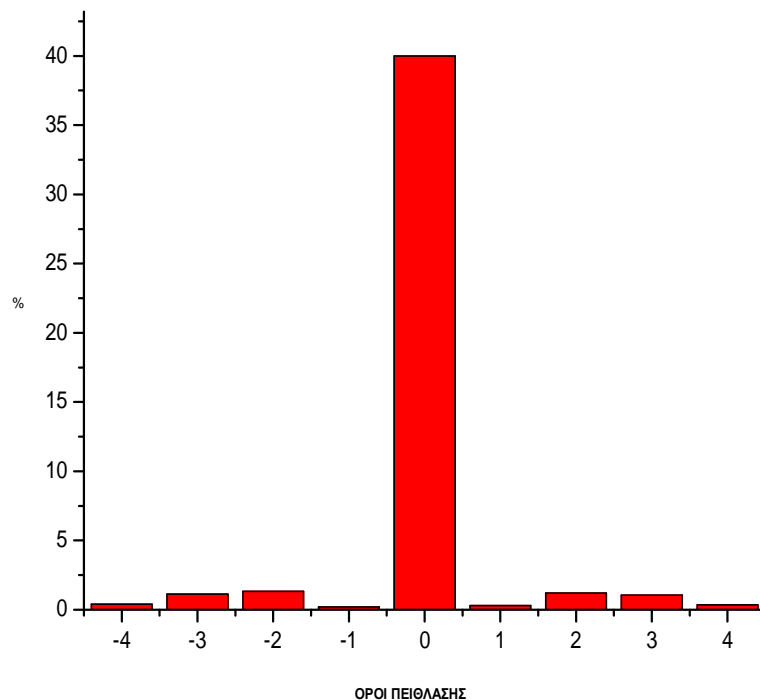
**Εικόνα 3.17 :** Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) φράγματος περίθλασης  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$





**Εικόνα 3.18 :** Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης(SEM) περιοχής μεταξύ των χαραγών του φράγματος περίθλασης  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$

Ακολουθεί το σχετικό ραβδόγραμμα απόδοσης των κροσσών περίθλασης όπου παρατηρούμε ότι οι πρώτης τάξης κροσσοί έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τους υπόλοιπους και για αυτό χαρακτηρίζονται ως σκοτεινοί κροσσοί.

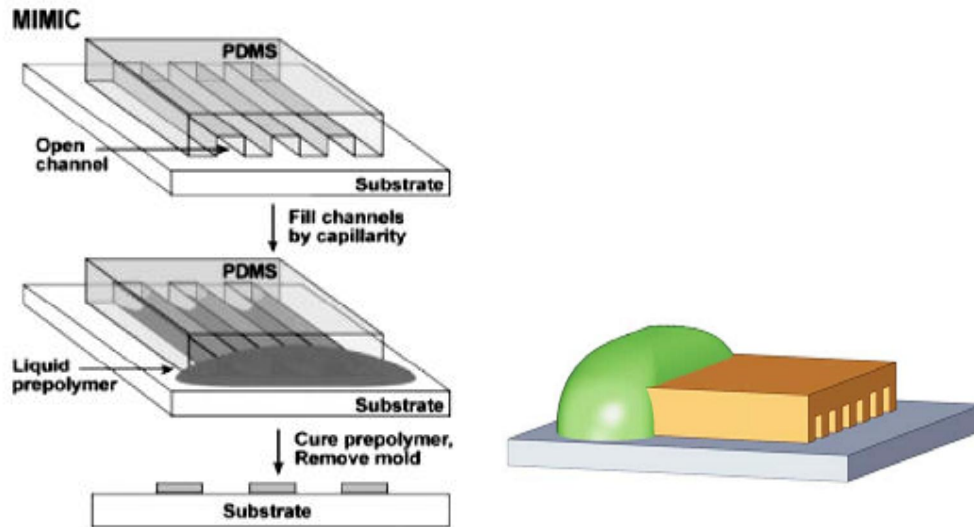


**Εικόνα 3.19 :** Απόδοση των όρων περίθλασης φράγματος περίθλασης  $NiCl_2/TMOS$  κατασκευασμένο με την τεχνική SAMIM

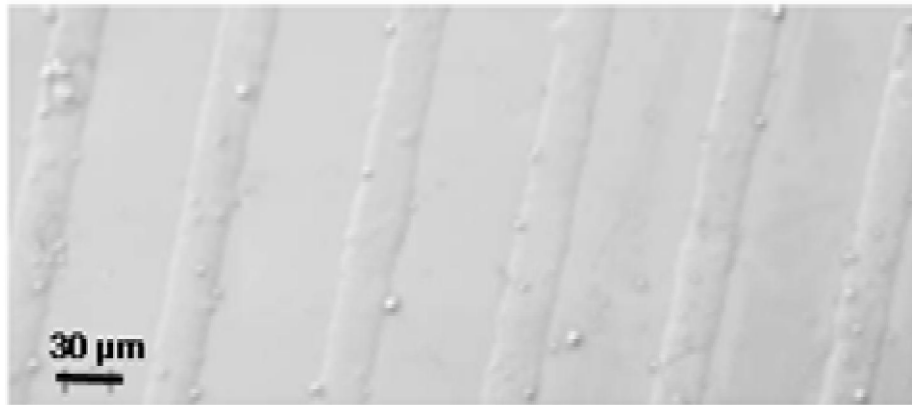
## **B. ΑΝΤΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΜΗΤΡΑΣ (REPLICA MOLDING) - MICROMOLDING IN CAPILLARIES (MIMIC)**

Με την παρούσα τεχνική, οι δομές διαμορφώνονται μέσω τριχοειδών καναλιών. Για αυτό το λόγο η σφραγίδα κόβεται κάθετα με νυστέρι στις άκρες της δομής και από τις δύο πλευρές ώστε να δημιουργηθούν ανοιχτοί διάυλοι οι οποίοι θα γεμίσουν μέσω των δυνάμεων της επιφανειακής τάσης με το ως προς διαμόρφωση υλικό [20]. Αξίζει να σημειωθεί ότι για να επιτευχθούν οι δομές θα πρέπει ο χρόνος γεμίσματος των διαύλων να είναι μικρότερος από αυτόν της εξάτμισης των οργανικών διαλυτών. Αυτό μπορεί να ελεγχθεί επιλέγοντας για το προς διαμόρφωση ευαίσθητο υλικό το κατάλληλο ιξώδες προκειμένου να είναι αρκετά γρήγορη η δημιουργία των δομών των φραγμάτων περίθλασης. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία όπου φαίνεται η καλύτερη ποιότητα των δομών σε σχέση με την προηγούμενη τεχνική, γεγονός το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στο ότι ανάμεσα στις δομές δεν υπάρχει εναπομείναν υλικό. Αντίστοιχα παρουσιάζεται το σχετικό ραβδόγραμμα

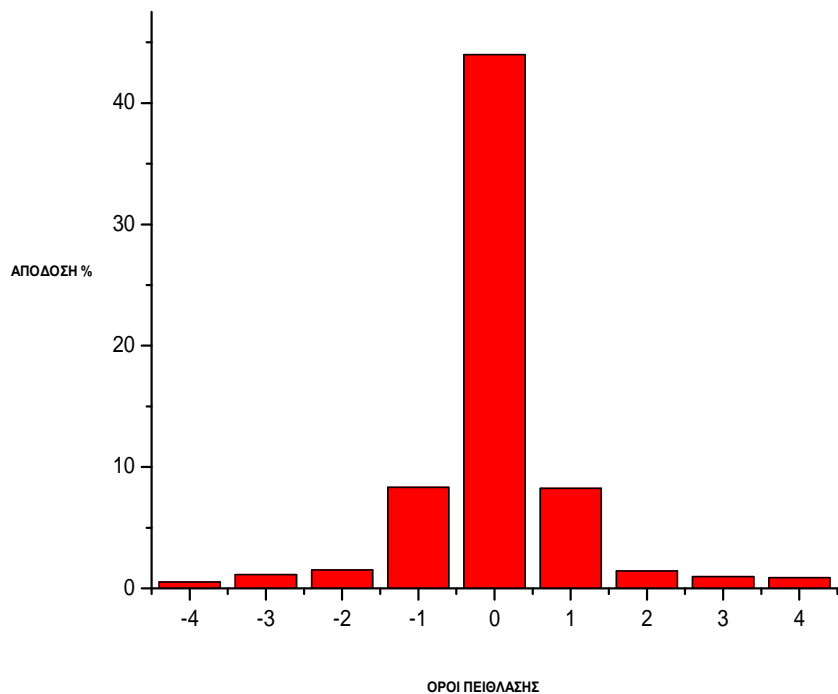
απόδοσης των κροσσών περίθλασης αναδεικνύοντας την περιοδικότητα της δομής του φράγματος περίθλασης.



**Εικόνα 3.20 :** Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής *Micromolding In Capillaries (MIMIC)*

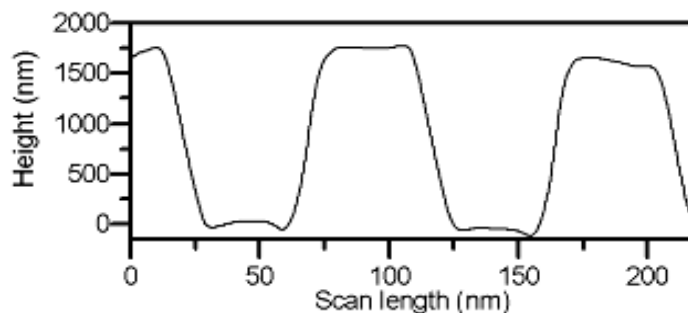


**Εικόνα 3.21 :** Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) φράγματος περίθλασης  $NiCl_2/TMOs$  με την τεχνική *MIMIC*

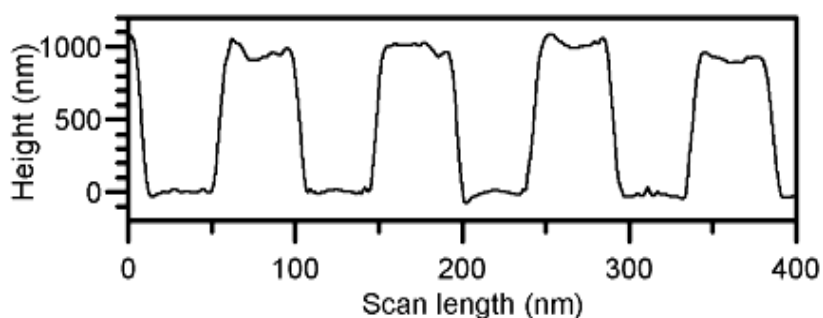


**Εικόνα 3.22 :** Απόδοση των όρων περίθλασης φράγματος περίθλασης  $NiCl_2/TMOS$  κατασκευασμένο με την τεχνική MIMIC

Ο προσδιορισμός του ύψους και του βάθους των δομών έγινε με τη χρήση προφιλόμετρου (KLA-TENCOR Alpha-Step 500 IQ) ένα όργανο κατάλληλο κυρίως για την μέτρηση του πάχους λεπτών υμενίων. Η λεπτή ακίδα από διαμάντι προσαρμοσμένη σε έναν ηλεκτρομαγνητικό αισθητήρα σαρώνει την επιφάνεια της δομής κατακόρυφα και οριζόντια δίνοντας με αυτόν τον τρόπο το ύψος και το βάθος της εξεταζόμενης δομής. Συγκεκριμένα οι διαστάσεις (μήκος, πλάτος) ενός τυπικού φράγματος περίθλασης που δημιουργήθηκε με την τεχνική Solvent Assisted MicroMolding (SAMIM) ήταν  $800 \times 800 \mu m$ . Το φράγμα περίθλασης που αποτυπώθηκε στο γυάλινο υπόστρωμα είχε ύψος  $1 \mu m$  και πλάτος χαραγών  $50 nm$  ενώ το ύψος του αρχικού φράγματος περίθλασης που διαμορφώθηκε στη σφραγίδα ήταν  $1,7 \mu m$  με πλάτος χαραγών  $63 nm$ , όπως διαπιστώνεται από τα παρακάτω προφίλ. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στην εξάτμιση του διαλύτη μέσω της σφραγίδας με αποτέλεσμα την σμίκρυνση της τελικής δομής, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από τα παρακάτω προφίλ.



**Εικόνα 3.23 :** Προφίλ φράγματος περίθλασης διαμορφωμένο πάνω στη σφραγίδα(mold profile)

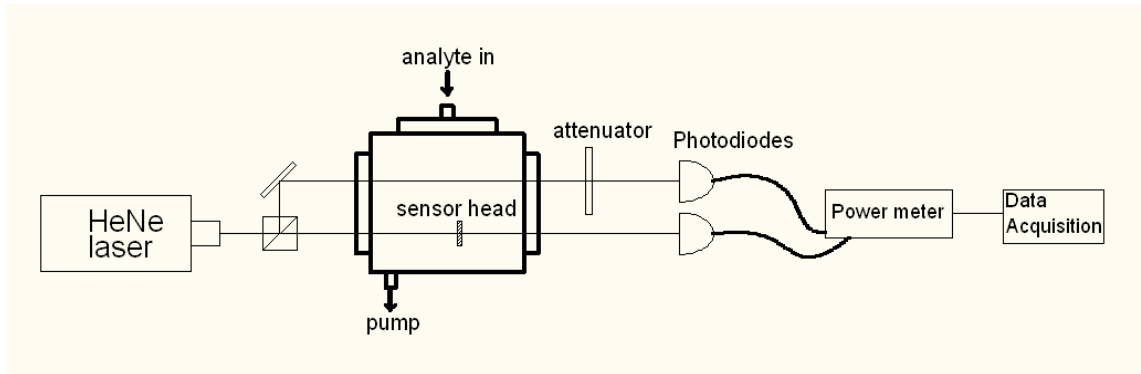


**Εικόνα 3.24 :** Προφίλ φράγματος περίθλασης αποτυπωμένο σε γυάλινο υπόστρωμα(replicated diffraction grating profile)

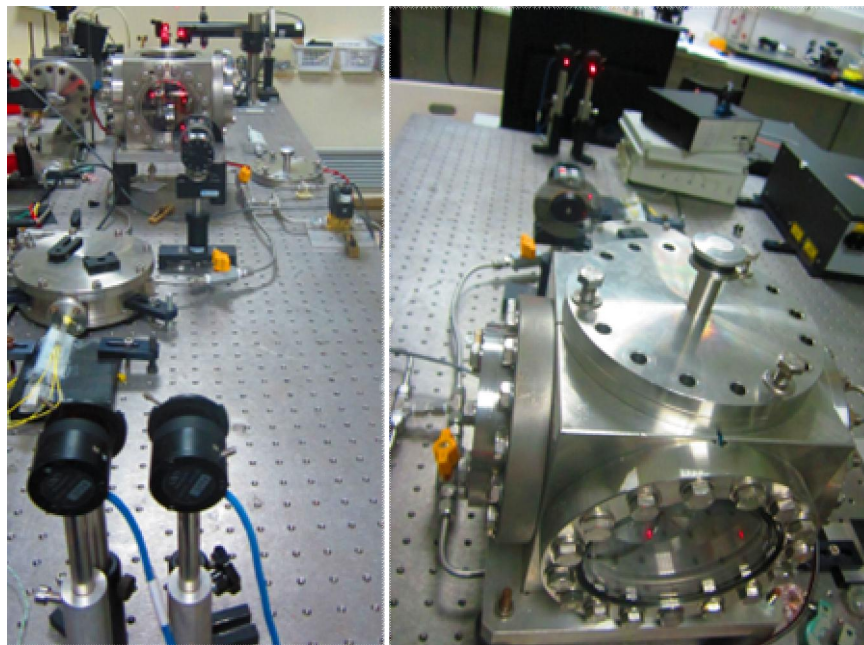
### 3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται αποτελείται από ένα laser He-Ne, το οποίο λειτουργεί στα 633nm με ισχύς στα 7,4mW, έναν διαχωριστή δέσμης (beam splitter) ο οποίος διαχωρίζει τη δέσμη σε δύο δέσμες ίσης έντασης (τη δέσμη αναφοράς και τη δέσμη σήματος), ένα θάλαμο (chamber) χωρητικότητας 1.5 lt στο εσωτερικό του οποίου τοποθετούνται οι αισθητήρες πάνω σε κατάλληλη ρυθμιζόμενη βάση, έναν εξασθενητή δέσμης (attenuator) μέσω του οποίου διέρχεται και διαμορφώνεται κατάλληλα η δέσμη αναφοράς (beam reference) και δύο φωτοανιχνευτές που συλλέγουν το φως από τις δύο δέσμες. Η δέσμη σήματος διέρχεται αρχικά από τον θάλαμο και στη συνέχεια από το φράγμα περίθλασης ενώ η άλλη διέρχεται μόνο μέσα από το θάλαμο και χρησιμοποιείται σαν δέσμη αναφοράς. Η δέσμη σήματος μετά από τη διέλευσή της στο φράγμα, χωρίζεται σε πολλαπλές ακτίνες οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον αριθμό της τάξης της περίθλασης  $m=0, \pm 1, \pm 2 \dots$ . Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται κροσσοί συμβολής των οποίων η ένταση καταγράφεται από τους φωτοανιχνευτές. Οι φωτοανιχνευτές συνδέονται στον υπολογιστή στον

οποίο είναι προσαρμοσμένο κατάλληλο λογισμικό (labview) για την καταγραφή των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο αλλά και για την βαθμονόμηση της όληςδιάταξης. Σε όλα τα πειράματα προσαρμόστηκαν ίριδες μπροστά από τους φωτοανιχνευτές ώστε οι μετρήσεις να προέρχονται καθαρά μόνο από την ένταση των κροσσών και όχι από τυχόν ανακλάσεις. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 3.25 :** Σχηματικά η πειραματική διάταξη

