



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Νικόλαος Π. Μπρίλης

**Επιβλέπων :** Δημήτρης Μ. Τσαμάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2004





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένα οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Νικόλαος Π. Μπρίλης

**Επιβλέπων : Δημήτρης Μ. Τσαμάκης**

Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2004.

.....  
Δ. Τσαμάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Κ. Δέρβος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Α. Μπουντουβής  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2004

.....  
Νικόλαος Π. Μπρίλης

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

Copyright © Νικόλαος Π. Μπρίλης

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και των παραμέτρων αίσθησης σε περιβάλλον αερίων, λεπτών υμενίων ημιαγωγίων οξειδίων με έμφαση στο οξείδιο του ψευδαργύρου (Zinc Oxide, ZnO).

Αρχικά αναφέρονται οι βασικοί τύποι αισθητήρων που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς, οι μηχανισμοί ανίχνευσης που χρησιμοποιούν και συγκρίνονται με τους αισθητήρες ημιαγωγίων στρωμάτων τύπου αντίστασης.

Ακολουθεί μια γενική επισκόπηση των ιδιοτήτων των ημιαγωγίων οξειδίων μετάλλων και των μεταβολών τους ανάλογα με το πάχος των εναποτιθέμενων στρωμάτων (τεχνολογίες λεπτών/παχέων στρωμάτων). Γίνεται γενική αναφορά στους μηχανισμούς αίσθησης αερίων στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων οξειδίων και στην επίδραση που έχουν στους μηχανισμούς αυτούς οι διάφοροι καταλύτες. Παρουσιάζονται εκτός από τους μηχανισμούς αίσθησης και τα διάφορα φαινόμενα αστάθειας (π.χ. επίδραση υγρασίας) και γήρανσης που παρατηρούνται σε αισθητήρες τύπου αντίστασης.

Στη συνέχεια γίνεται μια εκτενής περιγραφή των ιδιοτήτων του οξειδίου του ψευδαργύρου, όσον αφορά την ηλεκτρονική και κρυσταλλική του δομή και ακολουθεί ο συσχετισμός τους με τις παραμέτρους αίσθησης αερίων και ειδικά με το υδρογόνο. Από το συσχετισμό αυτό προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για την επίδραση που έχουν οι κατασκευαστικές παράμετροι στην ανάπτυξη ημιαγωγίων αισθητήριων διατάξεων με βάση το ZnO.

Ακολουθεί το πειραματικό μέρος της εργασίας, όπου περιγράφονται και συγκρίνονται μεταξύ τους οι κύριες μέθοδοι κατασκευής λεπτών

στρωμάτων και ειδικά η εναπόθεση με παλμικό laser (pulsed laser deposition, PLD) και η επαγόμενη από δέσμη ιόντων χημική εναπόθεση υπό ατμό (ion beam induced chemical vapor deposition, IBICVD), καθώς οι δυο αυτές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των λεπτών υμενίων ZnO που μελετήθηκαν στο εργαστήριο.

Κατόπιν αναφέρονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον ηλεκτρικό και κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων ZnO, όπως η μέθοδος 4 επαφών του Van der Pauw και η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (x-ray diffraction, XRD) αντίστοιχα, και η επίδραση συνθηκών, όπως η μέθοδος και η θερμοκρασία κατασκευής και η θερμοκρασία λειτουργίας των αισθητήρων, στις ηλεκτρικές παραμέτρους, αλλά κυρίως στις παραμέτρους αίσθησης του υδρογόνου. Επίσης μελετάται η επίδραση του ενδοκρυσταλλικού και ατμοσφαιρικού οξυγόνου καθώς και του τύπου του υποστρώματος στις παραμέτρους αυτές, με βάση μετρήσεις αγωγιμότητας-θερμοκρασίας σε περιβάλλον κενού. Τέλος, μετρήσεις της δυναμικής απόκρισης των υμενίων παρουσία ρεύματος υδρογόνου σε περιβάλλον αέρα, αποδεικνύουν ότι χημικοί αισθητήρες βασισμένοι σε αυτά μπορούν άμεσα να υλοποιηθούν.

### **Λέξεις Κλειδιά**

Οξείδιο ψευδαργύρου, Αισθητήρες Υδρογόνου, Ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, Λεπτά στρώματα, Παχέα Στρώματα, Μηχανισμός Οξυγόνου, Γήρανση, Υγρασία, Καταλύτες, Εναπόθεση με παλμικό laser, Επαγόμενη από δέσμη ιόντων χημική εναπόθεση υπό ατμό, Van der Pauw, περίθλαση ακτίνων X

## Abstract

The scope of this diploma thesis is the study of the electric and gas-sensing properties of thin semi-conducting films and in particular of thin films based on zinc-oxide (ZnO).

Initially, there is a brief reference to the basic sensor types available and the operating principles of each category. All types are compared to the semi-conducting thin-film resistive-mode one.

Secondly, a general review of the semi-conducting metal-oxides properties along with their variation with the thickness of deposited films is given (thin/thick film technologies). The gas-sensing mechanisms on the surface of grown thin-films and the catalysts' effects on them are also reported in detail. Apart from the presentation of all possible gas-sensing mechanisms, the common instability-provoking (e.g. moisture effect) and degrading factors associated with thin semi-conducting oxides are also reported.

What follows is a thorough description of the electronic and lattice properties of ZnO and how these properties affect the ZnO thin-films gas-sensing performance, especially in the presence of hydrogen. One can then conclude on the effect of fabrication methods being followed on the gas-sensing parameters of ZnO-based sensors. Next is the experimental section, where one can find the major thin-film fabrication techniques – especially the pulsed laser ablation (PLD) and the ion-beam induced chemical vapor deposition (IBICVD), since all thin-film samples examined were fabricated using these two methods.

Afterwards, all techniques used for the electronic and crystallographic characterization of the ZnO thin-films are reported, like the 4-point Van der Pauw technique and the X-ray diffraction (XRD)

respectively. Factors, like deposition and working temperature and deposition technique that have an effect on the electrical and gas-sensing properties are also examined, as well as the influence of the lattice and ambient oxygen and substrate material on them, determined by conductivity vs temperature measurements carried out in vacuum.

Finally, dynamic resistivity response measurements in presence of hydrogen current in ambient air, show that sensors based on the thin-films examined can be straightforwardly implemented.

### **Keywords**

Zinc-Oxide, Hydrogen Sensors, Semi-conducting metal-oxides, Thin films, Thick films, Oxygen process, Aging effect, Humidity effect, Catalysts, Pulse Laser Ablation, Ion-Beam Induced Chemical Vapor Deposition, Van der Pauw, X-ray diffraction (XRD)



## Ευχαριστίες

Η πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ως έχει δεν θα είχε καταστεί δυνατή χωρίς τη συμβολή των παρακάτω προσώπων. Οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή ΕΜΠ και επιβλέποντα Δημήτρη Τσαμάκη για την ουσιαστική καθοδήγηση που προσέφερε κατά την πειραματική και συγγραφική διαδικασία, τον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Σαργέντη για τις πολύτιμες συμβουλές του και τη βοήθεια στις μετρήσεις, τον τεχνικό υπεύθυνο του Εργαστηρίου Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Κώστα Κονιδάρη για την ουσιαστική βοήθεια στην υπερπήδηση των όποιων τεχνικών δυσκολιών, τον Διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ Πέτρο Κασιμάτη για τη βοήθειά του σχετικά με τη μέθοδο AP-CVD, τους ερευνητές του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Κομπίτσα Μιχάλη, Φυσικό και Γιαννουδάκο Άγγελο, Διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ για την άριστη συνεργασία και κατασκευή υμενίων με τη μέθοδο R-PLD, τον Dr. Juan P. Espinós Manzoigo για την παροχή των δειγμάτων ZnO που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο IBICVD και τη Διπλωματούχο Ηλεκτρολόγο Μηχανικό ΕΜΠ Αθηνά Μπελέρη για την υποστήριξή της κατά τη διάρκεια της πειραματικής και συγγραφικής διαδικασίας.