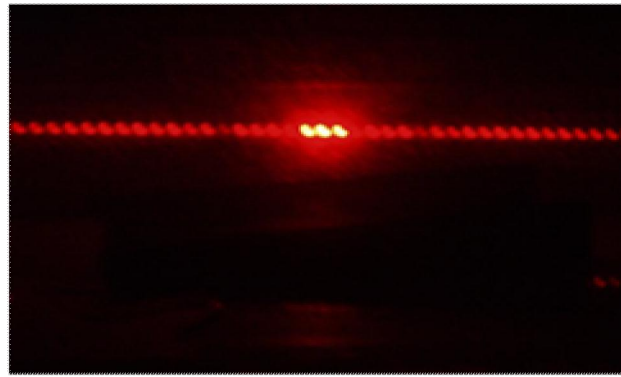


**Εικόνα 3.26 :** Πειραματική διάταξη περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού αισθητήρων στο Εργαστήριο Φωτονικής για Νανοεφαρμογές του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών

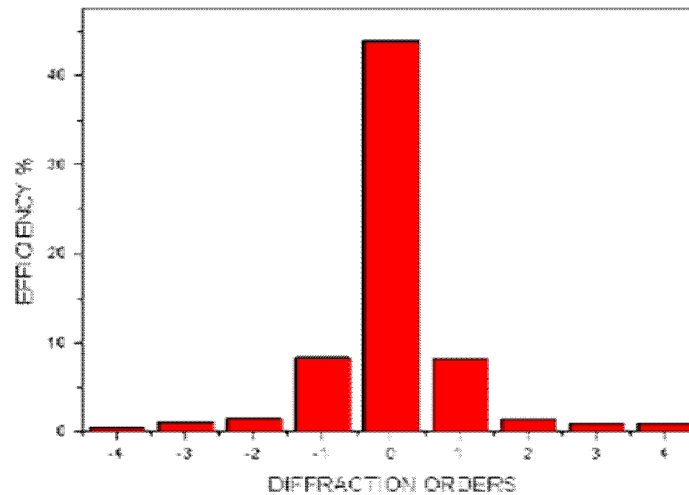
### 3.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η παραπάνω διάταξη αποτελεί μία διάταξη ελεύθερης οπτικής διάδοσης όπου το αλληλεπιδρών οπτικό σήμα μεταδίδεται ελεύθερα στο μέσο διάδοσης(αέρας). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής : Αρχικά τοποθετούνται τα φράγματα περίθλασης με διαμορφωμένο κάθε φορά διαφορετικό ευαίσθητο υλικό, στο εσωτερικό του θαλάμου πάνω σε κατάλληλη ρυθμιζόμενη βάση. Ο θάλαμος είναι συνδεδεμένος με αντλία για την παροχή ξηρού αέρα για τον καθαρισμό πριν και μετά την εκάστοτε μέτρηση. Στο πάνω μέρος του θαλάμου υπάρχει πώμα από όπου εισέρχεται ο αέρας και οι ουσίες προς ανίχνευση. Οι ουσίες εισήχθησαν σε υγρή μορφή με μικρομετρική σύριγγα(μL) πάνω σεθερμικό στοιχείο(peltier) για την γρήγορη εξάτμισή τους. Συγκεκριμένα στην περίπτωση της αμμωνίας(NH<sub>3</sub>) χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 1%. Στη συνέχεια ο θάλαμος κλείνεται, η αμμωνία εξατμίζεται και δημιουργείται έτσι το ζητούμενο περιβάλλον αερίου. Η συγκέντρωση της αμμωνίας στην αέρια φάση εκφράζεται σε μονάδες ανά εκατομμύριο(parts per million-ppm) όπου συνυπολογίζονται η ποσότητα και η συγκέντρωση του διαλύματος που εισέρχεται αρχικά στο θάλαμο, οι γεωμετρικές διαστάσεις του θαλάμου και οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του χώρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε σταθερή θερμοκρασία δωματίου(21°C).

Αρχικά μετρήθηκαν οι εντάσεις των τεσσάρων πρώτων όρων περίθλασης και καταγράφηκε η ένταση του εκάστοτε κροσσού χωρίς την παρουσία κάποιου αναλύτη για να ελεγχθεί κατά πόσο η κατασκευή του φράγματος περίθλασης ήταν επιτυχής. Από το παρακάτω ραβδόγραμμα γίνεται φανερό ότι ο μηδενικός κροσσός είναι αισθητά ισχυρότερος σε σχέση με τους υπόλοιπους ενώ η υψηλή ποιότητα κατασκευής του φράγματος περίθλασης που επιτεύχθηκε αναδεικνύει τη συμμετρία όσον αφορά την ένταση απόδοσης μεταξύ αρνητικών και θετικών κροσσών. Παρατηρούμαι ότι τα δευτερεύοντα μέγιστα είναι εξαιρετικά ασθενή και πρακτικά όλη η ένταση του σχηματισμού περίθλασης είναι συγκεντρωμένη στην περιοχή γύρω από το κύριο μέγιστο και μεταξύ των ελαχίστων 1<sup>ης</sup> τάξης. Συνεπώς οι μεγαλύτεροι τάξης όροι περίθλασης χαρακτηρίζονται από πάρα πολύ μικρή οπτική ισχύ λόγω της πολύ μικρής απόδοσης περίθλασης που μειώνει σημαντικά το λόγο σήματος/θόρυβο (Signal to Noise Ratio-SNR), ένας λόγος της ενέργειας περίθλασης προς το ανεπιθύμητο φως που δείχνει τη μεταβολή της απόδοσης περίθλασης προς τη τυπική απόκλιση του σήματος[10].



(a)



(b)

**Εικόνα 3.27 :** (α) Φωτογραφία κροσσών συμβολής φράγματος περίθλασης, με τον αριθμό των κροσσών να φτάνει τους 77, (β) Κατανομή της ένταση των τεσσάρων πρώτων όρων περίθλασης.

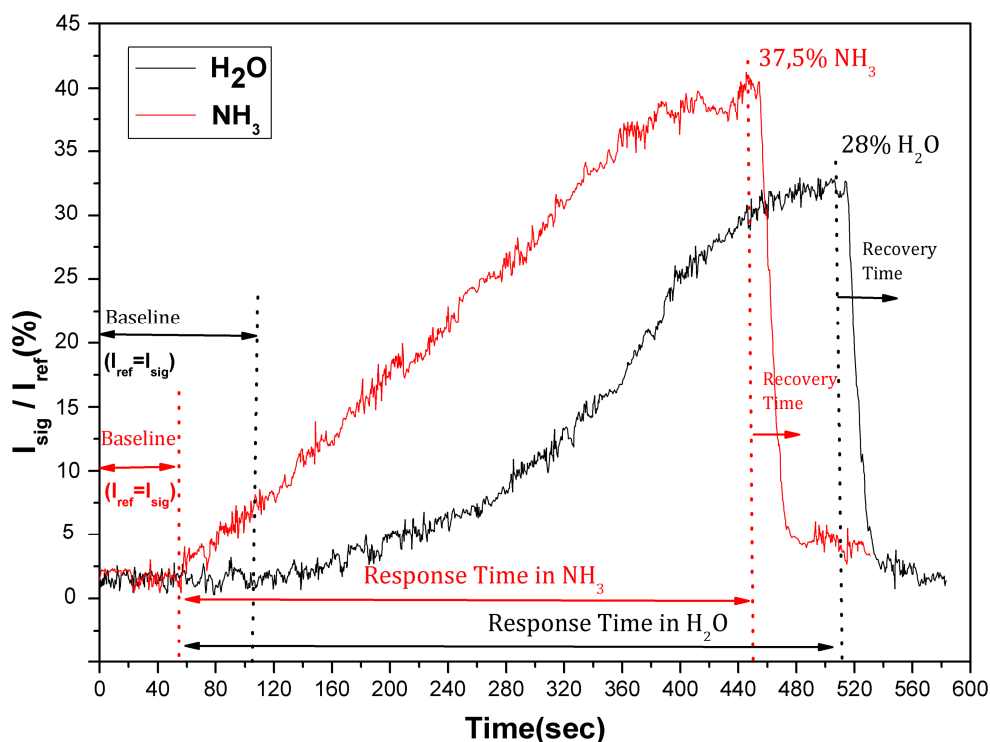
Η κατανομή της έντασης της περιθλώμενης ακτίνας (grating efficiency) εξαρτάται από την ένταση και την πόλωση του προσπίπτοντος φωτός, την γωνία με την οποία εισέρχεται η δέσμη και τον δείκτη διάθλασης των υλικών που διαμορφώνονται στην επιφάνεια του φράγματος περίθλασης. Συνεπώς κρατώντας σταθερές τις τρεις από τις παραπάνω παραμέτρους και αλλάζοντας μόνο το υλικό ξεκινά η μελέτη φωτονικών υλικών για την ανίχνευση διαφόρων ουσιών.

Ειδικότερα, η απόκριση του αισθητήρα στη αμμωνία ελέγχθηκε ξεκινώντας από 33rpm μέχρι 195rpm συγκέντρωσης ατμών αμμωνίας. Αυτό το εύρος τιμών ήταν δεσμευτικό καθώς σε παραπάνω συγκεντρώσεις παρατηρούνταν φαινόμενα συμπύκνωσης (condensation) υδρατμών πάνω στην επιφάνεια του υλικού κατά την απότομη άνοδο της υγρασίας στο θάλαμο γεγονός το οποίο οδηγούσε σε λανθασμένη ανάγνωση απόκρισης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά για το νερό και την αμμωνία, για να βρεθεί η τιμή της ελάχιστης ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης των δύο συστατικών του



αρχικού διαλύματος προσδιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την πραγματική απόκριση του αισθητήρα στην αμμωνία σε αυξημένα επίπεδα υγρασίας.

Η καταγραφή της απόκρισης γίνεται μέχρι την σταθεροποίηση του οπτικού σήματος. Στο παρακάτω διάγραμμα(Εικόνα 3.28) φαίνεται ένα τυπικό σήμα της σχετικής απόκρισης του αισθητήρα στο νερό και στην αμμωνία από όπου μπορούν να προσδιοριστούν οι χρόνοι απόκρισης και αποκατάστασης του αισθητήρα. Αντίστοιχα πειράματα έγιναν και για την ανίχνευση βενζολίου, τολουολίου. Παρακάτω(παρ.3.7) παρατίθενται τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων.



Εικόνα 3.28 : Τυπικό σήμα απόκρισης του αισθητήρα σε διάλυμα αμμωνίας(1%) και σε νερό.

### 3.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Ο μηχανισμός ανίχνευσης στηρίζεται αρχικά στο φαινόμενο της προσρόφησης των μορίων του αερίου στην επιφάνεια του φράγματος περίθλασης(άρα και στη μεταβολή του δείκτη διάθλασης) και κατά δεύτερον στην πιθανή χημική αντίδραση που επακολουθεί μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων της επιφάνειας του υλικού από το οποίο έχει διαμορφωθεί το φράγμα περίθλασης. Ειδικότερα, κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της αμμωνίας και της

επιφάνειας του υλικού αυξάνεται η οπτική σκέδαση κάτι το οποίο αποδίδεται στην μεταβολή του δείκτη διάθλασης λόγω προσροφήσεων των μορίων. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείτε μια εναλλαγή των οπτικών χαρακτηριστικών του φράγματος, άρα και ένας διαφορετικός σχηματισμός περιθλασης, κάτι το οποίο αποτυπώνεται στις μεταβολές στις εντάσεις των κροσσών περιθλασης. Η παραπάνω προσέγγιση βασίζεται στον μηχανισμό εναλλαγής μορίων αμμωνίας με αυτά του νερού που ήδη υπάρχουν προσροφημένα στο πλέγμα του οξειδίου του πυριτίου, λόγω της σύμπλεξης τους με τα άλατα χλωριούχου νικελίου ( $\text{NiCl}_2$ ) και χλωριούχου χαλκού ( $\text{CuCl}_2$ ) που βρίσκονται μέσα στη μήτρα του οξειδίου του πυριτίου.

Γενικότερα η αλληλεπίδραση ενός ενεργού υλικού με τον αναλύτη (απορρόφηση, προσρόφηση, χημική αντίδραση) έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των οπτικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων του χημικά ευαίσθητου στρώματος, όπως η μάζα, ο όγκος και ο δείκτης διάθλασης. Οι αλλαγές αυτές είναι συνήθως αντιστρεπτές για τους χημικούς αισθητήρες ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται πολυμερή ως ενεργά υλικά, όπου οι αλληλεπιδράσεις με τον αναλύτη είναι ασθενείς[2]. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις οδηγούν συνήθως σε χαμηλή επιλεκτικότητα και σε γρήγορη ρόφηση και εκρόφηση του αναλύτη όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μία ιδιότητα πολύτιμη σε διατάξεις ανίχνευσης όπου απαιτείται γρήγορη απόκριση και επαναληψιμότητα. Η διαδικασία δεν είναι παρόμοια όταν γίνεται χημική αντίδραση με τον αναλύτη, καθώς είτε μπορεί να δημιουργηθεί χημικός δεσμός μεταξύ ατόμων του αερίου και της επιφάνειας (αναδιατάξεις της πυκνότητας φορτίου), είτε να υπάρξει διάσπαση δεσμών με αποτέλεσμα οι μεταβολές να είναι μη αντιστρεπτές.

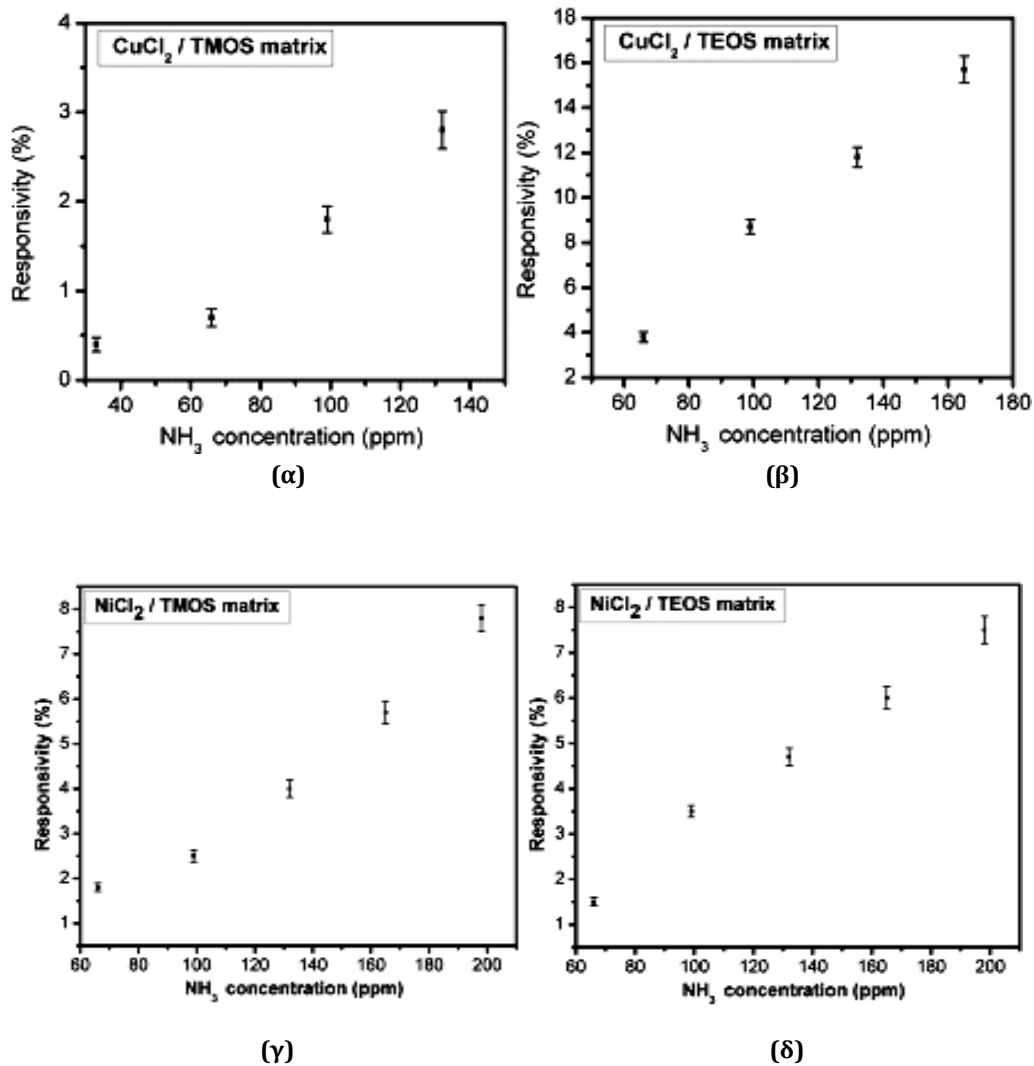
Στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρούμαι ότι η προσρόφηση του αναλύτη είναι μια παράμετρος που εξαρτάται κυρίως από την χημική σύσταση του ενεργού υλικού (π.χ υδροφοβικότητα ,επιφανειακό φορτίο) και ότι συμβαίνει κυρίως φυσική προσρόφηση των μορίων του αερίου στην επιφάνεια του αισθητήρα όπου οι δεσμοί που αναπτύσσονται προκαλούνται από ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals. Η αύξηση του όγκου της δομής κατά την προσρόφηση των μορίων του αερίου και οι τοπικές αλλαγές του δείκτη διάθλασης μεταβάλλουν την περιθλώμενη οπτική ενέργεια δίνοντας έτσι τη μετρούμενη απόκριση. Θεωρούμαι επίσης ότι δεν έχουμε διάσπαση των δεσμών και ότι η διαδικασία είναι αντιστρεπτή στην πλειονότητα των περιπτώσεων, όπως διαπιστώνεται από τα παρακάτω διαγράμματα, και άμεση αφού δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης.

## 3.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ / ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 3.7.1 ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

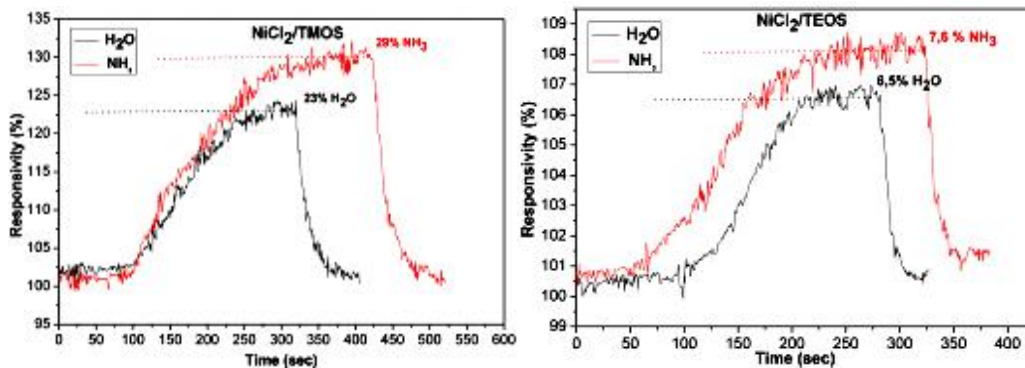
Σε αυτή την παράγραφο γίνεται ο χαρακτηρισμός της απόδοσης όλων των αισθητήρων στην ανίχνευση αμμωνίας και αρωματικών υδρογονανθράκων όπως το τολουόλιο και το βενζόλιο, ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιομηχανικές πρώτες ύλες και διαλύτες. Συγκεκριμένα παρατίθενται αποτελέσματα μετρήσεων όσον αφορά την απόκριση των αισθητήρων, χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά τα υβριδικά υλικά χλωριούχο νικέλιο ( $\text{NiCl}_2$ ) και χλωριούχο χαλκό ( $\text{CuCl}_2$ ) αναμειγμένα σε διαφορετικά πρόδρομα υλικά (TMOS, TEOS) δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο τέσσερις δυνατούς συνδυασμούς. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα απόκρισης του συμπολυμερικού υλικού polystyrenesulfonate-b-*tert*-butylstyrene - (SPS-b-PtBS) στην ανίχνευση των παραπάνω ενώσεων και μελετάται η δυναμική συμπεριφορά των αισθητήρων καθώς επίσης και η ευαισθησία όλων των υλικών παρουσία των προς μέτρηση χημικών αερίων.

Η αποκρισιμότητα των νανοσύνθετων sol-gel υλικών μετρήθηκε ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε και παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 3.29(α),(β),(γ),(δ)). Η υψηλότερη απόκριση στην ανίχνευση αμμωνίας επιτεύχθηκε με το υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  (15,7% απόκριση σε 165 ppm συγκέντρωσης αμμωνίας), μία σχεδόν γραμμική απόκριση σε ένα σχετικά υψηλό δυναμικό εύρος μετρήσεων (0-16%) ξεκινώντας από 66 ppm μέχρι 264 ppm συγκεντρώσεις ατμών αμμωνίας. Με το υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$ , παρ'όλη τη μικρότερη μέγιστη απόκριση που έδειξε και το χαμηλότερο δυναμικό εύρος μετρήσεων (0-3%) σε παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης αμμωνίας (33-132 ppm), ήταν δυνατή η ανίχνευση μικρότερης συγκέντρωσης αμμωνίας (33 ppm) συγκριτικά με το υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  όπου η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση ήταν 66 ppm. Η απόκριση των υλικών  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  και  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  στις ίδιες συγκεντρώσεις αμμωνίας (66-198 ppm) ήταν (1,8-7,8%) και (1,5-7,5%) αντίστοιχα, όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα, χωρίς να παρουσιάζονται ιδιαίτερες διαφορές. Παρ'όλα αυτά όπως θα διαπιστώσουμε από την παρακάτω ανάλυση η ευαισθησία των υλικών σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνίας καθώς επίσης και κάποια από τα δυναμικά τους χαρακτηριστικά διαφέρουν.

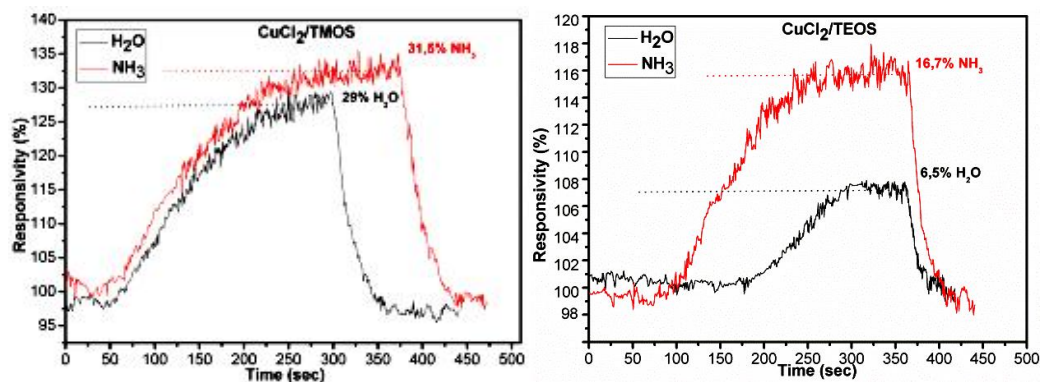


**Εικόνα 3.29 :** Η αποκρισιμότητα των ενεργών sol-gel υλικών : **(α)** CuCl<sub>2</sub>/TMOS, **(β)** CuCl<sub>2</sub>/TEOS, **(γ)** NiCl<sub>2</sub>/TMOS, **(δ)** NiCl<sub>2</sub>/TEOS σε διάφορες συγκεντρώσεις ατμών αμμωνίας.

Η απόκριση των παραπάνω sol-gel υλικών ήταν επαναλαμβανόμενη σε διαδοχικές εκθέσεις σε ίδια επίπεδα αμμωνίας. Παρ' όλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την πρώτη έκθεση του αισθητήρα σε ατμούς αμμωνίας το σήμα ήταν μεγαλύτερο κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται πιθανότητα σε μόνιμη παγίδευση μορίων νερού σε πορώδη τμήματα του υλικού. Αποτέλεσμα αυτής της παγίδευσης είναι να μειωθεί το ποσοστό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων αμμωνίας και περιοχών του ενεργού υλικού. Τα στατιστικά σφάλματα που υπολογίστηκαν αφορούν καθαρά τις μετρήσεις απόκρισης και δεν εμπεριέχουν σφάλματα τα οποία προέρχονται από τις στατιστικές διακυμάνσεις (statistical fluctuations) της δέσμης laser, καθώς αυτά συνυπολογίζονται κατά τη διαδικασία της μέτρησης μέσω του προγράμματος Labview.

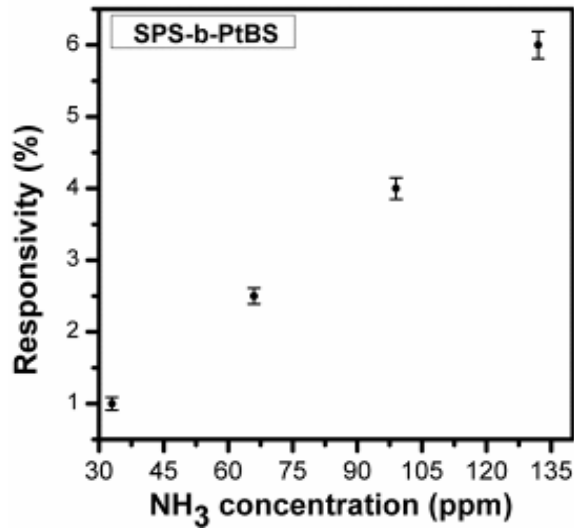


**Εικόνα 3.30 :** Τυπικά σήματα απόκρισης των υλικών  $NiCl_2/TMOS$ ,  $NiCl_2/TEOS$  σε διάλυμα αμμωνίας(1%) και σε νερό.

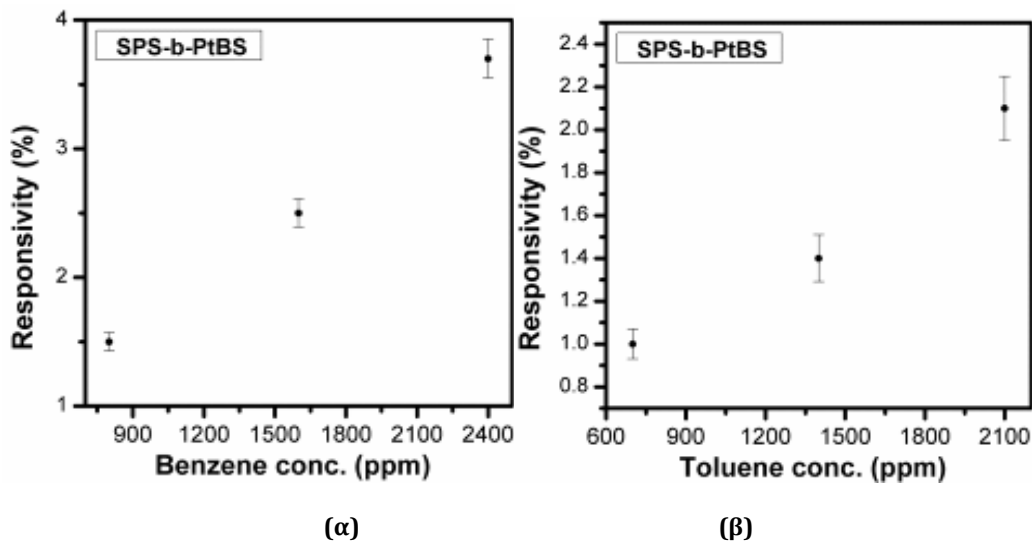


**Εικόνα 3.31 :** Τυπικά σήματα απόκρισης των υλικών  $CuCl_2/TMOS$ ,  $CuCl_2/TEOS$  σε διάλυμα αμμωνίας(1%) και σε νερό.

Με τον ίδιο τρόπο ελέγχθηκε και η απόκριση του συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS, δίνοντας ένα αντίστοιχα χαμηλό όριο ανίχνευσης (33ppm) σε ένα δυναμικό εύρος μετρήσεων (0-6%) για ένα εύρος συγκέντρωσης (33-135ppm). Επιπλέον ήταν δυνατή και η ανίχνευση αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο) σε ένα εύρος μετρήσεων (1,5-3,8%) και (1-2,1%) αντίστοιχα. Η ανίχνευση μικρότερης συγκέντρωσης αρωματικών υδρογονανθράκων παρ' όλα αυτά δεν ήταν δυνατή, προσδιορίζοντας έτσι το ελάχιστο ανιχνεύσιμο όριο συγκέντρωσης (detection limit) στα 800ppm για το βενζόλιο και 700 ppm για το τολουόλιο με ευαισθησία μετρήσεων  $S=0,00125 \text{ \%ppm}^{-1}$  και  $S=0,002 \text{ \%ppm}^{-1}$  αντίστοιχα. Παρακάτω παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα απόκρισης του συμπολυμερικού υλικού.



**Εικόνα 3.32 :** Η αποκρισιμότητα του ευαίσθητου συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας

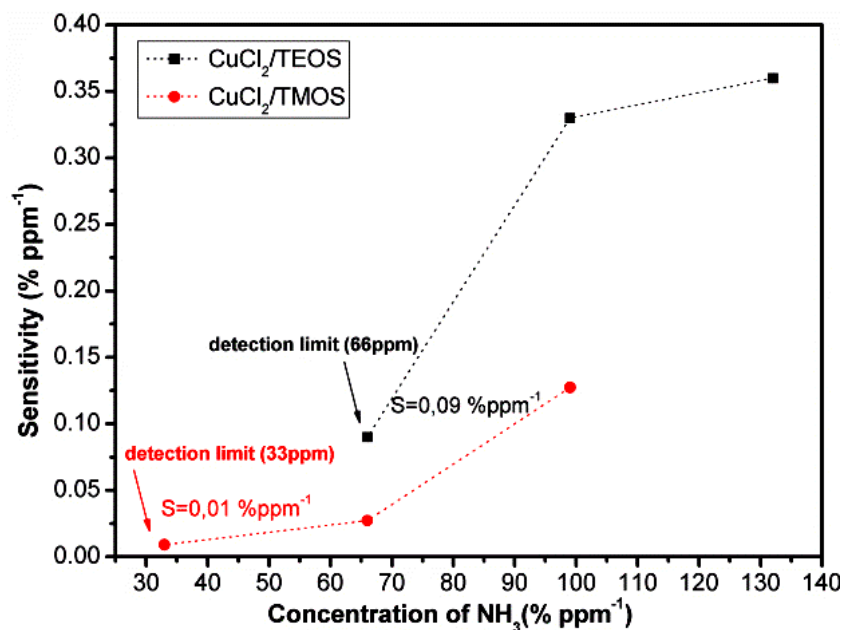


**Εικόνα 3.33 :** Η αποκρισιμότητα του ευαίσθητου συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (α)βενζολίου, (β)τολουολίου

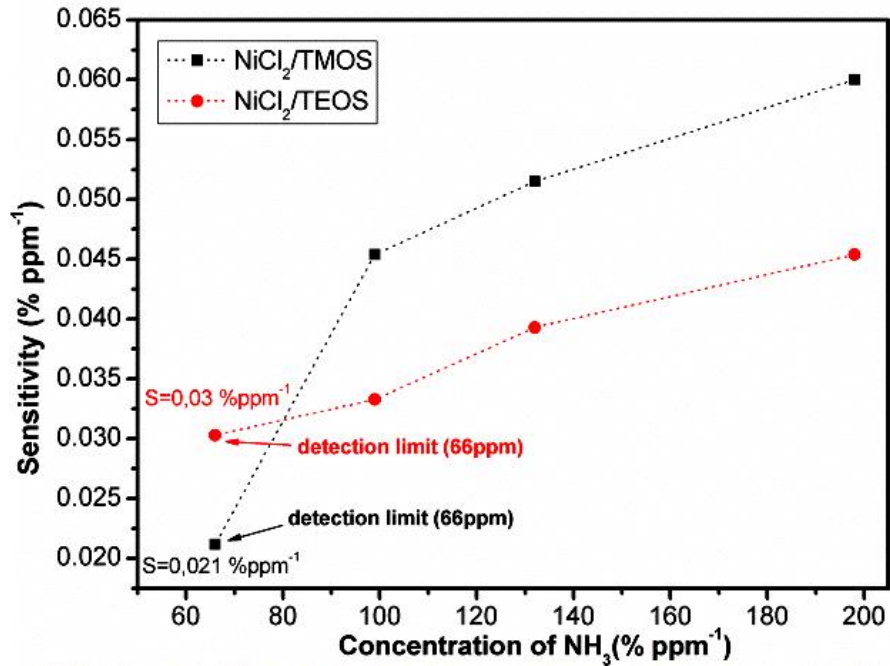
### 3.7.2 ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ (SENSITIVITY)

Ορίζοντας την ευαισθησία ως τη μεταβολή του μετρούμενου σήματος ανά μονάδα συγκέντρωσης του αναλύτη, αν παρασταθεί σε ένα διάγραμμα η μέγιστη απόκριση συναρτήσει της περιεκτικότητας του αναλύτη, τότε η ευαισθησία υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης. Ορίζοντας λοιπόν την ευαισθησία ως  $S = \delta R / \delta C$ , όπου  $\delta R$  η διαφορά απόκρισης του υλικού σε δύο διαδοχικές

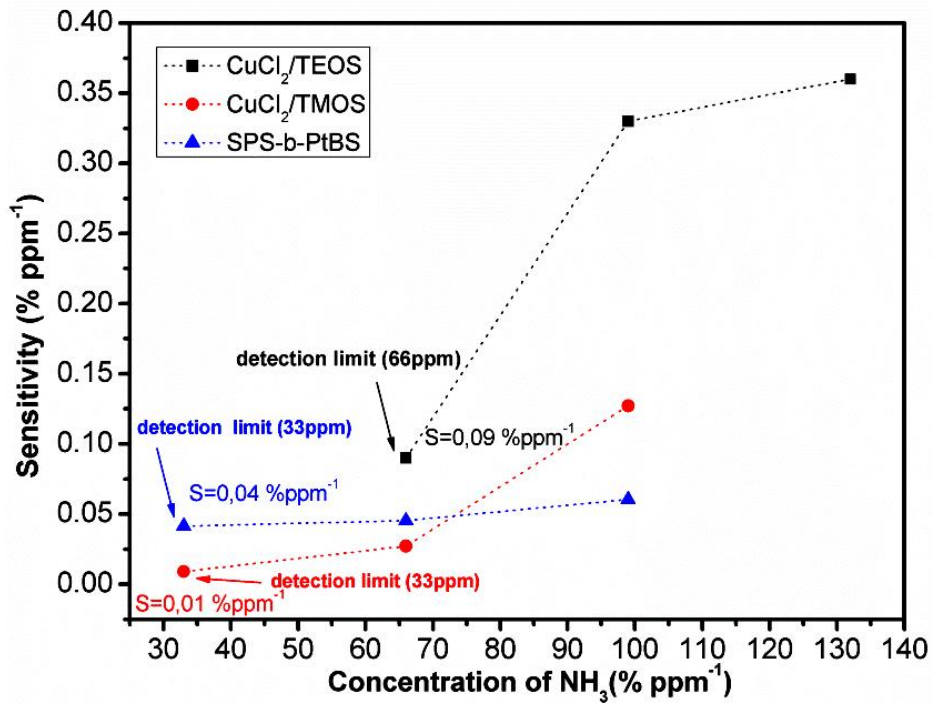
ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις και  $\delta C$  το εύρος συγκέντρωσης για την οποία συμβαίνει αυτή η διαφορά, έγινε σύγκριση των ενεργών υλικών όσον αφορά την ευαισθησία τους. Στα παρακάτω διαγράμματα δίνεται η ευαισθησία(S) των ενεργών υλικών αλλά και η ελάχιστη ανίχνευσιμη συγκέντρωση (detection limit) για κάθε ένα από αυτά. Με βάση αυτές τις δύο παραμέτρους παρατηρούμαι ότι, παρ' όλο που με τα υλικά  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$  και  $\text{SPS-b-PtBS}$  ήταν δυνατή η ανίχνευση πολύ χαμηλής συγκέντρωσης αμμωνίας (33ppm), η ευαισθησία του συμπολυμερούς  $\text{SPS-b-PtBS}$  είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη, φτάνοντας τα  $S=0,04 \text{ \%ppm}^{-1}$  σε σύγκριση με την ευαισθησία του  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$  η οποία είναι  $S=0,01 \text{ \%ppm}^{-1}$ . Επιπλέον, η ευαισθησία των υλικών  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  διαφοροποιείται αυξανόμενης της συγκέντρωσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας (~66ppm) η ευαισθησία των  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  είναι  $S=0,03 \text{ \%ppm}^{-1}$  και  $S=0,02 \text{ \%ppm}^{-1}$  αντίστοιχα ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το υλικό  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  γίνεται πιο ευαίσθητο, φτάνοντας την τιμή  $S=0,059 \text{ \%ppm}^{-1}$  συγκριτικά με το  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  που φτάνει μόλις την τιμή  $S=0,045 \text{ \%ppm}^{-1}$ . Τέλος το υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  έδειξε τη μεγαλύτερη απόκριση σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας με την ευαισθησία να αυξάνεται από  $S=0,09 \text{ \%ppm}^{-1}$  σε  $S=0,36 \text{ \%ppm}^{-1}$  σε ένα εύρος συγκέντρωσης 99ppm. Παρ' όλα αυτά το εύρος συγκέντρωσης μετρήσεων στο οποίο αποκρίνεται είναι μικρότερο σε σχέση με το εύρος συγκέντρωσης στο οποίο αποκρίνονται τα υλικά  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  κατά 33ppm.