*Αφιερώνεται στην Αθηνά  
και στην οικογένειά μου*

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	5
Abstract .....	7
Ευχαριστίες .....	9
Κεφάλαιο 1 : Αισθητήρες αερίων .....	13
1.1 Εισαγωγή .....	13
1.2 Τεχνολογίες αισθητήρων αερίων .....	14
1.2.1 Αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Waves, SAW) .....	15
1.2.2 Αισθητήρες ημιαγωγικών στρωμάτων (οξειδίων μετάλλων) .....	15
1.2.3 Αισθητήρες αγωγικών πολυμερών .....	17
1.2.4 Αισθητήρες μηχανικού τύπου (μικρο-μηχανικές διατάξεις) .....	18
1.2.5 Αισθητήρες ηλεκτρολυτικού τύπου (ηλεκτροχημικοί) .....	19
1.2.6 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες .....	20
1.2.7 Χρωματομετρικοί αισθητήρες .....	21
1.2.8 Αισθητήρες Υπερύθρου (I.R.) .....	22
Αναφορές .....	22
Κεφάλαιο 2 : Ημιαγώγιμα Οξειδία Μετάλλων ως Αισθητήρες Αερίων .....	25
2.1 Εισαγωγή .....	25
2.2 Τεχνολογίες λεπτών/παχέων στρωμάτων .....	25
2.3 Ηλεκτρικές και κρυσταλλικές ιδιότητες - Γενικά .....	27
2.4 Μηχανισμοί μεταβολής της αγωγιμότητας σε ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων .....	31
2.4.1 Φυσική και χημική απορρόφηση .....	32
2.4.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας .....	36
2.4.3 Αντιδράσεις χημικής απορρόφησης σε οξειδία μετάλλων .....	39
2.4.4 Επίδραση των ατελειών σώματος (bulk) και της επιφάνειας στο μηχανισμό αίσθησης αερίων .....	42
2.4.5 Επίδραση υγρασίας .....	45
2.4.6 Επίδραση καταλυτών .....	49
Αναφορές .....	51
Κεφάλαιο 3 : Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ως υλικό αίσθησης αερίων .....	53
3.1 Εισαγωγή .....	53
3.2 Χρήσεις – Ιδιότητες .....	54
3.2.1 Η ενδογενής αγωγιμότητα του ZnO .....	58
3.2.2 Επίδραση της επιφάνειας στις αντιδράσεις αίσθησης .....	64
3.3 Αντιδράσεις αερίων στην επιφάνεια λεπτών film ZnO .....	73
Αναφορές .....	77

Κεφάλαιο 4 : Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών ημιαγωγικών στρωμάτων .....	81
4.1 Εισαγωγή .....	81
4.2 Μέθοδοι φυσικής εναπόθεσης από ατμό (PVD).....	83
4.2.1 Εξάχνωση.....	83
4.2.1.1 Εναπόθεση με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition) .....	84
4.2.1.2 Επιταξία μοριακής δέσμης .....	85
4.2.2 Θρυμματισμός (sputtering).....	86
4.2.3 Επικάλυψη ιόντων .....	88
4.3 Χημική εναπόθεση από Ατμό (CVD) .....	88
Αναφορές .....	91
Κεφάλαιο 5 : Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων ZnO. Εφαρμογή τους ως στοιχείων αίσθησης.....	92
5.1 Εισαγωγή .....	92
5.2 Ηλεκτρικός & κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός .....	93
5.3 Μετρήσεις dc αγωγιμότητας εν κενώ .....	100
5.4 Δυναμική απόκριση της αγωγιμότητας των λεπτών υμενίων ZnO παρουσία υδρογόνου.....	104
Αναφορές .....	118
Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	119
6.1 Συμπεράσματα.....	119
6.2 Προοπτικές .....	122
Παράρτημα.....	124
Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων οξειδίων με τη μέθοδο τεσσάρων επαφών του Van der Pauw.....	124
Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τις μετρήσεις.....	130

# Κεφάλαιο 1 : Αισθητήρες αερίων

## 1.1 Εισαγωγή

Ο τομέας των αισθητήρων αερίων είναι από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς, τόσο σε εμπορικό, όσο και σε ερευνητικό επίπεδο. Η έρευνα εστιάζεται κυρίως στη μείωση του μέγεθους των αισθητήρων και στη βελτίωση της ικανότητάς τους για ποιοτική και ποσοτική αναγνώριση πολλών αερίων ταυτόχρονα. Στην περίπτωση αυτή, ικανοποιητική απόδοση σημαίνει γρήγορη απόκριση, ελάχιστο κόστος και μέγεθος εξοπλισμού υποστήριξης, καλή επαναληψιμότητα, ευαισθησία και επιλεκτικότητα (ικανότητα ταυτοποίησης ενός αερίου σε περιβάλλον πολλών αερίων). Η ανάγκη να ικανοποιηθούν οι παραπάνω απαιτήσεις, έχει οδηγήσει στην καθιέρωση πολλαπλών αισθητήρων σε μια μικρή συνήθως επιφάνεια (array-based sensors). Κι αυτό γιατί σχεδόν όλοι οι τύποι αισθητήρων αναγνωρίζουν περισσότερα του ενός αέρια όταν αυτά υπάρχουν στο περιβάλλον του αισθητήρα ταυτόχρονα και έτσι επηρεάζουν την ικανότητα αναγνώρισης ενός ή περισσότερων από αυτά (cross-sensitivity). Μερική λύση στο πρόβλημα δίνεται με την εναπόθεση φίλτρων ή καταλυτών στην επιφάνεια του αισθητήρα, που αυξάνουν ή μειώνουν επιλεκτικά την ευαισθησία σε κάποιο αέριο. Έτσι, μια συστοιχία αισθητήρων (array) με διαφορετική ευαισθησία του καθενός στα προς αίσθηση αέρια που πιθανόν να βρεθούν στο περιβάλλον του, θα δώσει θεωρητικά ένα μοναδικό πρότυπο αναγνώρισης για κάθε διαφορετικό μίγμα αερίων. Το πρότυπο αυτό σήμα μπορεί μέσω λογισμικού να δώσει την ταυτότητα του μίγματος, δηλαδή την ποιοτική και ποσοτική σύσταση.

Άριστο παράδειγμα αισθητήρα αποτελεί το οσφρητικό σύστημα του ανθρώπου και των θηλαστικών γενικότερα. Πολλοί ερευνητές μελετούν το μηχανισμό όσφρησης στα θηλαστικά για την κατασκευή «τεχνητής μύτης» - ικανής να αισθάνεται πολύ μικρές συγκεντρώσεις αερίων και η συμπεριφορά της να είναι επαναλήψιμη [1].