(α)



(β)



(γ)

**Εικόνα 3.34 :** Σύγκριση της ευαισθησίας των ενεργών υλικών (α) CuCl₂/TEOS και CuCl₂/TMOS, (β) NiCl₂/TEOS και NiCl₂/TMOS και (γ) CuCl₂/TEOS, CuCl₂/TMOS και SPS-b-PtBS σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ατμών αμμωνίας.

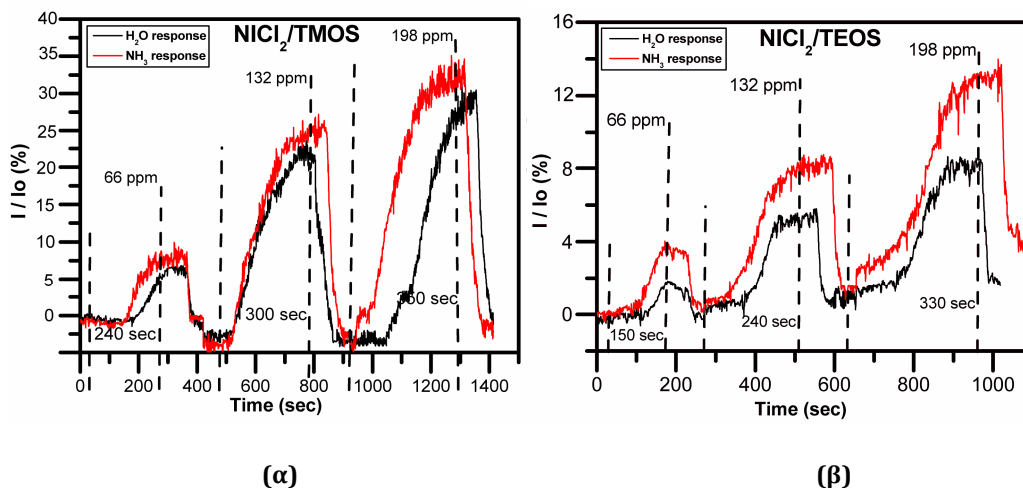


### 3.7.3 ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ (RESPONSE TIME)

Μια επιπλέον διερεύνηση που έγινε συνδέεται με τα δυναμικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων που αναπτύχθηκαν και συγκεκριμένα με τον χρόνο απόκρισης των ενεργών υλικών στην παρουσία των προς μέτρηση χημικών αερίων. Όσον αφορά τα υβριδικά υλικά ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) διαπιστώθηκε διαφορετικός χρόνος απόκρισης ανάλογα με τα πρόδρομα υλικά (TMOS, TEOS) που επιλέχθηκαν στη σύνθεση των sol-gel υλικών και τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας που απελευθερώθηκαν στο θάλαμο.

Συγκεκριμένα όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα, καταγράφηκαν οι χρόνοι απόκρισης των  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  σε σχετικά χαμηλές (66 rpm) μέχρι υψηλότερες (198 rpm) συγκεντρώσεις αμμωνίας. Οι διαφορετικοί χρόνοι απόκρισης απεικονίζονται μεταξύ των διακεκομμένων γραμμών, όπου είναι σαφές ότι για την ίδια χαμηλότερη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση αμμωνίας, ο χρόνος απόκρισης είναι περίπου 150 sec για το  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και 240sec για το  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$ . Καθώς αυξάνουμε τα επίπεδα αμμωνίας μέσα στο θάλαμο παρατηρούμε ότι οι διαφορές των χρόνων απόκρισης μειώνονται. Τη μείωση αυτή μπορούμε να την εξηγήσουμε αν σκεφτούμε ότι κατά διαδικασία ανίχνευσης, όταν τα μόρια του αναλύτη (π.χ αμμωνίας) είναι σε μεγάλες συγκεντρώσεις εισρέουν στο φράγμα περίθλασης σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, συνεπώς η διαδικασία της προσρόφησης των μορίων γίνεται μια αργή διαδικασία από όπου είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι χρονικές διαφορές και να προσδιοριστεί ο χρόνος απόκρισης ιδιαίτερα σε υλικά που παρουσιάζουν παρόμοια δυναμικά χαρακτηριστικά.

Για αυτό το λόγο μετράμε το χρόνο απόκρισης του υλικού βλέποντας τη συμπεριφορά του στη χαμηλότερη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση. Οι χρονικές διακυμάνσεις αυτές σχετίζονται γενικότερα με τις διαφορές στο χρόνο διάχυσης του αναλύτη στα ενεργά υλικά, ο οποίος αλλάζει λόγω της διαφορετικής χημικής σύστασης των υλικών. Ένα γενικότερο συμπέρασμα από αυτή τη μελέτη είναι ότι οι χρόνοι απόκρισης είναι αρκετά γρήγοροι αλλά ο χρόνος που μεσολαβεί για την αποβολή των μορίων της αμμωνίας και την επαναφορά του συστήματος στην αρχική κατάσταση είναι πολύ μεγαλύτερος και συνδέεται άμεσα με το ποσοστό των μορίων που προσροφήθηκαν. Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για τα υλικά  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  και  $\text{CuCl}_2/\text{TMOS}$  τα οποία έδειξαν χρόνους απόκρισης 270 sec και 135 sec αντίστοιχα. Επίσης, ο χρόνος απόκρισης του συμπολυμερικού υλικού SPS-b-PtBS ήταν 100 sec, ένας χρόνος απόκρισης αρκετά γρήγορος σε σχέση με τα υπόλοιπα ενεργά υλικά. Παρακάτω γίνεται εμφανής η διαδικασία διεξαγωγής του πειράματος, όπου καταγράφηκαν σε πραγματικό χρόνο (real-time recording) σήματα απόκρισης των υλικών  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  σε ατμούς αμμωνίας, επαναφέροντας κάθε φορά το θάλαμο στο αρχικό του περιβάλλον με την παροχή ξηρού αέρα για τον πλήρη καθαρισμό του.



**Εικόνα 3.35 :** Χρόνοι απόκρισης των ενεργών υλικών **(α)**  $\text{NiCl}_2/\text{TEOS}$  και **(β)**  $\text{NiCl}_2/\text{TMOS}$  σε διαφορετικά επίπεδα ατμών αμμωνίας

### 3.8 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο παραπάνω πειραματικό κομμάτι αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν οπτικοί αισθητήρες χρησιμοποιώντας φράγματα περίθλασης ελεύθερου πεδίου (Free-Space Diffraction Grating Sensors) στα οποία διαμορφώθηκαν διαφορετικά ενεργά υλικά με την τεχνική της μαλακής λιθογραφίας (soft lithography). Η πρώτη κατηγορία ενεργών υλικών που μελετήθηκε αφορούσε νανοσύνθετα sol-gel υλικά, η παρασκευή των οποίων έγινε αναμειγνύοντας τα υβριδικά υλικά χλωριούχο νικέλιο ( $\text{NiCl}_2$ ) και χλωριούχο χαλκό ( $\text{CuCl}_2$ ) στα πρόδρομα διαλύματα τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) και τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS) (παρ.3.2.1). Η δεύτερη κατηγορία υλικών που μελετήθηκε αφορούσε πολυμερικά υλικά και συγκεκριμένα το συμπολυμερικό υλικό SPS-b-PtBS, η σύνθεση του οποίου περιγράφεται παραπάνω (παρ.3.2.2). Τα παραπάνω νανοσύνθετα υλικά παρουσίασαν ταχεία και αντιστρέψιμη συμπεριφορά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σταθερότητα και επαναληψιμότητα.

Ειδικότερα, η αξιολόγηση των παραπάνω υλικών ως ενεργά υλικά για πιθανούς φωτονικούς αισθητήρες έδειξε την καλύτερη δυνατή απόδοση στην ανίχνευση αμμωνίας με το υλικό  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  (15,7% απόκριση σε 165 ppm συγκέντρωσης αμμωνίας), μία σχεδόν γραμμική απόκριση σε ένα δυναμικό εύρος μετρήσεων (0-16%) για ένα εύρος συγκέντρωσης αμμωνίας (66-165 ppm). Η ευαισθησία του υλικού  $\text{CuCl}_2/\text{TEOS}$  στο παραπάνω εύρος συγκέντρωσης ξεκινά από  $S=0,009 \text{ \%ppm}^{-1}$  φτάνοντας την τιμή  $S=0,36 \text{ \%ppm}^{-1}$  ενώ ο χρόνος απόκρισής (response time) του είναι 270 sec. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων

sol-gel υλικών παρουσιάστηκαν στη παράγραφο 3.7 όπου έγινε και η μεταξύ τους σύγκριση. Επιπλέον, με το συμπολυμερικό υλικό SPS-b-PtBS ήταν δυνατή η ανίχνευση συγκεντρώσεων αμμωνίας ξεκινώντας από 33ppm μέχρι 135ppm σε ένα δυναμικό εύρος μετρήσεων (0-6%), έχοντας την υψηλότερη ευαισθησία  $S=0,04 \text{ \%ppm}^{-1}$  σε σχέση με τα sol-gel υλικά στη χαμηλότερη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση (33ppm). Η βελτιστοποίηση της ευαισθησίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω χρήσης οπτικών φίλτρων ή μέσω αύξησης της ενεργής περιοχής του υλικού και των οπτικών ιδιοτήτων των δομών. Επίσης ήταν δυνατή και η ανίχνευση αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο) σε ένα εύρος μετρήσεων (1,5-3,8%) και (1-2,1%) αντίστοιχα.

Παρ' όλα αυτά κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών παρουσιάστηκαν κάποιοι πειραματικοί περιορισμοί. Ο σημαντικότερος πειραματικός περιορισμός συνδέεται με την αδυναμία αύξησης του εύρους συγκέντρωσης στο οποίο καταμετράται η απόκριση των αισθητήρων. Όσον αφορά το ελάχιστο όριο, υπήρξε αδυναμία μέτρησης χαμηλότερης συγκέντρωσης από 33ppm όσον αφορά την αμμωνία, 800ppm όσον αφορά το βενζόλιο και 700ppm όσον αφορά το τολουόλιο λόγω της μεγάλης μείωσης του λόγου σήματος/θόρυβο (SNR) αδυνατώντας να παρθούν αξιόπιστες μετρήσεις. Η μικρή τιμή του παραπάνω λόγου υποδεικνύει μεγάλη τιμή της τυπικής απόκλισης του σήματος σε σχέση με την μεταβολή της απόδοσης περίθλασης, κάτι το οποίο αυξάνει δραματικά την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Πιθανότατα με την μέτρηση των πρώτης τάξης περίθλασης όρων η τιμή του λόγου να αυξανόταν και να ήταν δυνατή η ανίχνευση μικρότερης συγκέντρωσης αμμωνίας όπως έχει δειχθεί σε προηγούμενη εργασία [10]. Όσον αφορά το πάνω όριο του εύρους, ήταν αδύνατη η μέτρηση απόκρισης πάνω από μία τιμή συγκέντρωσης λόγω φαινομένων συμπίκνωσης υδρατμών πάνω στο υλικό όπως αναφέρθηκε παραπάνω, γεγονός που επηρεάζει το σήμα της δέσμης αναφοράς (beam reference) δημιουργώντας μία εξασθένιση του οπτικού σήματος και μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων του ενεργού υλικού. Επιπλέον πειράματα πρέπει να πραγματοποιηθούν σε ένα πιο ρεαλιστικό περιβάλλον (π.χ σε μεταβλητή θερμοκρασία και υγρασία) για μία πιο ολοκληρωμένη μελέτη της οπτικής συμπεριφοράς των υλικών και κατ' επέκταση της λειτουργικότητας των αισθητήρων. Ο έλεγχος και οκαθορισμός των πειραματικών συνθηκών κατά την ανάπτυξη και σύνθεση των ενεργών υλικών και των περιθλαστικών δομών μπορούν να οδηγήσουν στην βιομηχανική τυποποίηση τέτοιων συστημάτων ανίχνευσης, βελτιώνοντας τόσο τα στατιστικά όσο και τα δυναμικά χαρακτηριστικά τους.

### 3.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ / ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

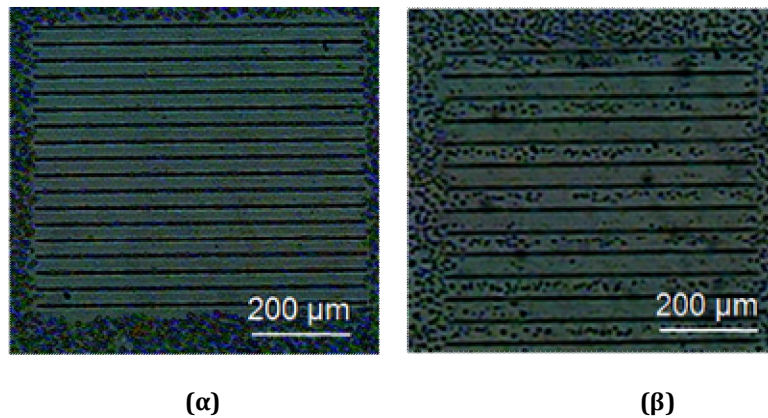
Σε αυτήν την παράγραφο γίνεται μια βιβλιογραφική μελέτη όσον αφορά τη χρησιμοποίηση των προαναφερθέντων ενεργών υλικών, τις διαφορετικές φωτονικές διατάξεις στην ανίχνευση παρόμοιων χημικών ενώσεων[11] καθώς και μία σύγκριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων μας σε σχέση με αντίστοιχες εργασίες. Επίσης αναφέρονται τρόποι βελτιστοποίησης της απόκρισης καθώς και άλλων χαρακτηριστικών των αισθητήρων και προτείνονται νέες προτάσεις προς διερεύνηση λαμβάνοντας υπόψη τα τελευταία ερευνητικά επιτεύγματα όσον αφορά τους αισθητήρες φραγμάτων περίθλασης(diffraction grating sensors).

Ειδικότερα, το υλικό  $\text{CuCl}_2$  δεν έχει χρησιμοποιηθεί ως ενεργό υλικό σε αισθητήρες φραγμάτων περίθλασης(diffraction gratings sensors) για ανίχνευση αμμωνίας, παρ'όλα αυτά έχει χρησιμοποιηθεί σε χημικό αισθητήρα οπτικών ινών ως συστατικό υλικό για την παρασκευή ενός πορώδους sol-gel υλικού το οποίο εναποτίθεται στην οπτική ίνα αποτελώντας με αυτόν τον τρόπο το ενεργό υλικό[3].Ο χημικός αισθητήρας χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση υγρασίας, αμμωνίας και πτητικών οργανικών ενώσεων. Σε αυτό τον μηχανισμό η αμμωνία διαχέεται μέσα στην ίνα σε υψηλές θερμοκρασίας και αντιδρά με αντιστρεπτό τρόπο με το  $\text{CuCl}_2$  σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο. Το σχηματιζόμενο σύμπλοκο ανιχνεύεται με φασματομετρική μέθοδο φτάνοντας την ανίχνευση 0,3ppm συγκέντρωσης αμμωνίας.

Το υλικό  $\text{NiCl}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί σε παρόμοια φωτονική διάταξη για την ανίχνευση σχετικής υγρασίας και αμμωνίας[10,11] χρησιμοποιώντας στο κομμάτι της κατασκευής των περιθλαστικών δομών, τη μέθοδο της άμεσης εγχάραξης με laser(direct laser etching). Παρόμοιος είναι και σε αυτήν την περίπτωση ο μηχανισμός ανίχνευσης. Οι δομές που δημιουργήθηκαν αποκρίθηκαν με υψηλή ευαισθησία σε μεγάλες τιμές της σχετικής υγρασίας ανιχνεύοντας μεταβολές του οπτικού σήματος έως και 15% σε συνολικές μεταβολές της σχετικής υγρασίας της τάξης του 50%(από 30%-80%) κάτι το οποίο διαπιστώθηκε και στη συγκεκριμένη εργασία παρατηρώντας μεγάλη απόκριση του υλικού  $\text{NiCl}_2$  στο νερό (παρ. 3.7.1, 3.7.3). Με την μέθοδο της άμεσης εγχάραξης με laser κατασκευάστηκαν φράγματα περίθλασης (με σταθερά φράγματος 60μm) με διαμορφωμένο το υλικό  $\text{NiCl}_2$ , δίνοντας απόκριση σε 190ppm αμμωνίας που δεν ξεπέρασε το 5% λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της σχετικής υγρασίας[9].

Συγκρίνοντας τα παραπάνω φράγματα με τα φράγματα περίθλασης που κατασκευάστηκαν με την μέθοδο της μαλακής λιθογραφίας(soft lithography), διαπιστώνουμε ότι η απόκριση τους με διαμορφωμένο το υλικό  $\text{NiCl}_2$  σε αντίστοιχη συγκέντρωση αμμωνίας(198ppm) έφτασε το 7,8%. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω του ότι κατά την εγχάραξη με laser δημιουργείται χημική

αλλοίωση στο ενεργό υλικό λόγω εκτίναξης(ablation) του. Η εκτίναξη του υλικού έχει ως αποτέλεσμα ανάμεσα από το φράγμα περίθλασης να υπάρχει μειωμένη συγκέντρωση των νανοκρυστάλλων  $\text{NiCl}_2$  γεγονός που μειώνει την αλληλεπίδραση του ενεργού υλικού με τον αναλύτη. Συνεπώς, η ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης νανοσωματιδίων ανάμεσα από τη δομή αυξάνει την αλληλεπίδραση με τα χημικά του περιβάλλοντος κάτι το οποίο επιτεύχθηκε με τη μέθοδο της μαλακής λιθογραφίας. Στις παρακάτω εικόνες μπορούμε να δούμε την εκτίναξη των νανοσωματιδίων ανάμεσα από τις χαραγές λόγω υψηλής δόσης ενέργειας ( $7.3 \text{ mJ/cm}^2$ ) και μία βελτιωμένη περιθλαστική δομή με αυξημένη την παρουσία των νανοσωματιδίων λόγω της μείωσης της δόσης ενέργειας ( $4.9 \text{ mJ/cm}^2$ ).



**Εικόνα 3.36 :** Φράγματα περίθλασης  $\text{NiCl}_2$  και η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων **(α)** για υψηλή δόσης ενέργειας  $7.3 \text{ mJ/cm}^2$ , **(β)** μειωμένη δόσης ενέργειας  $4.9 \text{ mJ/cm}^2$

Η επίτευξη ανίχνευσης αμμωνίας σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ( $\sim 0,3 \text{ ppm}$ ) όπως φαίνεται από την βιβλιογραφία έχει γίνει μόνο φασματοσκοπικά [3] κάτι το οποίο απαιτεί υψηλό εργαστηριακό κόστος. Θέλοντας να προσεγγίσουμε αντίστοιχα αποτελέσματα, παρακάτω προτείνονται κάποιες μέθοδοι βελτιστοποίησης των παραπάνω πειραματικών διαδικασιών. Η πρώτη αφορά τη δημιουργία φραγμάτων περίθλασης χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά, sol-gel υλικά με αυξημένο πορώδες (porosity), δηλαδή υλικά με κοιλότητες, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Με αυτόν τον τρόπο είναι πιο εύκολη και γρήγορη η διείσδυση του αερίου στο φράγμα περίθλασης, συνεπώς τα μόρια της αμμωνίας αλληλεπιδρούν όχι μόνο επιφανειακά με το υλικό αλλά και σε βάθος εκμεταλλεύοντας με αυτόν τον τρόπο τα αρχικώς μη ενεργά τμήματα του υλικού. Η παρασκευή τέτοιων υλικών μπορεί να γίνει μειώνοντας το pH των sol-gel υλικών ή διαλύοντας πολυμερικά δισκία στα πρόδρομα υλικά (TMOS, TEOS) αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το πορώδες του τελικού ενεργού υλικού. Μία άλλη μέθοδος που θα μπορούσε να εφαρμοστεί αφορά την άμεση προσρόφηση του ευαίσθητου υλικού από το φράγμα περίθλασης, το οποίο θα έχει δημιουργηθεί από κάποιο πρόδρομο υλικό, τοποθετώντας με

αυτόν τον τρόπο το ευαίσθητο υλικό στη επιφάνεια του φράγματος περίθλασης από όπου ξεκινά και η αλληλεπίδρασή του με τον αναλύτη. Μια επιπλέον παράμετρος βελτιστοποίησης που μπορεί να μελετηθεί είναι η εύρεση καταλληλότερων υποστρωμάτων που θα ευνοούν τη σύμμορφη επαφή με ενεργά υλικά, βοηθώντας με αυτόν τον τρόπο στην εύκολη κατασκευή λειτουργικών περιθλαστικών δομών. Η σημασία του τρόπου αλληλεπίδρασης των ενεργών υλικών με το υπόστρωμα είναι μία σημαντική παράμετρος η οποία συζητήθηκε και παραπάνω(παρ. 3.1).

Η δημιουργία αισθητήρων φραγμάτων περίθλασης για βιοχημική ανίχνευση είναι επίσης στο ερευνητικό επίκεντρο. Σε πρόσφατη μελέτη [12], επιτεύχθηκε η κατασκευή ενός αισθητήρα φραγμάτων περίθλασης χρησιμοποιώντας υπόστρωμα πυριτίου πάνω στο οποίο αρχικά εναποτέθηκε ένα στρώμα 20nm τιτανίου και 80 nm χρυσού. Στη συνέχεια με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης με ατμό(CVD) τα αέρια συστατικά που αντέδρασαν κοντά στο υπόστρωμα το οποίο θερμαινόταν, οδήγησαν στον σχηματισμό ενός επικαλυπτικού στρώματος διοξειδίου του πυριτίου( $\text{SiO}_2$ ). Το στρώμα αυτό βοήθησε στη χημική σύνδεση με το υδροτζέλ(hydrogel) που εναποτέθηκε στη συνέχεια, από το οποίο κατασκευάστηκε και το ανακλαστικό φράγμα περίθλασης. Το υδροτζέλ αυτό είναι πολύ ευαίσθητο σε μεταβολές του pH και έχει την ιδιότητα να διογκώνεται/συρρικνώνεται με αντιστρεπτό τρόπο. Συνεπώς, έγινε δυνατή η ανίχνευση βιολογικών διαλυμάτων των οποίων το pH αυξανόταν από 4,6 μέχρι 4,7 με βήμα 0,01 και από (5-5,1) αντιστοιχίζοντας την μεταβολή στο ύψος του φράγματος περίθλασης με την μεταβολή στην ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Ενδεικτικά, για μεταβολή του pH από 5-5,01 το ύψος του φράγματος περίθλασης αυξήθηκε κατά 23 nm, ενώ για μεταβολή από 5.01-5.02 κατά 47 nm.

Συνεπώς, η ανάπτυξη αισθητήρων βασισμένων σε φράγματα περίθλασης μπορεί να γίνει όχι μόνο για ανίχνευση αερίων αλλά και για ανίχνευση βιολογικών υγρών(biosensing). Μία επιπλέον πρόταση αποτελεί η δημιουργία αισθητήρα φράγματος περίθλασης με τη χρησιμοποίηση του συμπολυμερούς SPS-b-PtBS για τη κατασκευή ανακλαστικού φράγματος περίθλασης, το οποίο λόγω του ότι μόνο ένα μικρό μέρος του είναι υδρόφιλο (Σουλφονικό Στυρένιο) και ευαίσθητο σε πολικές ομάδες, δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από υδατικά διαλύματα και μπορεί να βρίσκεται στην επιφάνεια κάποιου βιολογικού υγρού χωρίς να αλλάζει η χημική του σύσταση. Ο διαφορετικός δείκτης διάθλασης του εκάστοτε βιολογικού υγρού σε σχέση με τον δείκτη διάθλασης του φράγματος περίθλασης θα μπορέσει να δώσει μεταβολές στις εντάσεις των κροσσών συμβολής, οι οποίοι θα προέρχονται από ανάκλαση.

Τέλος, ερευνητικό ενδιαφέρον έχει προκύψει και για την παρασκευή ενεργών υλικών (π.χ υλικά με κατάλληλες προσμίξεις, νέα πολυμερή) τα οποία να μπορούν νααλληλεπιδράσουν με μια μεγάλη γκάμα χημικών αερίων ώστε να γίνει δυνατή η πολλαπλή ανίχνευση(multi-sensing). Ο ακριβής προσδιορισμός της λειτουργικότητας τέτοιων υλικών για φωτονικές εφαρμογές αποτελεί

πρόκληση απαιτώντας περαιτέρω μελέτη των υλικών εφόσον η λειτουργικότητα αποδίδεται τις περισσότερες περιπτώσεις στο νανοσύνθετο χαρακτήρα τους.

## **4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ - POLYMER OPTICAL FIBER SENSOR (POFS)**

---

### **4.1 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ**

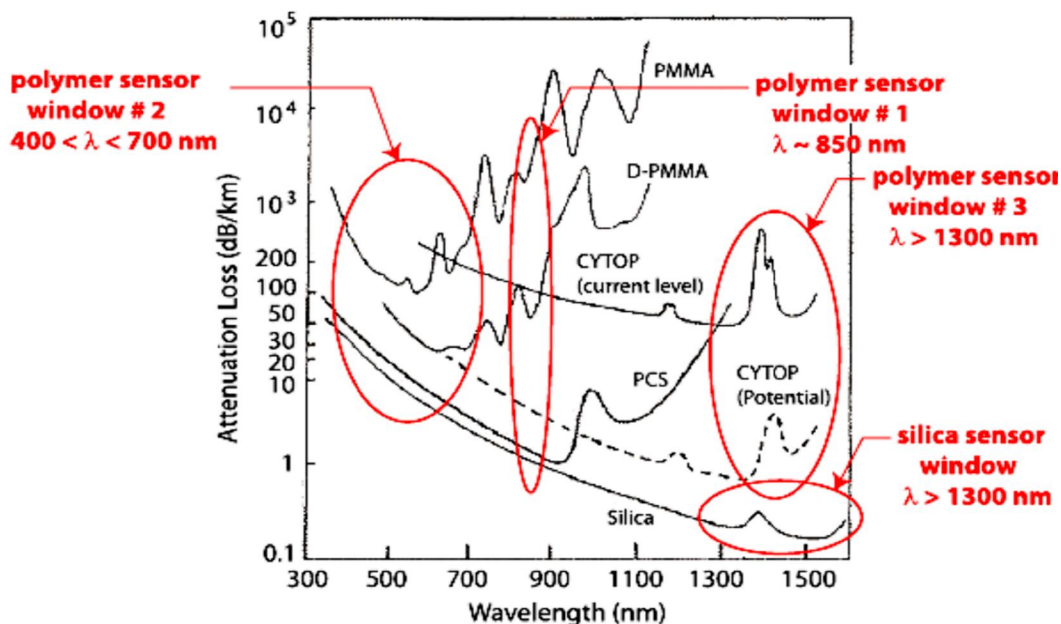
Οι πολυμερικές οπτικές ίνες μπορούν να διαμορφωθούν ώστε να λειτουργήσουν σαν αισθητήρες χημικών ουσιών (αερίων, υγρών), βιοχημικοί και βιολογικοί αισθητήρες[5], αισθητήρες φυσικών παραμέτρων όπως θερμοκρασίας, δονήσεων, στάθμης κτλ. Αποτελούν μια χαμηλού κόστους φωτονική πλατφόρμα η οποία πλέον αναπτύσσεται ταχύτατα λόγω των καινοτομιών στα πολυμερικά υλικά αλλά και των πολλών εφαρμογών που ικανοποιεί[15]. Παραδοσιακά η χρήση των Πολυμερικών Οπτικών Ινών (POF) ήταν εστιασμένη στην ανάπτυξη οπτικών συστημάτων επικοινωνίας μεγάλης ασφάλειας, τα οποία πλέον με τη χρήση νέων ειδικών πολυμερικών ινών χαμηλής εξασθένισης και ειδικού σχεδιασμού παρέχουν δυνατότητα υψίρρυθμης μετάδοσης της τάξης των Gbps. Οι πλαστικές ίνες λόγω της μεγάλης ελαστικότητάς τους έχουν χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρες παρακολούθησης δομικής κατάστασης κατασκευών-structural health monitoring (γέφυρες, σιδηρές κατασκευές, μπετόν κ.α.)[19]. Η ελαστικότητα των πολυμερικών ινών επίσης επιτρέπει την παρακολούθηση κατασκευών με εφαρμοζόμενες τάσεις και παραμορφώσεις μεγαλύτερες από 10%, ενώ αντίθετα οι αισθητήρες πυριτίου με Bragg grating φτάνουν μόνο μέχρι 0.1%. Οι πολυμερικές οπτικές ίνες ως ανεξάρτητη φωτονική υλοποίηση[6] μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να συνδυαστεί με φωτονικές αρχιτεκτονικές που περιγράφηκαν στο πρώτο κεφάλαιο π.χ αισθητήρες βασισμένοι σε φράγματα περίθλασης Bragg (Bragg Grating Sensors) και αισθητήρες επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (Surface Plasmon Resonance-SPR). Οι πολυμερικές οπτικές ίνες μπορούν πλέον να υλοποιηθούν ώστε να έχουν τα χαρακτηριστικά των παραδοσιακών γυάλινων ινών (Silica Fibers) όσο αφορά τους τρόπους μετάδοσης (μονότροπες) αλλά και την εσωτερική δομή τους (π.χ μικροδομημένες πολυμερικές ίνες(PCF)).

Ανάλογα με τη διάμετρο του πυρήνα και τη διάδοση των φωτεινών ακτίνων, υπάρχουν οι εξής κατηγορίες οπτικών ινών, οι πολύτροπες και οι μονότροπες. Στην πολύτροπη διάδοση το φωτεινό σήμα, το οποίο αποτελείται από πολλές φωτεινές ακτίνες, εισέρχεται στον πυρήνα της οπτικής ίνας. Η κάθε ακτίνα

ανακλάται με διαφορετική γωνία στα τοιχώματα του περιβλήματος και ανάλογα με τη γωνία με την οποία εισέρχεται η κάθε ακτίνα οδεύει κατά μήκος του πυρήνα της οπτικής ίνας διανύοντας διαφορετικό οπτικό δρόμο. Επειδή ακριβώς υπάρχουν πολλοί τρόποι μετάδοσης που αντιστοιχούν στις διαδρομές των ακτίνων, η διάδοση αυτή ονομάζεται πολύτροπη. Οι οπτικές ίνες που επιτρέπουν αυτού του είδους τη μετάδοση φωτός ονομάζονται πολύτροπες ίνες. Όπως είναι λογικό, κάθε τρόπος μετάδοσης έχει διαφορετικό μήκος.

## 4.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ

Το υλικό κατασκευής της οπτικής ίνας είναι το πολυμερές poly(methyl methacrylate) PMMA αλλά ανάλογα με την εφαρμογή μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα πιο εξειδικευμένα υλικά χαμηλότερης απορρόφησης όπως το CYTOP. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα φασματικής απορρόφησης (Εικόνα 4.1) οι πολυμερικές ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικά φασματικά παράθυρα χαμηλής απορρόφησης με πιο αποδοτικό για έναν αισθητήρα πολυμερικής ίνας το ορατό παράθυρο 400-700nm. Δεδομένου ότι το απαιτούμενο μήκος οπτικής ίνας για την υλοποίηση ενός αισθητήρα POF είναι μερικά cm έως μερικά μόνο μέτρα μήκους η αυξημένη απορρόφηση σε σχέση με την ίνες πυριτίου δεν δημιουργεί κανένα απολύτως πρόβλημα ή περιορισμό στην ανάπτυξή τους.

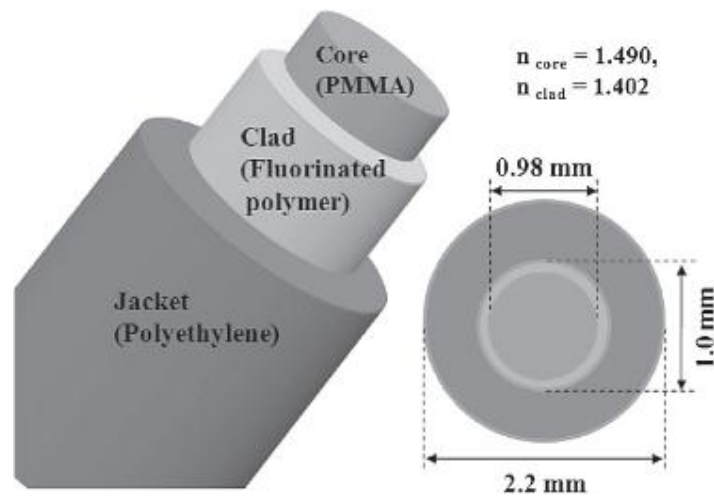


**Εικόνα 4.1 :** Απώλειες του διαδιδόμενου σήματος σε οπτικές ίνες κατασκευασμένες από διαφορετικά υλικά ( PMMA, D-PMMA, CYTOP, PCS και SILICA ) συναρτήσεως του μήκους κύματος[14].