Θα πρέπει να είναι άμεσα κατανοητό ότι οι χημικοί αισθητήρες που εξετάζονται αποτελούνται από δύο τμήματα: α) ένα αλληλεπιδρόν με το περιβάλλον υλικό που παράγει μια απόκριση και β) μια διάταξη που μετατρέπει την απόκριση αυτή σε ερμηνεύσιμη μορφή και την ποσοτικοποιεί. Πρωτεύοντα ρόλο στις επιδόσεις του αισθητήρα διαδραματίζει η επιλογή του αλληλεπιδρόντος με το περιβάλλον υλικού, καθώς από αυτό εξαρτάται η φύση των αερίων που μπορούν να ανιχνευτούν, η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία σε αυτά. Η διάταξη που δέχεται το πρωτογενές σήμα ανίχνευσης απλά βελτιώνει την ικανότητα αναγνώρισης ενός ή πολλών αερίων, θεωρώντας τα παρείσακτα αέρια ως θόρυβο. Σημαντική και ολοένα αυξανόμενη είναι η χρήση δυναμικών μεθόδων αναγνώρισης προτύπων, βασισμένων σε τεχνητά νευρωνικά δίκτυα [2].

## 1.2 Τεχνολογίες αισθητήρων αερίων

Αισθητήρες που έχουν κατά καιρούς αναπτυχθεί και συνεχίζουν να ερευνώνται, χωρίζονται ανάλογα με το φαινόμενο που αξιοποιούν ως μηχανισμό αίσθησης σε επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, ημιαγωγικών στρωμάτων, αγωγικών πολυμερών, μηχανικούς, ηλεκτροχημικούς, θερμιδομετρικούς και φωτομετρικούς. Παρακάτω εξετάζονται οι τεχνολογίες αυτές.

### 1.2.1 Αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Waves, SAW)

Στους αισθητήρες αυτούς μετράται η απόσβεση που προκαλείται σε ένα επιφανειακό ακουστικό κύμα το οποίο διαδίδεται κατά μήκος της επιφάνειας ενός στερεού, από τις μεταβολές στη μάζα της επιφάνειας του στερεού. Τέτοιες μεταβολές συνήθως δημιουργούνται από την προσρόφηση μορίων του υπό ανίχνευση αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Η απόσβεση εξαρτάται από το πλήθος των προσροφούμενων μορίων, επομένως και από τη συγκέντρωση του αερίου. Άλλες μετρήσιμες μεταβολές στο διαδιδόμενο επιφανειακό κύμα είναι αλλαγή στη φάση ή στη συχνότητά του. Ως στερεό μέσον επιλέγεται κάποιο υλικό με πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες (ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία επιφανειακών κυμάτων με ηλεκτρική διέγερση), όπως ο χαλαζίας (quartz) ή το  $\text{LiNbO}_3$  [3], καθώς και το  $\text{ZnO}$ [16].

### 1.2.2 Αισθητήρες ημιαγώγιμων στρωμάτων (οξειδίων μετάλλων)

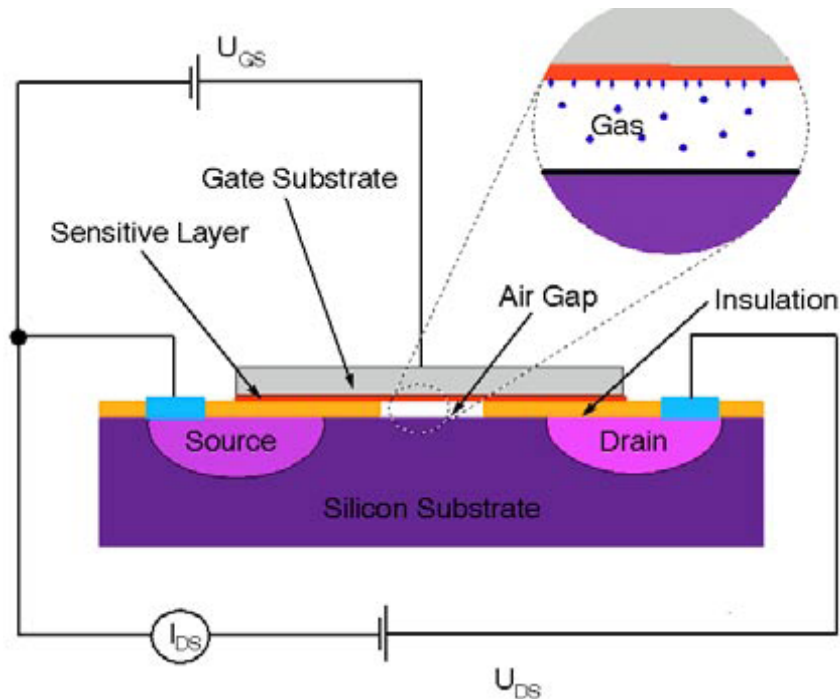
Οι αισθητήρες αυτοί, αν και στηρίζονται σε παρόμοια αρχή λειτουργίας με τους μηχανικούς και τους αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών, αναφέρονται ξεχωριστά λόγω των διαφορετικών εφαρμογών και του διαφορετικού τρόπου λειτουργίας. Ουσιαστικά αναφέρονται σε μη στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων, όπως τα  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  κ.α. που παρουσιάζουν επιφανειακή αγωγιμότητα κυρίως λόγω ενδοκρυσταλλικών ατελειών που συνοδεύουν την απόκλιση από τη στοιχειομετρία. Η προσρόφηση μορίων ή ατόμων του αερίου στην επιφάνεια του αισθητήρα προκαλεί μεταβολή της αγωγιμότητάς του που μπορεί εύκολα να μετρηθεί, για αυτό ονομάζονται και αισθητήρες **τύπου**

**αντίστασης.** Κύρια πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή ευαισθησία, χαμηλό κόστος κατασκευής, γρήγορη απόκριση και χαμηλή κατανάλωση ισχύος. Ωστόσο, παράγοντες όπως η μεταβολή των χαρακτηριστικών τους με την πάροδο του χρόνου, η σχετικά χαμηλή επιλεκτικότητα και η επίδραση συνθηκών όπως υγρασία και υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αποτελούν σημαντικά προβλήματα προς επίλυση. Μερική λύση δίνεται από συστοιχίες πολλών διαφορετικών (ως προς την ευαισθησία και επιλεκτικότητα) ημιαγωγίων στρωμάτων στο ίδιο υπόστρωμα, το σήμα αίσθησης των οποίων επεξεργάζεται κάποιο νευρωνικό δίκτυο. Σε επόμενα κεφάλαια αναλύονται διεξοδικά οι αισθητήρες τύπου αντίστασης και ειδικά οι βασιζόμενοι στο οξείδιο του ψευδαργύρου.