Οι διαστάσεις της πολυμερικής οπτικής ίνας που χρησιμοποιήθηκε φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 4.2). Η οπτική ίνα αποτελείται από ένα πυρήνα (core) διάδοσης του φωτός διαμέτρου **0.980mm**, όπου η φωτεινή δέσμη εγκλωβίζεται μέσω του φαινομένου της ολικής ανάκλασης από τον μανδύα πάχους **20μm**. Η οπτική ίνα είναι προστατευμένη με περίβλημα (jacket) πολυαιθυλενίου με αποτέλεσμα το συνολικό πάχος της οπτικής ίνας να είναι **2.2 mm**. Ο δείκτης διάθλασης του πυρήνα είναι  $n_{\text{core}} = 1.49$ , ενώ του μανδύα είναι  $n_{\text{clad}} = 1.40$ . Πέρα από το σχετικό μικρό κόστος της πολυμερικής ίνας, αυτό που παίζει καθοριστικό ρόλο στη χρήση της είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της, όπου λόγω της μεγάλης διαμέτρου του πυρήνα είναι εύκολη η σύζευξη της ίνας με χαμηλού κόστους φωτεινές πηγές όπως φωτοεκπέμπουσες διόδους (LED). Η απαιτούμενη ισχύς και ηλεκτρική κατανάλωση αυτών των πηγών είναι πολύ χαμηλή όποτε είναι δυνατή η ενεργειακή αυτονομία του αισθητήρα. Το αριθμητικό άνοιγμα της οπτικής ίνας είναι  $NA=0.5$ , δηλαδή τόσο μεγάλο ώστε η διαχείριση της όπως και η διασύνδεσή της με LED να γίνεται εύκολα. Ο υπολογισμός του δείκτη διάθλασης του μανδύα της οπτικής ίνας υπολογίζεται από τη σχέση :

$$NA = (n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2)^{1/2} \quad [5]$$



**Εικόνα 4.2 :** Η δομή και οι γεωμετρικές διαστάσεις της πολύτροπης πολυμερικής οπτικής ίνας (POF)

Η παραπάνω οπτική ίνα είναι πολύτροπη, και συγκεκριμένα με βάση τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά μπορούμε να προσδιορίσουμε ακριβώς τους

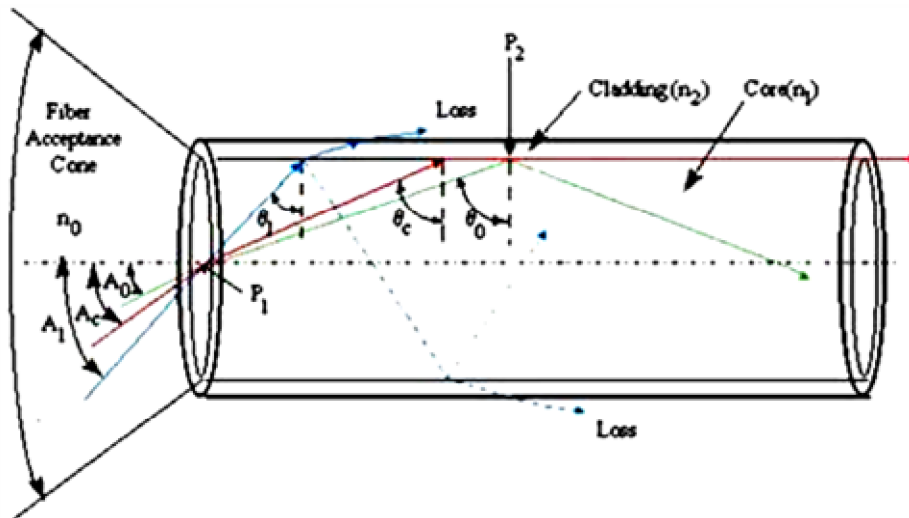
διαφορετικούς τρόπου διάδοσης(modes), υπολογίζοντας αρχικά την τιμή της παραμέτρου  $V$  ( $V$  parameter) σύμφωνα με τη σχέση :

$$V = 2\pi \cdot NA \cdot R / \lambda \quad [6]$$

όπου  $NA$  το αριθμητικό άνοιγμα της ίνας,  $R$  η ακτίνα της οπτικής ίνας και  $\lambda$  το μήκος κύματος της πηγής[13]. Η παραπάνω σχέση δίνει τιμή ίση με  $V=1,43 \times 10^5$ , κάτι το οποίο αποδεικνύει ότι η οπτική ίνα είναι πολύτροπη εφόσον δεν ισχύει η συνθήκη  $V < 2,405$ . Συνεπώς, γνωρίζοντας τον αριθμό  $V$ , ο αριθμός των τρόπων διάδοσης δίνεται από τη σχέση :

$$N = V^2/2 = 9,92 \cdot 10^5 \text{ modes} \quad [7]$$

Από αυτούς τους χιλιάδες τρόπους διάδοσης ένας αποτελεί τον βασικό ρυθμό(fundamental mode) κυματοδηγησης ενώ οι υπόλοιποι αποτελούν τους λεγόμενους υψηλότερους τάξης όρους(higher orders ή transverse modes), την ύπαρξη των οποίων θα εκμεταλλευτούμε κατάλληλα όπως θα δούμε παρακάτω.



Εικόνα 4.3 : Διαφορετικοί τρόποι διάδοσης σε μία πολύτροπη οπτικής ίνα

Τα διανύσματα του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στον πυρήνα και στον μανδύα, πρέπει να ικανοποιούν τις παρακάτω κυματικές εξισώσεις. Οι

λύσεις σχετίζονται με τις οριακές συνθήκες (διαχωριστική επιφάνεια πυρήνα-μανδύα) και κάθε ζεύγος αποτελεί έναν τρόπο διάδοσης[13].

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2 n^2(\omega)}{c^2} \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad [8]$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + \frac{\omega^2 n^2(\omega)}{c^2} \mathbf{H} = \mathbf{0} \quad [9]$$

Η εξάρτηση του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου κάθε τρόπου της ίνας στον άξονα z, είναι της μορφής  $e^{i\beta z}$ , όπου  $\beta$  η σταθερά διάδοσης (ταχύτητα διάδοσης ενέργειας παλμού στην ίνα) του συγκεκριμένου τρόπου η οποία δίνεται από τη σχέση :

$$\beta = \omega n/c = 2\pi n/\lambda = kn \quad [10]$$

Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν έχουμε διάδοση μονοχρωματικού κύματος (ένας τρόπος διάδοσης) σε ομογενές μέσο με δείκτη διάθλασης n. Στην πολύτροπη οπτική ίνα ορίζεται η κανονικοποιημένη σταθερά διάδοσης ως εξής :

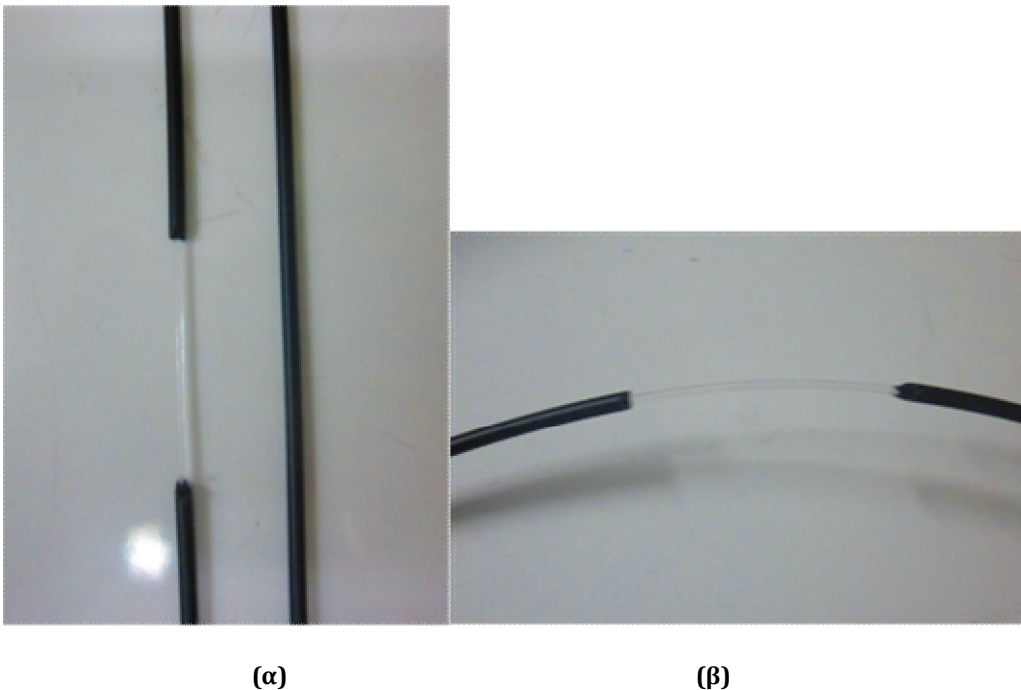
$$b \equiv \frac{\beta^2 - k^2 n_2^2}{k^2 n_1^2 - k^2 n_2^2} = \frac{n_{eff}^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} \quad [11]$$

όπου  $n_{eff}$  ο ενεργός δείκτης διάθλασης ( $n_{eff} = \beta/k$ ) και  $n_1, n_2$  οι δείκτες διάθλασης του πυρήνα και του μανδύα αντίστοιχα. Λόγω όμως των χιλιάδων τρόπων διάδοσης σε μια πολύτροπη πολυμερική ίνα δεν είναι δυνατή ή έστω υπολογιστικά εφικτή και αποδοτική η ανάλυση και προσομοίωσή της μέσω τυπικών μεθόδων ηλεκτρομαγνητικής ανάλυσης. Στη πράξη ακολουθούνται οπτικά μοντέλα γεωμετρικής οπτικής καθώς και ημιεμπειρικές μέθοδοι[18].

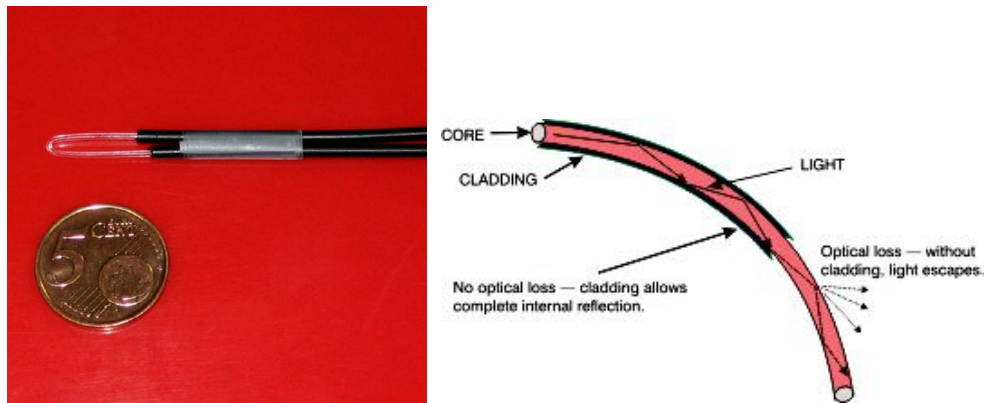
## 4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 4.3.1 ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΙΝΑΣ

Η πολυμερική οπτική ίνα μήκους 60cm τροποποιήθηκε κατάλληλα ώστε να λειτουργήσει ως αισθητήρας. Η διαδικασία διαμόρφωσης της έγινε ως εξής : Αρχικά αφαιρείτε ένα τμήμα του εξωτερικού περιβλήματος(jacket) της οπτικής ίνας(περίπου 5cm) με ένα νυστέρι προσέχοντας να μην χαραχτεί ο μανδύας(cladding) και ξεκινά η διαδικασία καμπύλωσης(bending) της απογυμνωμένης επιφάνειας. Χρησιμοποιώντας μία θερμική συσκευή(air hot gun) τοποθετημένη σε κατάλληλη απόσταση από την απογυμνωμένη επιφάνεια στέλνεται θερμός αέρας ο οποίος μαλακώνει το πολυμερικό υλικό και ασκώντας αργά δύναμη γίνεται η καμπύλωσή της. Με αυτόν τον τρόπο καμπυλώνεται μια μικρή επιφάνεια της οπτικής ίνας , η οποία θα αποτελέσει και την ενεργή επιφάνεια , χωρίς να επηρεάζεται το υπόλοιπο τμήμα της οπτικής ίνας.

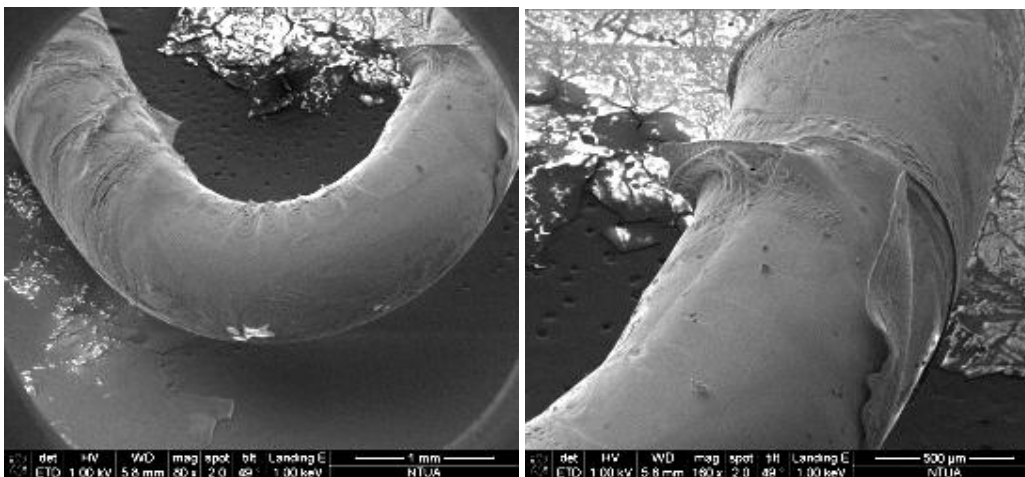


**Εικόνα 4.4 :** (α) Η πολυμερική οπτική πριν και μετά που έχει αφαιρεθεί το περίβλημα μήκους 5 cm και (β) η ενεργή περιοχή της οπτικής ίνας πριν υποστεί κάμψη



**Εικόνα 4.5 :** Η πολυμερική οπτική ίνα αφού έχει υποστεί κάμψη

Η κάμψη της πολυμερικής ίνας χωρίς την καταστροφή του πολυμερικού μανδύα αποτέλεσε μία δύσκολη διαδικασία καθώς ο ζεστός αέρας θα έπρεπε να μαλακώσει τόσο τον πολυμερικό μανδύα ώστε να γίνει η καμπύλωση του με την μικρότερη δυνατή μηχανική καταπόνηση, χωρίς όμως να λιώσει το πολυμερές ( $T < T_g$ ). Συνεπώς έπρεπε να βρεθεί η κατάλληλη απόσταση στην οποία θα τοποθετούνταν το πιστόλι θερμού αέρα από την οπτική ίνα, ο χρόνος στον οποίο θα συνέβαινε αυτή η διαδικασία αλλά και η κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ζεστού αέρα που θα εξέρχονταν από το πιστόλι προκειμένου η θερμοκρασία του αέρα που θα έφτανε στην οπτική ίνα να μην ξεπερνούσε τους 85 °C όπου λιώνει το πολυμερές. Ο έλεγχος για την σωστή καμπύλωση της οπτικής ίνας διαπιστώθηκε μέσω εικόνων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Παρακάτω (εικόνα 4.6 (α),(β)) βλέπουμε αλλοιώσεις του μανδύα της οπτικής ίνας που προκάλεσε η αυξημένη θερμοκρασία του ζεστού αέρα κατά τη διαδικασία καμπύλωσής της.

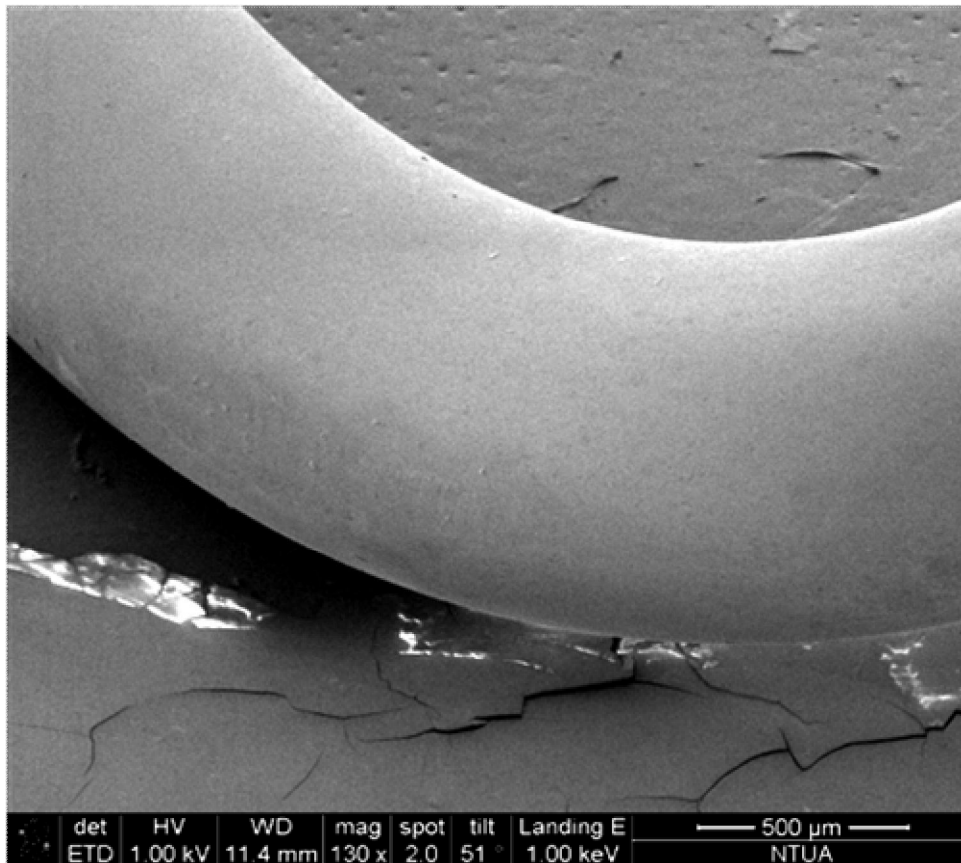


**(α)**

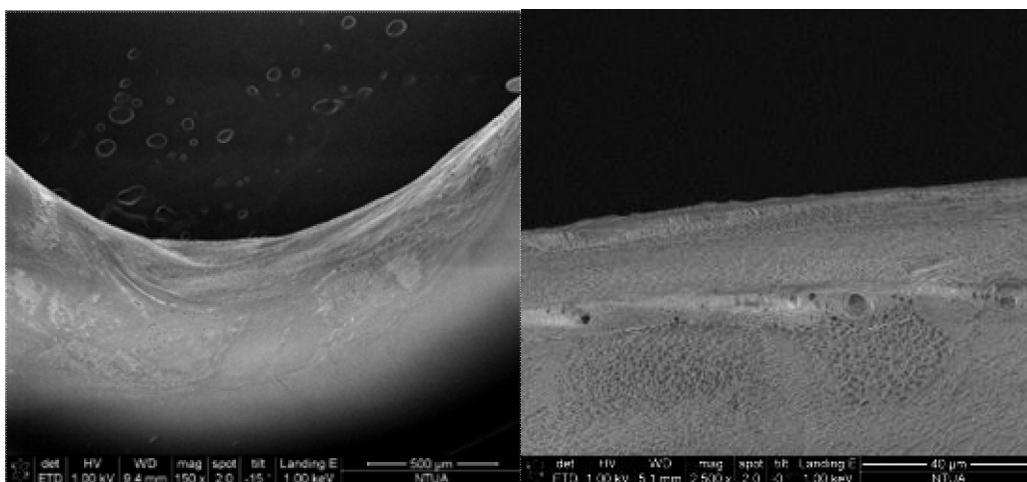
**(β)**

**Εικόνα 4.6 :** Απεικόνιση πολυμερικής οπτικής ίνας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) υπό γωνία 49°, όπου φαίνονται οι αλλοιώσεις του πολυμερικού μανδύα

Αφού διαμορφώθηκε κατάλληλα η οπτική ίνα (εικόνα 4.7), αρχικά επιχειρήθηκε εναπόθεση του συμπολυμερούς SPS-b-PtBS σε διαλύτη THF πάνω στην καμπυλωμένη επιφάνεια της πολυμερικής οπτικής ίνας με την τεχνική της εμβάπτισης (dip-coating). Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από το χρόνο εμβάπτισης. Η εξάτμιση του διαλύτη οδηγεί στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου στρώματος του υλικού στην επιφάνεια της οπτικής ίνας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (εικόνα 4.8), όπου είναι εμφανής η παραμόρφωση του πολυμερικού περιβλήματος λόγω της ακαταλληλότητας του διαλύτη ενώ στην εικόνα 4.7 φαίνεται η πολυμερική επιφάνεια του μανδύα πριν την εναπόθεση του ενεργού υλικού.