Στην κατηγορία των ημιαγωγίων στρωμάτων ανήκουν και ηλεκτρονικές διατάξεις που χρησιμοποιούν διόδους MIS(metal-insulator-semiconductor), όπως τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor, FET). Σε αυτές τις διατάξεις το ηλεκτρόδιο πύλης (gate) είναι κατασκευασμένο από μέταλλο που απορροφά εύκολα άτομα υδρογόνου, όπως Pt ή Pd και εκτίθεται στα προς ανίχνευση αέρια. Μοριακό υδρογόνο ή αέρια που περιέχουν υδρογόνο διασπώνται στην επιφάνεια της πύλης και τα ιόντα υδρογόνου  $H^+$  διαχέονται στη διεπιφάνεια μετάλλου/μονωτή και επηρεάζουν τα φορτία του ημιαγωγού, μεταβάλλοντας το ρεύμα μεταξύ πηγής (source) και υποδοχής (drain). Παρόμοια λειτουργούν και διατάξεις μετάλλου – ημιαγωγού (Επαφές Shottky), όπου η προσρόφηση αερίων στο μέταλλο (συνήθως Pd) μεταβάλλει το έργο εξόδου του, άρα και τη χωρητικότητα της διόδου[17]. FET με ημιαγωγό το Si (Σχήμα 1.2.1) λειτουργούν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (ως 200°C), ενώ FET βασισμένα στο καρβίδιο του πυριτίου (SiC) σε θερμοκρασίες άνω των 600°C[4][5]. Τέτοιοι αισθητήρες μπορούν να ανιχνεύσουν συγκεντρώσεις υδρογόνου και υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθάνιο,



προπάνιο) περί τα 2,5ppm σε θερμοκρασίες λειτουργίας 800°C με χρόνο απόκρισης 100msec περίπου[6].



Σχήμα 1.2.1: Αισθητήρας CO<sub>2</sub> τύπου FET [7]

Επίσης, έχουν κατασκευαστεί αισθητήρες ημιαγωγικών στρωμάτων που αξιοποιούν το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο (αισθητήρες τύπου Seebeck) κατά μήκος ενός ημιαγωγού ή μετάλλου μερικώς επικαλυπτόμενο από Pt ή Pd[8].

### 1.2.3 Αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών

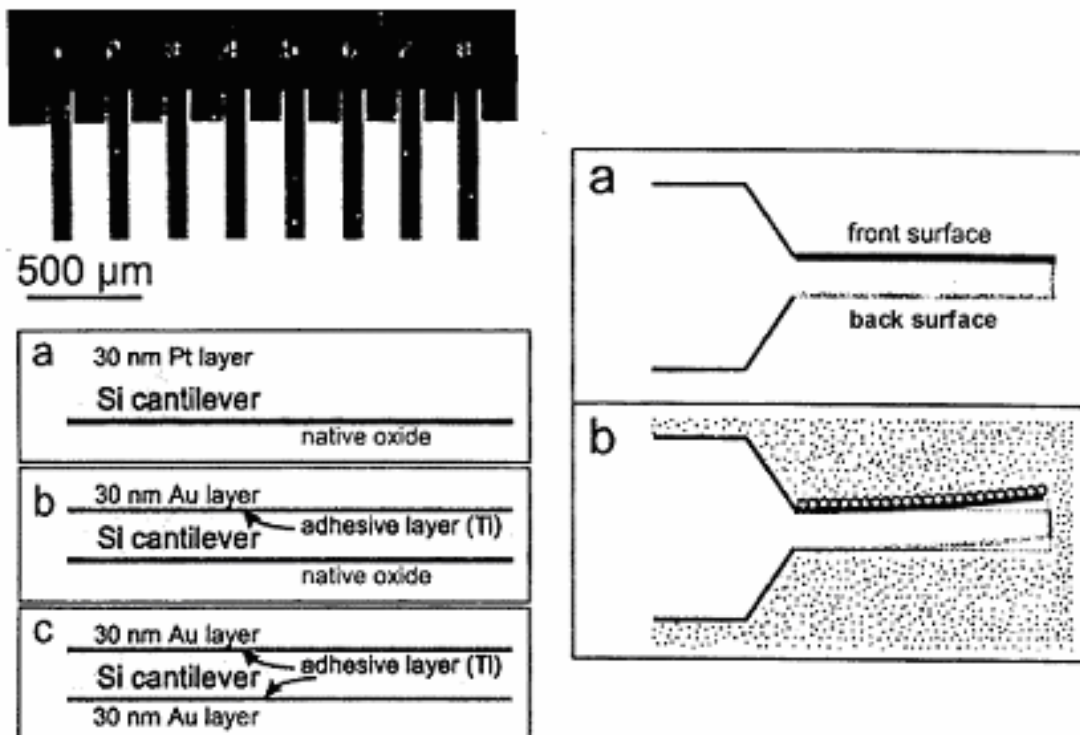
Οι αισθητήρες αυτού του τύπου αποτελούνται συνήθως από συστοιχίες (arrays) πολύ λεπτών στρωμάτων οργανικών πολυμερών που εμφανίζουν μικρή αγωγιμότητα, η μεταβολή της οποίας παρουσία ατμών της προς ανίχνευσης ένωσης αποτελεί όπως και στην περίπτωση των οξειδίων μετάλλων, την ένδειξη αίσθησης. Μεταβολή του πάχους οδηγεί σε αντιστρόφως ανάλογη μεταβολή του χρόνου απόκρισης. Προφανώς

λόγω της φύσης τους, οι αισθητήρες οργανικών πολυμερών δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ακραίο θερμοκρασιακό ή οξειδωτικό περιβάλλον. Μπορούν όμως να ανιχνεύσουν, με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειάς τους, ατμούς πολλών οργανικών ενώσεων[9].

#### 1.2.4 Αισθητήρες μηχανικού τύπου (μικρο-μηχανικές διατάξεις)

Οι αισθητήρες του τύπου αυτού κατασκευάζονται από συστοιχίες μικροδοκών συνήθως από Si μήκους εκατοντάδων μικρών και πάχους λίγων nm. Κάθε μικροδοκός επικαλύπτεται στη μια επιφάνεια με στρώματα υλικών ευαίσθητων στο προς ανίχνευση αέριο, όπως οξείδιο του πυριτίου, πλατίνα, χρυσό κ.α. Προσρόφηση (χημική ή φυσική) μορίων αερίου στην επικαλυμμένη επιφάνεια κάθε μικροδοκού οδηγεί σε μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του και κύρτωση προς τη μια κατεύθυνση (Σχήμα 1.2.2).

Αιθάνιο και υδρατμοί μπορούν να ανιχνευτούν με τον τρόπο αυτό[10]. Η μέτρηση της κύρτωσης των μικροδοκών γίνεται με οπτικό τρόπο, από τη μεταβολή της εκτροπής μιας φωτεινής δέσμης που ανακλάται από τη συστοιχία. Το βασικό μειονέκτημα των αισθητήρων αυτού του τύπου, είναι η πολυπλοκότητα του εξοπλισμού υποστήριξης που τους καθιστά μη φορητούς.



Σχήμα 1.2.2 : Μικρο-μηχανικοί αισθητήρες με Pt ή Au στις δύο πλευρές [10]

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται και αισθητήρες που βασίζονται στη μεταβολή του βάρους της επιφάνειας που προσροφά μόρια αερίου, με χρήση ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού ως υπόστρωμα, όπως ο χαλαζίας[11].

### 1.2.5 Αισθητήρες ηλεκτρολυτικού τύπου (ηλεκτροχημικοί)

Οι αισθητήρες στερεών ή υγρών ηλεκτρολυτών βασίζονται στον ιονισμό των μορίων του προς μέτρηση αερίου στις περιοχές που αυτό συνορεύει με το ένα ηλεκτρόδιο του κελτίου (sensing electrode). Παράγονται έτσι θετικά ιόντα και ηλεκτρόνια που μεταβάλλουν την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Το αέριο δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με το άλλο ηλεκτρόδιο (counter electrode). Ανάλογα με το αέριο προς ανίχνευση επιλέγεται το μέταλλο του ηλεκτροδίου αίσθησης: Pt για CO, χρυσός για NO<sub>2</sub> ή ενεργός άνθρακας για SO<sub>2</sub>. Το ρεύμα ιόντων μέσω του

ηλεκτρολύτη αποτελεί το σήμα ανίχνευσης στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τύπου ρεύματος. Αντίστοιχα, στους αισθητήρες τύπου τάσης, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, λόγω των διαφορετικών μερικών πιέσεων στις δυο πλευρές του κελτίου, αποτελεί το σήμα ανίχνευσης[12]. Βασικό πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι ότι δεν απαιτείται τροφοδοσία και εμφανίζουν γραμμική απόκριση σε σχέση με τη συγκέντρωση του αερίου. Τέτοιοι αισθητήρες χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως αισθητήρες λάμδα στις εξατμίσεις των κινητήρων εσωτερικής καύσης[13].

### 1.2.6 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες

Οι αισθητήρες αυτοί ουσιαστικά είναι θερμομετρικές διατάξεις υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής, που μετρούν τη μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της έκλυσης θερμότητας κατά την καταλυτική οξείδωση καύσιμων αερίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα (Pt, Pd ή Rh) σε μορφή σφαιριδίων (pellets), υμενίων (film) ή συρμάτων σε θερμοκρασίες 500-600°C[14]. Παρουσία καύσιμου αερίου, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να διατηρηθεί ο καταλύτης σε σταθερή θερμοκρασία, λόγω του εξώθερμου των αντιδράσεων καύσης του αερίου και η μείωση αυτή στην κατανάλωση ισχύος μετράται εύκολα, υποδεικνύοντας τη συγκέντρωση του αερίου. Τέτοιοι αισθητήρες έχουν καθιερωθεί για την ανίχνευση εκρηκτικών αερίων στη βιομηχανία, καθότι παρέχουν μεγαλύτερη ακρίβεια και μακροπρόθεσμη σταθερή συμπεριφορά σε σχέση με τους (φθηνότερους) αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων, που εφαρμόζονται σε οικιακές εγκαταστάσεις.

### 1.2.7 Χρωματομετρικοί αισθητήρες

Στους αισθητήρες αυτούς, ένα μικρό δείγμα αερίου εισάγεται με τη μορφή φυσαλίδων σε ένα διάλυμα το οποίο περιέχει χημικές ενώσεις που αντιδρούν με το αέριο προς ανίχνευση. Ανάλογα με την ποσότητα του αερίου που εισάγεται στο διάλυμα, προκαλείται αντίστοιχη αλλαγή του χρώματός του. Ακολουθεί σύγκριση με γνωστά δεδομένα ή φασματοφωτομετρική ανάλυση. Ο τύπος αυτός αισθητήρα προφανώς δεν είναι φορητός, ωστόσο έχει μεγάλη επιλεκτικότητα, καθώς το διάλυμα που χρησιμοποιείται επιλέγεται κατά βούληση[3].

Μια σχετικά πρόσφατη υλοποίηση αισθητήρων βασισμένων σε χρωματομετρική μέθοδο βασίζεται στην επίδραση στη διάθλαση μιας φωτεινής δέσμης που δημιουργείται π.χ. από μια οπτική ίνα, από μια μεμβράνη πολυμερούς υλικού που φέρεται σε επαφή με το προς ανίχνευση αέριο. Η μεταβολή στη διαθλώμενη δέσμη μπορεί να περιέχει αλλαγές στη φωτεινή ένταση, φασματικές μετατοπίσεις ή και τα δυο, οι οποίες καταγράφονται εύκολα από ένα φασματοφωτόμετρο και οφείλονται στην αλληλεπίδραση της μεμβράνης και του αερίου. Σε σχέση με τα άλλα είδη χημικών αισθητήρων, δεν επηρεάζονται από την υγρασία, ωστόσο η φορητή υλοποίησή τους είναι δύσκολη. Συνήθως, τα αποτελέσματα αίσθησης τροφοδοτούν ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο, υποβοηθώντας την ούτως ή άλλως καλή τους επιλεκτικότητα και ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα(0,1-2ppm)[15].

### 1.2.8 Αισθητήρες Υπερύθρου (I.R.)

Η λειτουργία των αισθητήρων αυτών βασίζεται στη διέλευση μονοχρωματικού φωτός στην περιοχή του υπερύθρου, διαμέσου του προς ανίχνευση αερίου και μετράται η απορροφούμενη από το αέριο, ενέργεια της δέσμης. Ως πηγές της υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν π.χ. ημιαγώγιμα στοιχεία (LED) ή πηγές laser. Τα όρια ανίχνευσης είναι στην περιοχή  $1 - 10^6$  ppm, αλλά για συγκεντρώσεις μικρότερες των 1000 ppm το μέγεθος του θαλάμου ανίχνευσης αυξάνει τόσο, ώστε καθιστά τους αισθητήρες αυτούς μη φορητούς[3]. Επιπλέον, το κόστος τους είναι απαγορευτικό για απλή καθημερινή χρήση.

### Αναφορές

1. Richard Axel, 'The molecular logic of smell', Scientific American, October 1995, Pg. 154-159
2. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 204-274
3. Δρίτσας Θ., Ολοκληρωμένοι αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε λεπτά υμένια οξειδίου του βολφραμίου, εναποτεθειμένα με χημική εναπόθεση από ατμό (XEA), Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ (1998), σελ.9-11
4. Liang-Yu Chen et al., 'SIC based gas sensors', NASA Technical Memorandum 113125 October, 1996
5. Tobias P, Mårtensson P, Baranzahi A, Salomonsson P and Lundström I 1998 Sensors Actuators B 47 125–30

6. Sangameswaran Shyamprasad and Rominder P.S. Suri, A Study of Chemical Sensors for Organic Compounds in Air Phase, p6-7 [www.93.homepage.villanova.edu/romindersuri](http://www.93.homepage.villanova.edu/romindersuri)
7. Ostrick B, Fleischer M, Meixner H and Kohl D 2000 Sensors Actuators B 68 197–202
8. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 180-202
9. Freund M.S. et al., ‘A chemically diverse conducting polymer-based electronic nose’, Proc. Natl. Acad. Sci., 1995, Vol92, 2652-2656
10. Lang H. P. et al., ‘The nanochemical NOSE’, 1999 IEEE, 9-13
11. Lucklum R and Hauptmann P 2000 Sensors Actuators B 70 30–6
12. Kohl D 2001 Function and applications of gas sensors, Topical Review, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) R125–R149
13. Brailsford A D, Yussouff M and Logothetis E M 1992 Technical Digest of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors (Tokyo) ed N Yamazoe (Japan Association of Chemical Sensors) p 160
14. Debéda H, Rebière D, Pistré J and Ménil J 1995 Sensors Actuators B 27 297–300
15. Rakow, N.A. and K.S. Suslick., ‘A colorimetric sensor array for odor visualization’, Nature, 2000, Vol. 406, 710-712
16. M. Kadota and C. Kondoh, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 44, 658 (1997)
17. Παπαδόπουλος Κ., Αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε ημιαγώγιμες διατάξεις λεπτών στρωμάτων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 40-41