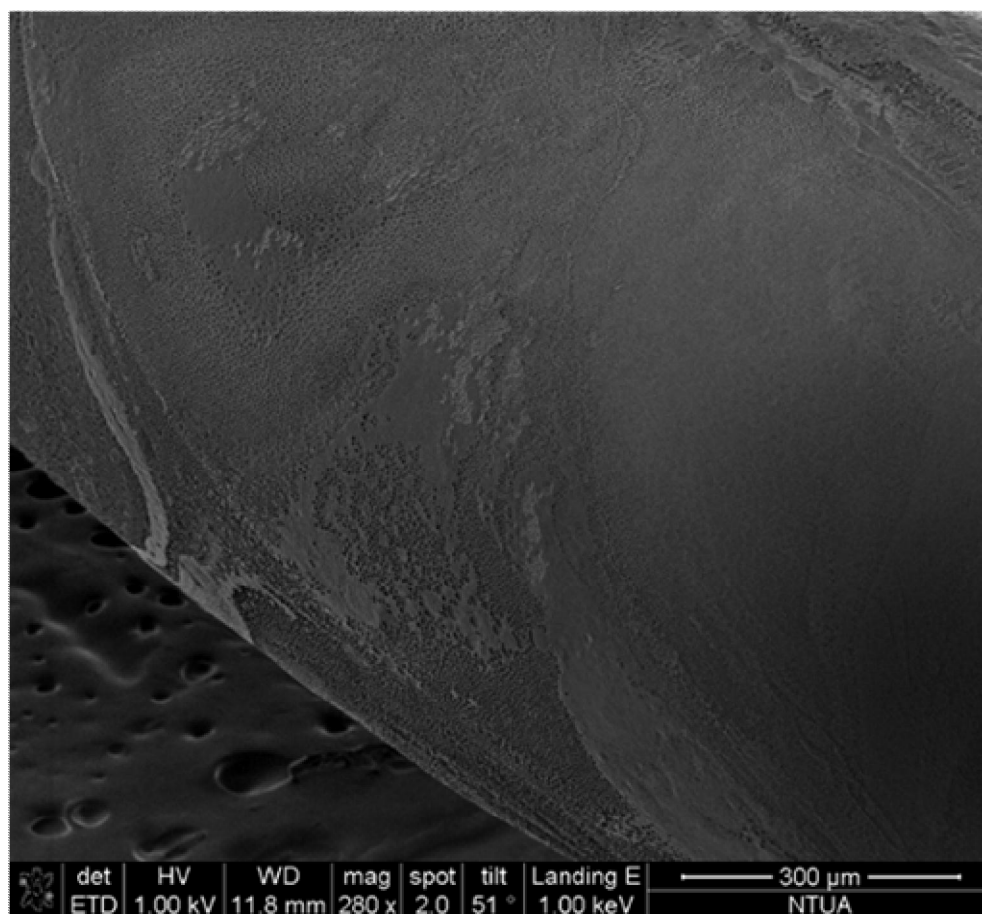


**Εικόνα 4.7 :** Απεικόνιση της πολυμερικής οπτικής ίνας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) υπό γωνία 51° πριν την εναπόθεση του ενεργού υλικού



(α)

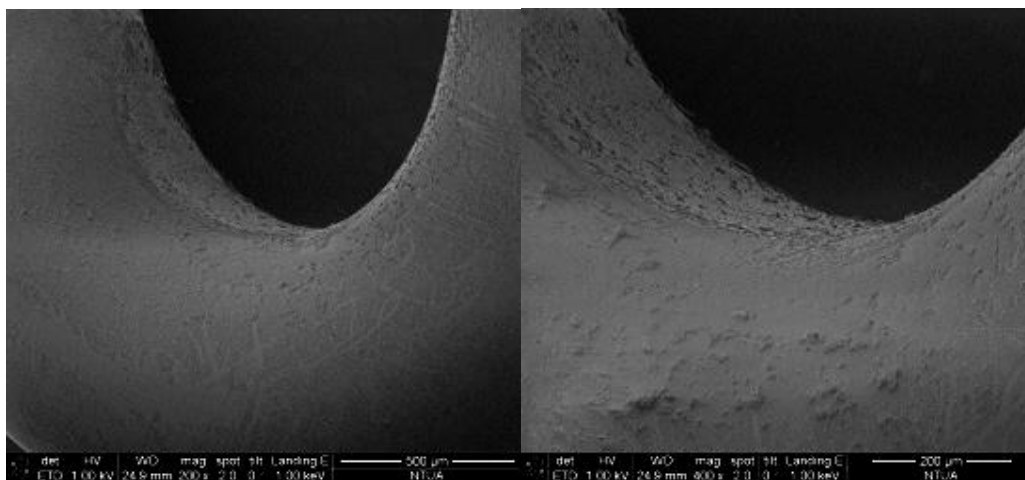
(β)



(γ)

**Εικόνα 4.8 :** (α), (β), (γ) Απεικόνιση πολυμερικής οπτικής ίνας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) υπό γωνία 51° με εναποτεθειμένο το συμπολυμερές SPS-*b*-PtBS σε διαλύτη THF

Στη συνέχεια, το δισυσταδικό πολυμερές διαλύθηκε σε μεθανόλη. Αν και η μεθανόλη δεν είναι καλός διαλύτης για καμία από τις δύο συστάδες του SPS-b-PtBS, με αποτέλεσμα τελικά να μην δημιουργείται ένα ομογενές διάλυμα, επιλέχθηκε ως διαλύτης διότι ο πολυμερικός μανδύας που καλύπτει την οπτική ίνα καθιστά απαγορευτική την χρήση άλλων οργανικών διαλυτών όπως διαπιστώθηκε παραπάνω. Αντίστοιχα, ακολούθησε η εναπόθεση του υλικού στην καμπυλωμένη και απογυμνωμένη επιφάνεια της οπτικής ίνας. Στις παρακάτω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται το εναποτεθειμένο συμπολυμερές πάνω στην ενεργή επιφάνεια της πολυμερικής ίνας χωρίς αυτή τη φορά να υπάρχει καταστροφή του πολυμερικού μανδύα. Το λεπτό στρώμα υλικού που επικαλύπτει την οπτική ίνα δεν είναι ομογενές, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε η μεθανόλη δεν διαλυτοποιεί πλήρως το δισυσταδικό συμπολυμερές.



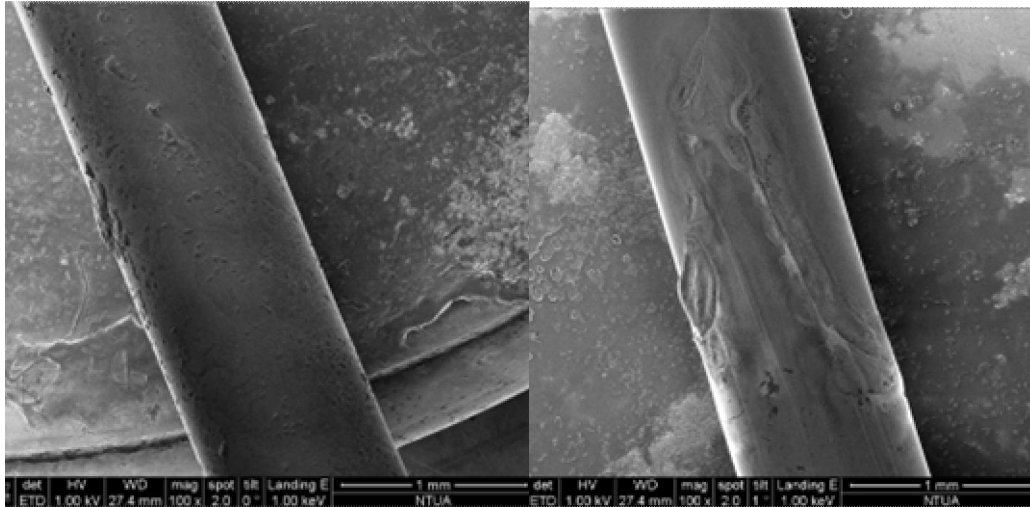
(α)

(β)

**Εικόνα 4.9 :** (α), (β) Απεικόνιση πολυμερικής οπτικής ίνας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) με εναποτεθειμένο το συμπολυμερές SPS-b-PtBS σε διαλύτη μεθανόλη

Στις παρακάτω εικόνες προκειμένου να γίνει μία άμεση σύγκριση για τον τρόπο με τον οποίο επικάθεται ποσότητα του υλικού SPS-b-PtBS στην επιφάνεια του πολυμερικού μανδύα ανάλογα με τον διαλύτη που χρησιμοποιείτε, έγινε εναπόθεση των υλικών με την τεχνική της εμβάπτισης σε δύο μη καμπυλωμένα τμήματα της πολυμερικής ίνας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις παρακάτω εικόνες όπου είναι εμφανής η παραμόρφωση του πολυμερικού μανδύα με το υλικό SPS-b-PtBS/THF ενώ το υλικό SPS-b-PtBS/methanol παρ' όλη την ανεπαρκή διάλυσή του έχει επιστρωθεί με επιτυχία.



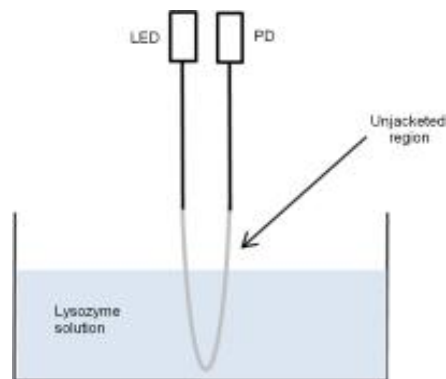


(α)

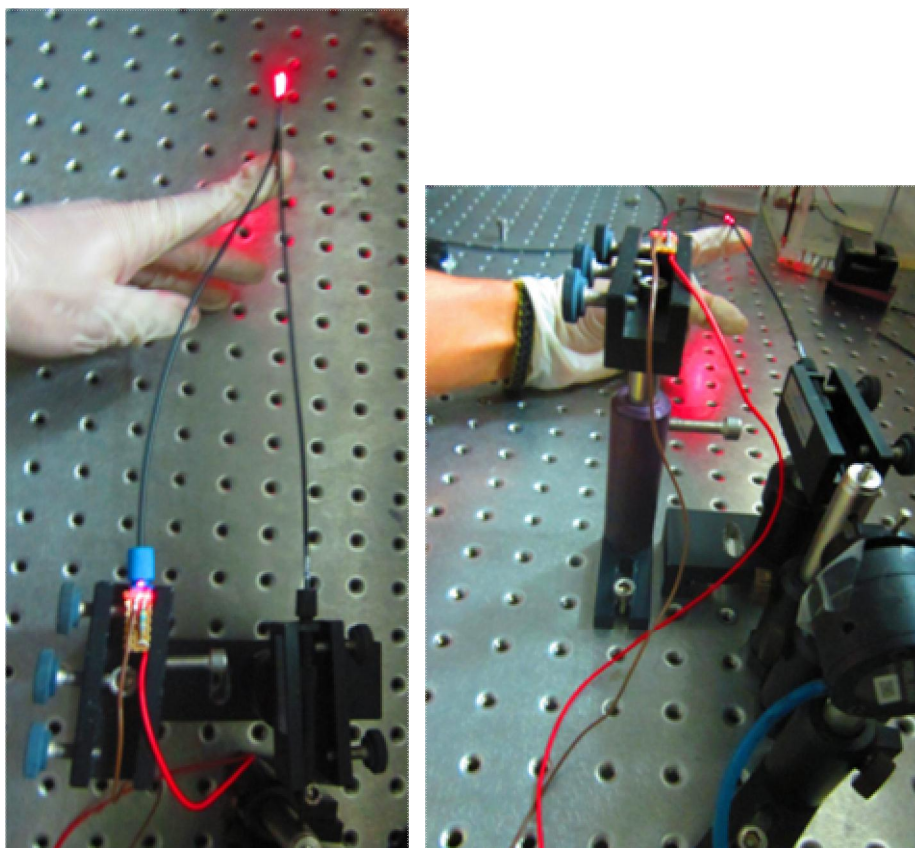
(β)

**Εικόνα 4.10 :** Απεικόνιση μη καμπυλωμένης πολυμερικής οπτικής ίνας μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) με εναποτεθειμένο το συμπολυμερές SPS-*b*-PtBS (α) σε διαλύτη μεθανόλη και (β) σε διαλύτη THF

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για δύο περιπτώσεις διαλυμάτων λυσοζύμης : Αρχικά η λυσοζύμη διαλύθηκε σε αποσταγμένο νερό και στη συνέχεια σε ρυθμιστικό διάλυμα(buffer solution) σε διάφορες συγκεντρώσεις( $0,2 \times 10^{-3} \text{gr/ml}$  μέχρι  $1 \times 10^{-3} \text{gr/ml}$ ). Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι το ρυθμιστικό διάλυμα προσομοιώνει έντονα τα βιολογικά υγρά, διότι εμφανίζει το ίδιο επίπεδο αλατότητας και οξύτητας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής : Αρχικά το καμπυλωμένο τμήμα της ίνας εμβαπτίζεται εντός αποσταγμένου νερού και ρυθμιστικού διαλύματος για να προσδιοριστούν οι τιμές αναφοράς(references) ενώ στη συνέχεια βυθίζεται στα παραπάνω διαλύματα λυσοζύμης παρατηρώντας την διαφορά απόκρισης στο σήμα εξόδου. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μία φωτοεκπέμπουσα δίοδο(LED) στα 650nm με μέγιστη ισχύ εξόδου 1mW και έναν μετρητή ισχύος(power meter),ο οποίος καταγράφει το σήμα εξόδου, όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 4.11 :** Σχηματικά η πειραματική Διάταξη



**Εικόνα 4.12 :** Πειραματική διάταξη στο Εργαστήριο Φωτονικής για Νανοεφαρμογές του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών

Ο αισθητήρας δοκιμάστηκε διαδοχικά χρησιμοποιώντας αραιωμένα διαλύματα λυσοζύμης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προκειμένου να προσδιοριστεί το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, το οποίο προσδιορίστηκε στα  $0,5 \times 10^{-3} \text{gr/ml}$ . Για να υπάρχει μια καλή στατιστική των μετρήσεων, το πείραμα για κάθε συγκέντρωση επαναλήφθηκε δέκα φορές λαμβάνοντας τη μέση τιμή των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στην παράγραφο 4.5. Προκειμένου να ενισχυθεί η απόκριση του αισθητήρα, το ενεργό κομμάτι της οπτικής ίνας στο οποίο έχει εναποτεθεί το συμπολυμερικό υλικό SPS-b-PtBS, βυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) για δέκα δευτερόλεπτα ενώ στη συνέχεια στέγνωσε με τη βοήθεια ροής αζώτου. Κατά την παρασκευή του συμπολυμερικού υλικού (ειδικότερα κατά τη σουλφόνωση) δημιουργούνται ομάδες σουλφονικού οξέος  $\text{SO}_3\text{H}^+$ , συνεπώς η εμβάπτιση της ίνας σε υδροξείδιο του νατρίου έχει ως αποτέλεσμα μία αντίδραση βάσης/οξέος και την παραγωγή ομάδων  $\text{SO}_3\text{Na}^+$  πάνω στο συμπολυμερικό υλικό. Στη συνέχεια το επεξεργασμένο κομμάτι με τη βοήθεια απιονισμένου νερού καθαρίστηκε και επαναλήφθηκαν πάλι αντίστοιχα πειράματα στα αραιωμένα διαλύματα λυσοζύμης παρατηρώντας μια αξιοσημείωτη βελτίωση της μετρούμενης απόκρισης όπως παρουσιάζεται στη παράγραφο 4.5.