## **Κεφάλαιο 2 : Ημιαγώγιμα Οξειδία Μετάλλων ως**

### **Αισθητήρες Αερίων**

#### **2.1 Εισαγωγή**

Τα οξειδία των μετάλλων αποτελούν ίσως την ομάδα εκείνη ενώσεων με την μεγαλύτερη διασπορά ιδιοτήτων σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη κατηγορία. Η ηλεκτρονική βιομηχανία, η ιατρική τεχνολογία και η μεταλλουργία αποτελούν μερικούς από τους πολλούς τομείς που ωφελούνται από τις εφαρμογές τους. Ο τομέας των αισθητήρων αερίων δεν θα μπορούσε να μην ωφεληθεί από τα πλεονεκτήματα που τα οξειδία των μετάλλων προσφέρουν, ένα από τα οποία είναι και η αφθονία πολλών από αυτών στη φύση.

#### **2.2 Τεχνολογίες λεπτών/παχέων στρωμάτων**

Σημαντική παράμετρος για τη διαμόρφωση των ηλεκτρικών και κρυσταλλικών ιδιοτήτων είναι η μορφή και οι διαστάσεις που τα οξειδία μετάλλων έχουν στις διάφορες εφαρμογές. Συνήθως στις εφαρμογές που σχετίζονται με τους αισθητήρες αερίων, χρησιμοποιούνται ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων σε μορφή επίπεδων λεπτών ή παχέων στρωμάτων (thin-thick films), σφαιριδίων ή συρμάτων, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1. Όπως θα φανεί στο Κεφάλαιο 4, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα λεπτά ημιαγώγιμα στρώματα λόγω της ευκολίας μαζικής κατασκευής τους

και ολοκλήρωσης στα διαθέσιμα υποστρώματα (π.χ. Si, SiO<sub>2</sub>) και των ασυνήθιστων ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

Έχει καθιερωθεί ως λεπτά στρώματα (thin films) να χαρακτηρίζονται πολυκρυσταλλικά κυρίως συστήματα με πάχος πολύ μικρότερο από τις άλλες δυο διαστάσεις. Τέτοια ουσιαστικά δισδιάστατα ηλεκτρονικά συστήματα έχουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως π.χ. το κβαντικό φαινόμενο Hall[1]. Δεν υπάρχει κάποιο όριο στη διάσταση του πάχους, το οποίο να διαχωρίζει τα λεπτά από τα παχέα στρώματα. Επειδή γίνεται αναφορά σε πολυκρυσταλλικά συστήματα με κόκκους - συσσωματώματα κρυστάλλων (grains), τα λεπτά στρώματα συνήθως περιέχουν λίγα επίπεδα κρυσταλλιτών (συχνά έως 10). Ωστόσο, βασικό τους χαρακτηριστικό που τα διαχωρίζει από τα παχέα στρώματα είναι ότι η αγωγιμότητα που εμφανίζουν οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη γεωμετρία της επιφάνειάς τους. Και στις δυο κατηγορίες στρωμάτων οξειδίων μετάλλων η αγωγιμότητα του κυρίως σώματος (bulk conductivity) καθορίζεται από την αντίσταση εντός των συσσωματωμάτων (ενδοκρυσταλλική) αλλά και την αντίσταση στα όριά τους (boundary conductivity)[2]. Γεωμετρικοί παράγοντες, όπως το μέγεθος των συσσωματωμάτων και η μεταξύ τους απόσταση επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αγωγιμότητα σώματος, καθώς και τις επιδόσεις των στρωμάτων (films) ως αισθητήρες αερίων.

Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω παράγοντες, έχει δειχθεί ότι η ειδική αντίσταση στα παχέα και στα λεπτά στρώματα δίνεται από τους τύπους (2.2.1) και (2.2.2) αντίστοιχα[3]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_o} = 1 + \frac{3}{8K}, (K \gg 1) \quad (2.2.1)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_o} = \frac{4}{3K \ln(1/K)}, (K \ll 1) \quad (2.2.2)$$

όπου  $\rho_f$  η ειδική αντίσταση του λεπτού στρώματος,  $\rho_o$  η ειδική αντίσταση του σώματος (bulk) και  $K$  το ανηγμένο πάχος ( $K =$  το πάχος του film/η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων φορτίου στο σώμα του υλικού). Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το πάχος του film επηρεάζει περισσότερο την ειδική αντίσταση των λεπτών στρωμάτων, παρά των παχέων.

Επιπλέον, έχει δειχθεί ότι σε λεπτά στρώματα ZnO ντοπαρισμένα με Al κυριαρχεί η αντίσταση λόγω ατελειών της επιφανείας (surface defects scattering), ενώ στα παχέα στρώματα η ολική αντίσταση καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη ξένων ενδοπλεγματικών ατόμων ή ατελειών του πλέγματος (interstitial defects scattering) εντός των κρυστάλλων[4][5].

### 2.3 Ηλεκτρικές και κρυσταλλικές ιδιότητες - Γενικά

Η οικογένεια των οξειδίων μετάλλων περιέχει ενώσεις με διαφορετικές μεταξύ τους ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό σε μεγάλο βαθμό καθορίζεται από τη σχετική θέση της ηλεκτροσυγγένειας του μετάλλου (κατιόντος) με εκείνη του οξυγόνου. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει ο τρόπος διάταξης των ατόμων στον κρύσταλλο (που εξαρτάται από τον τρόπο που κρυσταλλώνεται το μέταλλο στην καθαρή του μορφή και τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μετάλλου-οξυγόνου) και η ύπαρξη ενδοπλεγματικών ατελειών (προσμίξεις ξένων ατόμων, κενές θέσεις ατόμων του οξειδίου – vacancies) που εισάγουν νέες καταστάσεις

στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Αν αυτές οι ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους ή στη ζώνη αγωγιμότητας τότε πρόκειται για ημιαγωγό τύπου p ή n αντίστοιχα. Φυσικά είναι δυνατό και πολύ συχνά παρατηρείται στα οξειδία των μετάλλων να εμφανίζονται και τους δυο τύπους αγωγιμότητας, δηλαδή λόγω κίνησης ηλεκτρονίων και οπών. Καθότι πρόκειται για μηχανισμούς ανταγωνιστικού τύπου, λόγω των επανασυνδέσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών, κυρίαρχο είδος αγωγιμότητας θα είναι εκείνο με την μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών καταστάσεων στο ενεργειακό διάκενο.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι τα στοιχειομετρικά οξειδία είναι ηλεκτρομονωτικά υλικά. Ωστόσο, η παρουσία ατελειών οδηγεί στην απόκλιση από τη στοιχειομετρία και τις τυπικές ηλεκτρικές ιδιότητες των στοιχειομετρικών οξειδίων. Έτσι, στη συνήθη τους μορφή (όπως προκύπτουν στη φύση ή μετά από εξεργασία των μεταλλευμάτων στα οποία περιέχονται) μπορεί να εμφανίζουν ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), ημιαγώγιμες με μικρά ή μεγάλα ενεργειακά διάκενα ( $\text{TiO}_2$  και  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  αντίστοιχα), μεταλλικές ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{ReO}_2$ ), έως και υπεραγώγιμες ( $\text{SrTiO}_3$ )[6]. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να μεταβληθούν με γνωστές μεθόδους από τη βιομηχανία ημιαγωγών, όπως π.χ. με εισαγωγή ξένων ατόμων σε ρόλο δότη φορέων αγωγιμότητας.

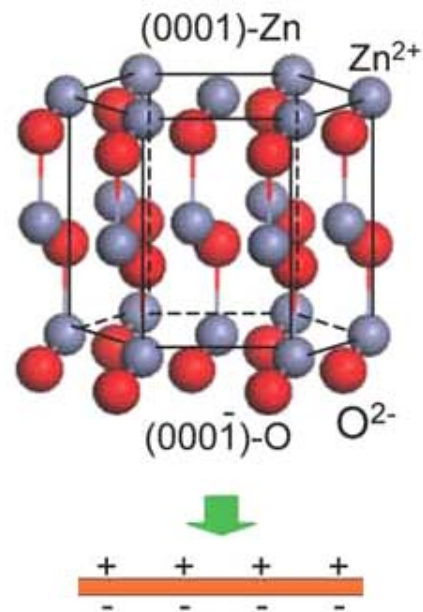
Τα οξειδία των μετάλλων κρυσταλλώνονται σε διάφορα συστήματα, τα κυριότερα από τα οποία είναι (μαζί με μερικά αντιπροσωπευτικά οξειδία):

- Εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (Rocksalt) :  $\text{BaO}, \text{MgO}$
- Κυβικό πλέγμα (Perovskite) :  $\text{BaTiO}_3, \text{SrTiO}_3$
- Τετραγωνικό πλέγμα (Rutile) :  $\text{TiO}_2, \text{SnO}_2, \text{RuO}_2$
- Τριγωνικό πλέγμα (Corundum) :  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_3$
- Τριγωνικό πλέγμα (Ilmenite) :  $\text{LiNbO}_3, \text{LiTaO}_3$

- Εξαγωνικό πλέγμα (Wurtzite) : ZnO, BeO

Φυσικά, τα παραπάνω αντιπροσωπευτικά οξείδια αναφέρονται σε μονοκρυσταλλικά συστήματα, καθώς στη συνήθη περίπτωση των πολυκρυσταλλικών συστημάτων (όπως τα λεπτά υμένια), συνυπάρχουν δυο ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις στο σώμα του υλικού.

Στην περίπτωση δε των επιφανειών των οξειδίων, μεγαλύτερες ή μικρότερες αποκλίσεις από τις συνήθεις κρυσταλλικές φάσεις μπορεί να συμβαίνουν. Αυτό οφείλεται σε διάφορα φαινόμενα χαλάρωσης στις επιφάνειες, ειδικά σε εκείνες που είναι πολωμένες, λόγω ανισομερούς κατανομής κατιόντων και ανιόντων στον τερματισμό τους. Το πολυκρυσταλλικό σύστημα καταφεύγει μέσω της επιφανειακής χαλάρωσης στη μείωση της ενέργειάς του, άρα σε αύξηση της ευστάθειάς του. Στο Σχήμα 2.3.1 φαίνεται αυτή η ασυμμετρία μεταξύ των δυο πολωμένων επιφανειών (0001) και (000 $\bar{1}$ ) ενός μονοκρυσταλλικού

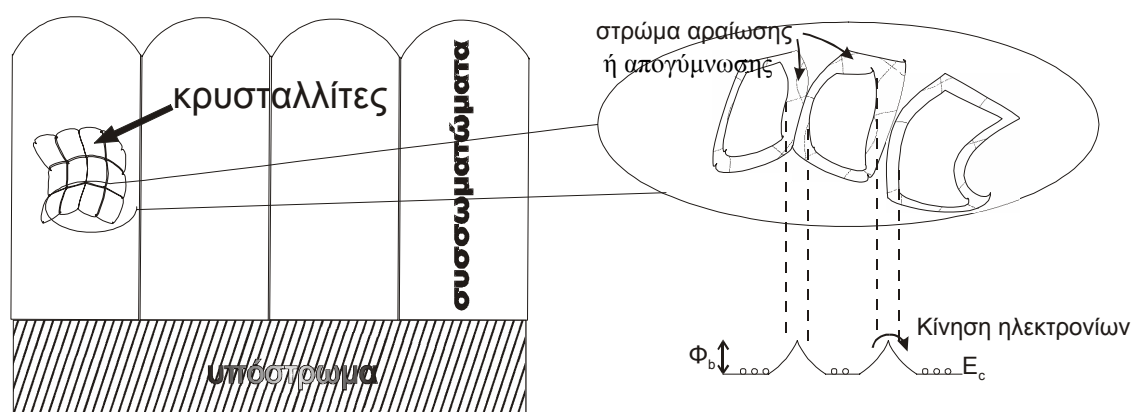


Σχήμα 2.3.1

στρώματος ZnO που οδηγεί στη δημιουργία ενός διπολικού στρώματος. Επιπλέον, το ηλεκτροστατικό πεδίο που εκτείνεται πέραν του σώματος του υλικού, καθιστά τις πολωμένες επιφάνειες περισσότερο ενεργές. Αυξάνει δηλαδή η αλληλεπίδραση του οξειδίου με το περιβάλλον του, στοιχείο καθοριστικό των μηχανισμών αίσθησης αερίων. Οι αποκλίσεις στις επιφάνειες από τη συνήθη κρυσταλλικότητα του σώματος (bulk crystallinity) συχνά οφείλονται και στις κενές θέσεις ατόμων του κρυστάλλου (συνήθως οξυγόνου, αλλά και του μετάλλου πολλές φορές). Οι ατέλειες αυτές, όπως και ο πολυκρυσταλλικός χαρακτήρας,

δημιουργούνται κατά την ανάπτυξη των οξειδίων, κυρίως λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας απουσία θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Έχει ήδη γίνει φανερό, ότι στα πολυκρυσταλλικά συστήματα των λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων που εξετάζονται, εμφανίζονται συσσωματώματα κρυσταλλιτών που συνδέονται ηλεκτρικά σε μια τοπολογία τυχαίου δικτύου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.2. Η αγωγιμότητα του ημιαγώγιμου στρώματος (αν αγνοηθεί η επίδραση του περιβάλλοντος) εξαρτάται από την αγωγιμότητα κάθε κρυσταλλίτη, αλλά κυρίως από την αντίσταση μεταξύ των συσσωματωμάτων[7]. Αυτή με τη σειρά της εξαρτάται από το φράγμα δυναμικού που δημιουργείται στις περιοχές αραίωσης ή απογύμνωσης στα όρια των κρυσταλλιτών - από την ενέργεια δηλαδή που χρειάζονται τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας για να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικού  $\Phi_b$  (activation energy).