## 4.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Ο μηχανισμός ανίχνευσης βασίζεται στη διαφοροποίηση της κυματοδότησης του φωτός μέσα στην ίνα, ανάλογα με τις μεταβολές που υπόκειται ο δείκτης διάθλασης του εξωτερικού περιβάλλοντος, αλλάζοντας την τιμή των απωλειών στην ισχύ. Η βασική διεργασία από φυσικής πλευράς είναι η τροποποίηση των συνθηκών κυματοδότησης μέσω κάμψης (bend) της οπτικής ίνας ώστε το εγκλωβισμένο στον πυρήνα οπτικό πεδίο/δέσμη να εξέλθει μερικώς προς τον μανδύα και εκεί στο εξωτερικό περιβάλλον. Αυτή η διεργασία αυξάνει τις απώλειες διάδοσης του φωτός και δημιουργεί ένα τρόπο αλληλεπίδρασης του φωτός με το περιβάλλον, εκεί όπου βρίσκεται η παράμετρος προς μέτρηση. Η κυματοδότηση του φωτός συμβαίνει για ένα βασικό ρυθμό (fundamental mode) συνεπώς στην πολύτροπη ίνα λόγω των οριακών συνθηκών που επιβάλλονται στο κύμα από τον κυματοδηγό, δημιουργούνται ρυθμοί κυματοδότησης (transverse modes) που ουσιαστικά είναι πιο ευάλωτοι στο να εξέλθουν από τον πυρήνα αυξάνοντας τις απώλειες φωτός. Οι απώλειες αυτές γίνονται ακόμα μεγαλύτερες με την κάμψη της οπτικής ίνας. Με αυτόν τον τρόπο καταφέρνουμε το φως τελικά να μην χάνεται αλλά να αλληλεπιδρά με το ενεργό υλικό.

Εκτός από την αύξηση των απωλειών, ο μηχανισμός ανίχνευσης στηρίζεται και στην αλληλεπίδραση του αποσβεννύμενου πεδίου (evanescent field) με το εναποθετειμένο ενεργό υλικό. Για να διαπιστώσουμε αν πράγματι συμβαίνει αυτή η αλληλεπίδραση θα πρέπει να λάβουμε υπόψη δύο παραμέτρους. Η μία παράμετρος εξαρτάται με το πώς αλλάζει ο δείκτης διάθλασης του τμήματος του περιβλήματος (cladding) που κάμπτεται πάνω στο οποίο έχει εναποθεθεί το ενεργό υλικό, κάτι το οποίο καθορίζει πόσα higher-orders modes ανακλώνται ή εξέρχονται από το κομμάτι αυτό. Η άλλη παράμετρος σχετίζεται με το αν το πάχος αυτού περιβλήματος είναι μικρότερο από το βάθος διείσδυσης (penetration depth) γιατί μόνο τότε μπορεί να υπάρξει αλληλεπίδραση μεταξύ του αποσβεννύμενου κύματος και του ενεργού υλικού. Ο προσδιορισμός βέβαια του πάχους του στρώματος του υλικού που εναποτίθεται είναι πολύ δύσκολος λόγω της καμπυλωμένης επιφάνειας η οποία δεν επιτρέπει την χρησιμοποίηση κλασικών μεθόδων μέτρησης, όπως π.χ προφίλομετρίας.

Ειδικότερα η ανίχνευση στα συγκεκριμένα πειράματα στηρίζεται στο γεγονός ότι το συμπολυμερές SPS-b-PtBS λόγω του αρνητικά φορτισμένου φορτίου[16] του αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με το υδατικό διάλυμα της λυσοζύμης, το οποίο είναι θετικά φορτισμένο[5]. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείτε ένα παχύτερο στρώμα ενζύμου/πρωτεΐνης πάνω στην καμπυλωμένη επιφάνεια της οπτικής ίνας, το οποίο με τη σειρά του προκαλεί μεταβολές στο δείκτη διάθλασης του υλικού. Λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης της αλληλεπίδρασης, μόνο η επιφάνεια των υλικών επηρεάζεται, ενώ ο κύριος όγκος του υλικού παραμένει ανεπηρέαστος. Η αλλαγή του δείκτη διάθλασής του υλικού

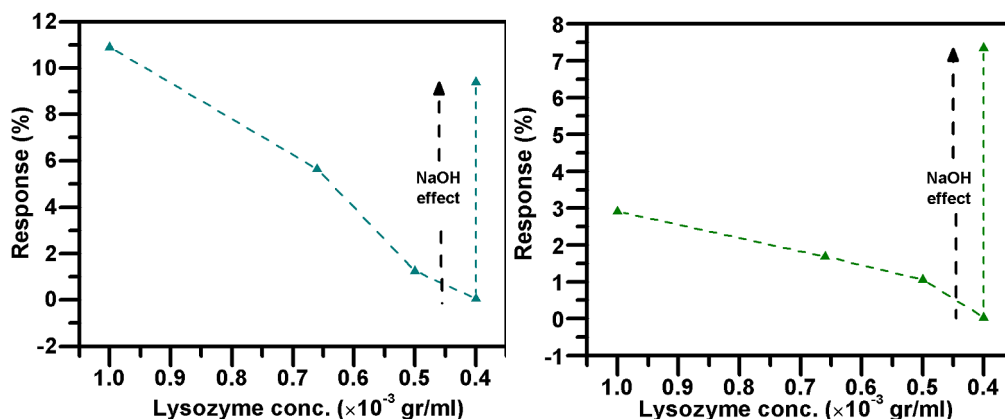
μεταβάλλει τον οπτικό δρόμο και τις απώλειες απορρόφησης, κάτι το οποίο αποτυπώνεται στην ένταση του σήματος εξόδου. Ο μηχανισμός λοιπόν, οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης όπου έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών και έχουμε συγκράτηση των ιόντων στην επιφάνεια του υλικού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία καταλήγοντας σε μία ηλεκτροστατική προσρόφηση[7].

## 4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι διαδοχικές μετρήσεις έδειξαν εξαιρετική επαναληψιμότητα όσον αφορά την απόκριση του αισθητήρα. Η απόκριση του αισθητήρα στην λυσοζύμη παρουσία τόσο του ρυθμιστικού διαλύματος όσο και του αποσταγμένου νερού φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα(εικόνα 4.13 ). Η απόκριση του αισθητήρα ορίζεται ως :

$$Response = \frac{I_{signal} - I_{reference}}{I_{reference}} \times 100\% \quad [11]$$

όπου στην περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος έφτασε το 10% ενώ στην περίπτωση του νερού το 3%. Η αύξηση της απόκρισης με την εμβάπτιση της οπτικής ίνας σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου(NaOH) ήταν σχεδόν δεκαπλάσια για το ρυθμιστικό διάλυμα και οκταπλάσια για το διάλυμα νερού.



Εικόνα 4.13 : Η απόκριση του αισθητήρα στη λυσοζύμη αραιωμένη (α) σε ρυθμιστικό διάλυμα(buffer solution) και (β) σε νερό σε διάφορες συγκεντρώσεις

## 4.6 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ / ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ

Συνοψίζοντας, διαμορφώθηκε κατάλληλα μία πολυμερική οπτική ίνα προκειμένου να λειτουργήσει ως αισθητήρας, όπου ανιχνεύθηκαν επιτυχώς χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης λυσοζύμης από  $0,5 \times 10^{-3} \text{gr/ml}$  μέχρι  $1 \times 10^{-3} \text{gr/ml}$  με σχεδόν ακαριαίους χρόνους απόκρισης λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης του μηχανισμού που περιγράφηκε, σε ένα εύρος απόκρισης (0-11%) για το ρυθμιστικό διάλυμα και (0-7,5%) για το νερό. Η αυξημένη απόκριση στην περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος (buffer solution) δίνει μια προστιθέμενη αξία στο δοκιμασμένο αισθητήρα, υποδεικνύοντας την υψηλή ευαισθησία του σε βιολογικά υγρά. Από τα παραπάνω πειράματα, παρουσιάστηκε μια νέα προσέγγιση στην ανίχνευση της λυσοζύμης χρησιμοποιώντας μια πολυμερική οπτική ίνα (POF) σε κατάλληλη κάμψη (bend). Στον αισθητήρα εναποτέθηκε το συμπολυμερές SPS-b-PtBS ως ευαίσθητο υλικό λόγω της ισχυρής ηλεκτροστατικής αλληλεπίδραση που προκαλείται με την παρουσία της λυσοζύμης. Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διάταξη αυτή είναι αποτελεσματική, χαμηλού κόστους, με χαμηλές απαιτήσεις ενέργειας, ενεργειακά αυτόνομη, επαναχρησιμοποιήσιμη και αποτελεί ένα αρχικό βήμα για περαιτέρω έρευνα.

Περαιτέρω μελέτη βρίσκεται σε εξέλιξη για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του συμπολυμερούς SPS-b-PtBS αλλά και για την παρασκευή νέων ενεργών υλικών για την ενίσχυση της απόκρισης. Μελέτη επίσης μπορεί να διεξαχθεί και για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να διαμορφωθεί και να συζευχθεί η οπτική ίνα σε κατάλληλα μετρητικά συστήματα. Μελλοντική προσπάθεια όσον αφορά το κομμάτι της διαμόρφωσης της οπτικής ίνας είναι η ανάπτυξη ενός συστηματικότερου τρόπου κάμψης (bend) της, από όπου θα μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι απώλειες φωτός (bend losses) σε σχέση με τον βαθμό καμπύλωσης της ίνας αλλά και η μεταβολή του δείκτη διάθλασης του καμπυλωμένου τμήματός της σε σχέση με τη δύναμη που του ασκείται. Συνεπώς θα μπορεί να υπολογιστεί ο ελαστο-οπτικός συντελεστής, που δίνει τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης με την εφαρμοζόμενη ελαστική παραμόρφωση. Επίσης, είναι αναγκαίος ένας νέος τρόπος εναπόθεσης του ενεργού υλικού ο οποίος να μπορεί να ελεγχθεί με ακρίβεια, από όπου θα μπορεί να γίνει συσχέτιση του πάχους του στρώματος που εναποτίθεται, της απορρόφησης του υλικού και κατ' επέκταση της μεταβολής του σήματος εξόδου. Η βελτιστοποίηση των παραπάνω παραμέτρων σε συνδυασμό με τον έλεγχο ανίχνευσης διαφορετικών πρωτεϊνών αλλά και άλλων βιοϋλικών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός ολοκληρωμένου βιοαισθητήρα. Επίσης η χρησιμοποίηση γυάλινων ινών (silica fibers) αποτελεί μία εναλλακτική λύση όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ενεργά υλικά σε διαλύτες ακατάλληλους για πολυμερικές επιφάνειες, όπως είναι

το τετραυδροφουράνιο (THF), το οποίο παραμορφώνει την επιφάνεια της πολυμερικής ίνας.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. **A. El Sachat**, N. Aspiotis, L. Athanasekos, M. Vasileiadis, G. Mousdis, S. Pispas, N.Vainos and C. Riziotis : "***Diffractive ammonia sensors based on sol-gel nanocomposite materials***", Sensor Letters, accepted (2012)
2. N. Aspiotis, **A. El Sachat**, L. Athanasekos, M. Vasileiadis, G. Mousdis, S. Pispas, N. Vainos and C. Riziotis : "***Ultra low cost rapid prototyping of diffraction grating remote point sensors***", International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers IC-MAST, May24-28, Budapest, Hungary, (2012). (accepted, to be published in Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795)
3. L. Athanasekos, N. Aspiotis, **A. El Sachat**, S. Pispas and C. Riziotis : "***Novel polymer optical fiber sensor employing diblock copolymer material for lysozyme detection applications***", International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers IC-MAST, May24-28, Budapest, Hungary, (2012). (accepted, to be published in Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795)
4. L. Athanasekos, **A. El Sachat**, N. Aspiotis, S. Pispas and C. Riziotis : "***Novel photonic multi-agent sensing scheme using sensitive block copolymer on polymer optical fibers***" (to be submitted in *Advanced Functional Materials(AFM)* )

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz : *Enhancement of the resolution of surface plasmon resonance biosensors by control of the size and distribution of nanoparticles*, Sens. Actuators B Vol. 54, p. 3, **(1999)**
2. J. Wen and G.L. Wilkes : *Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach*, Chem.Mater. Vol8, **(1996)**
3. S. Tao, SQ Fanguy, JC Xu, LN : *Sol-gel derived porous silica as a constituent material for designing optical fiber chemical sensors* , Semiconductor Materials for Sensing, Material Research Society Symposium, proceedings, Vol. 828 , p. 69-76, **(2005)**
4. R. Pethig, J. R. Price: Proc. Int. Symp. on Quant. Biology and Quantum Pharmacology, Vol. 30, p. 39, **(1986)**
5. Otto S. Wolfbeis : *Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors*, Anal. Chem., Vol. 78, p. 3859-3874, **(2006)**
6. B.D. MAC CRAITH, C. MC DONAGH, A.K. MCEVOY, T. BUTLER, G. O'KEEFFE AND V. MURPHY : *Optical Chemical Sensors based on Sol-gel Materials :Recent Advantages and critical Issues*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, p. 1053–1061, **(1997)**
7. L. Dewimille, B. Bresson, L. Bokobza : *Polymer nanocomposites*, Seminar on Nanomaterials, Vol. 5, p. 4135-43, **(2005)**
8. Y. Xia and G. M. Whitesides : *Soft Lithography*, Annu. Rev. Mater. Sci Vol. 28, p. 153, **(1998)**
9. A. Meristoudi, L. Athanasekos, M. Vasileiadis, S. Pispas, G. Mousdis, E. Karoutsos, D. Alexandropoulos, H. Du, A. Tsigara, K. Kibasi, A. Perrone and N A. Vainos : *Nanocomposites hybrid photonic media for remote point sensors*, Journal of Pure and Applied Optics, Vol. 11 , p. 034005, **(2009)**
10. M. Vasileiadis, L. Athanasekos, A. Meristoudi, D. Alexandropoulos, G. Mousdis, E. Karoutsos, A.Botsialas and N. A. Vainos : *Diffraction optic sensor for remote point detection of ammonia*, Opt. Lett. Vol.35, p. 1476, **(2010)**
11. M. Vasileiadis, D. Alexandropoulos, V. Karoutsos, L. Athanasekos, M. Sigalas and N. A. Vainos : *Optimized design of remote point diffractive optical sensors*, Journal of Optics, Vol. 12, **(2010)**
12. C.L Chang, Z. Ding, Venkata N. L. R. Patchigolla, B. Ziaie, and Cagri A. Savran : *Reflective Diffraction Gratings from Hydrogels as Biochemical Sensors*, Sensors Journal, Vol. 12, **(2012)**
13. J. Zubia and J. Arrue : *Plastic optical fibers : An Introduction to their technological processes and applications*, Optical fiber technology, Vol.7, p. 101-104, **(2001)**

14. V. Pruneri, C. Riziotis, P.G.R. Smith, and A. Vasilakos : *Fiber and Integrated Waveguide-Based Optical Sensors*, Journal of Sensors, Article ID 171748, doi : 10.1155/171748, **(2009)**
15. C. Riziotis, D. Dimas, S. Katsikas, A.C. Boucouvalas : *Photonic sensors for autonomous wireless sensing nodes*, Proceedings of the 23rd International Congress on Condition Monitoring and Diagnostic Engineering Management, “Advances in Maintenance and Condition Diagnosis Technologies Towards Sustainable Society”, 28 June- 02 July, Nara, (2010), Japan, COMADEM 2010, Sunrise Publishing Limited, Hikone, Shiga, ISBN : 978-488325419-4, pp. 669-676, **(2010)**
16. L. Athanasekos, S. Pispas, C. Riziotis : *Novel Block Copolymers for Multi-Agent Detection Using Polymer Optical Fibers*, SPIE Photonics Europe, 16-19 April 2012, Square Brussels Meeting Centre, Brussels, Belgium, Proc. SPIE 8426, 842615, **(2012)**
17. I. J. G. Sparrow, P. G. R. Smith, G. D. Emmerson, S. P. Watts, and C. Riziotis : *Planar Bragg Grating Sensors—Fabrication and Applications : A Review*, Journal of Sensors, vol. 2009, Article ID 607647, **(2009)**
18. K. Peters : *Polymer optical fiber sensors—a review*, North Carolina State University, USA, IOP PUBLISHING, SMART MATERIALS AND STRUCT. **(2011)**
19. C. Riziotis, L. Eineder, L. Bancallari, G. Tussiwand : *Structural health monitoring of solid rocket motors propellant using polymer optical fibers*, International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers IC-MAST, May24-28, Budapest, Hungary, **(2012)**. (accepted, to be published in Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795)
20. Mohamed Abdelgawad, Michael W. L. Watson, Edmond W. K. Young, Jared M. Mudrik, Mark D. Ungrin and Aaron R. Wheeler : *Soft lithography : masters on demand*, Technical Note, *Lab on a Chip*, **(2011)**
21. A. Mata, Aaron J. Fleischman and S. Roy : *Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems*, Biomedical Microdevices, **(2005)**
22. R. H. Georgieva, P. S. Vassileva, A. K. Detcheva, D. K. Voykova, T. I. Gerganova, Y. Y. Ivanova : *Synthesis, characterization and adsorption properties of nanostructured hybrid materials modified by boron and zirconium*, Cent. Eur. J. Chem. Vol. 10, p.1484 – 1494, **(2012)**
23. G.C. Righini, A. Tajani and A. Cutolo: *Introduction to Optoelectronic Sensors*, World Scientific, Singapore, **(2009)**
24. P. V. Lambeck : *Integrated optical sensors for the chemical domain*, Meas. Sci. Technol. Vol. 17, p. 93, **(2006)**
25. K.t. Ramesh : *Nanomaterials-Mechanics and Mechanisms*, the Johns Hopkins University Baltimore, MD 21218, USA, p. 142, **(2009)**
26. A. Sayari, M. Jaroniec : *Nanoporous Materials*, Proceedings of the 5th International Symposium, Vancouver, Canada, p. 757, 25 - 28 May **(2008)**



- 27.S. Mathur, M. Singh : *Nanostructured Materials and Nanotechnology II*, p. 254, **(2009)**
- 28.A. Muramatsu, T.Miyashita : *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials*, Advances in Materials Research, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, p.290, **(2009)**
- 29.R. Kashyap and G. Nemova : *Surface Plasmon Resonance-Based Fiber and Planar Waveguide Sensors*, Article ID 645162, **(2009)**