Σχήμα 2.3.2

**Μορφολογία πολυκρυσταλλικών film ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων. Οι περιοχές αραίωσης ή απογύμνωσης στα όρια των κρυσταλλιτών μπορούν να δημιουργηθούν λόγω απορρόφησης κάποιου οξειδωτικού μέσου, π.χ. O ή S**

Είναι προφανές ότι οι κρυσταλλικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού είναι άρρηκτα συνδεδεμένες μεταξύ τους, καθώς μεταβολή π.χ. στο μέγεθος των κρυστάλλων ή στην κρυσταλλογραφική τους διεύθυνση σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρικές του

παραμέτρους. Οι κρυσταλλικές ιδιότητες ενός υλικού μπορούν να μεταβληθούν με διάφορους θεμιτούς ή αθέμιτους τρόπους, όπως τη μέθοδο κατασκευής του ή με φαινόμενα γήρανσης, αντίστοιχα. Καταβάλλεται διαρκής προσπάθεια να υπάρξει μια μονοσήμαντη αντιστοιχία μεταξύ των κατασκευαστικών παραμέτρων, των κρυσταλλικών ιδιοτήτων και ηλεκτρικών παραμέτρων. Βασική προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών ανάπτυξης του κάθε υλικού και των μηχανισμών που συνδέουν τις κρυσταλλικές με τις ηλεκτρικές ιδιότητες.

#### **2.4 Μηχανισμοί μεταβολής της αγωγιμότητας σε ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων**

Όσον αφορά τα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων ως αισθητήρες αερίων, μια τέτοια «ένα προς ένα» αντιστοιχία δεν έχει ακόμη υπάρξει. Η κατανόηση της σύνδεσης μεταξύ του μηχανισμού αίσθησης και των κρυσταλλικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων γίνεται κυρίως με μεθόδους δοκιμής & σφάλματος. Το ίδιο ισχύει σε μεγάλο βαθμό για τον ίδιο το μηχανισμό αίσθησης κάθε αερίου από τα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων. Ωστόσο φαίνεται ότι ο μηχανισμός αντίδρασης είναι κοινός για πολλά αέρια. Αυτό είναι και το βασικό μειονέκτημα των αισθητήρων με βάση ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.

Ο μηχανισμός αίσθησης αερίων σε αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του πολυκρυσταλλικού υμενίου. Για το λόγο αυτό οι αισθητήρες αυτοί ονομάζονται και τύπου αντίστασης. Βασικό ενδιάμεσο στάδιο στην αντίδραση αερίων είναι η απορρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια του υμενίου και γενικά η επίδραση του οξυγόνου (ακόμα και του

κρυσταλλικού). Ο μηχανισμός μεταβολής της αγωγιμότητας βασίζεται στην ύπαρξη ατελειών στους κρυστάλλους όπως π.χ. τις κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, την αυξημένη παρουσία ενδοπλεγματικών κατιόντων μετάλλου (ή αντίστοιχα την απουσία τους) ή ξένων προσμίξεων και στις αντιδράσεις απορρόφησης που μεταβάλλουν την πυκνότητα και τη φύση των ατελειών αυτών. Για το λόγο αυτό, ακολουθεί μια περιγραφή των δύο τύπων απορρόφησης (φυσική και χημική) και των κρυσταλλικών ατελειών που εμπλέκονται.

#### 2.4.1 Φυσική και χημική απορρόφηση

Η απορρόφηση μορίων ενός αερίου σε μια επιφάνεια αποτελεί προϋπόθεση για οποιαδήποτε χημική αντίδραση πρόκειται να επακολουθήσει μεταξύ του αερίου και των ατόμων της επιφάνειας. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί η επίδραση κάποιου καταλύτη σε επιφανειακές χημικές αντιδράσεις. Η διαδικασία μπορεί να χωρισθεί στα εξής διαδοχικά βήματα:

- διάχυση των αντιδρώντων στην επιφάνεια
- προσρόφηση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων στην επιφάνεια
- αντίδραση στην επιφάνεια
- αποβολή των προϊόντων της αντίδρασης
- διάχυση των προϊόντων της αντίδρασης μακριά από την επιφάνεια

Η διαφορά μεταξύ φυσικής και χημικής απορρόφησης ενός μορίου σε μια επιφάνεια έγκειται στη φύση των δεσμών που αναπτύσσονται και στην τυχόν αναδιανομή ηλεκτρικού φορτίου. Συγκεκριμένα, στη φυσική απορρόφηση:



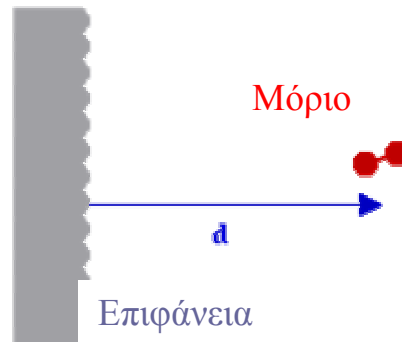
- η σύνδεση του μορίου στην επιφάνεια προκαλείται από ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals χωρίς μεταφορά φορτίου από ή προς την επιφάνεια
- δεν εξαρτάται συνήθως από τη γεωμετρία της
- δεν οδηγεί σε διάσπαση δεσμών
- είναι αντιστρεπτή
- είναι ταχεία αφού δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης.

Αντίθετα, στη χημική απορρόφηση:

- δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ ατόμων του αερίου και της επιφάνειας που περιλαμβάνει σημαντικές αναδιατάξεις της πυκνότητας φορτίου. Ο δεσμός που δημιουργείται μπορεί να έχει ιονικό, ομοιοπολικό ή ενδιάμεσο χαρακτήρα
- εξαρτάται από τη διάταξη των ατόμων της επιφάνειας
- οδηγεί σε διάσπαση δεσμών
- συχνά οι μεταβολές είναι μη αντιστρεπτές
- απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης, άρα η ταχύτητά της εξαρτάται από τη συγκεκριμένη χημική απορρόφηση.

Έχει γίνει ήδη κατανοητό ότι η φυσική απορρόφηση προηγείται της χημικής. Επιπλέον φαινόμενα χαλάρωσης της επιφάνειας μεταβάλλουν τη φύση των δεσμών των ατόμων κοντά στην επιφάνεια σε σχέση με το σώμα του υλικού και καθορίζουν την πιθανότητα απορρόφησης ξένων ατόμων στην επιφάνεια.

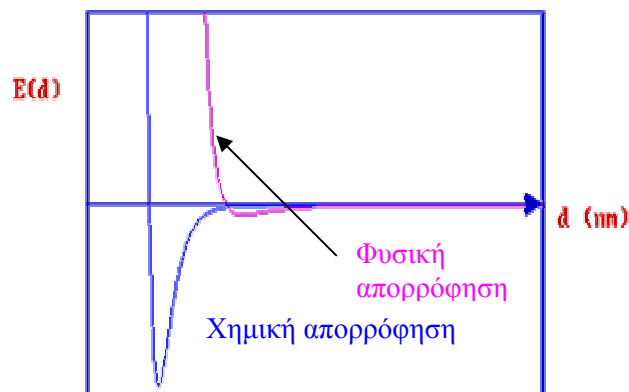
Έστω ένα μόριο που απέχει απόσταση  $d$  από την επιφάνεια ενός υλικού (η ανάλυση που ακολουθεί δεν αναφέρεται μόνο στο οξείδια, αλλά και άλλους ημιαγωγούς και μέταλλα) σε ένα μονοδιάστατο σύστημα (Σχήμα 2.4.1.1).



Σχήμα 2.4.1.1

Οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (που εκτείνονται σε αποστάσεις  $d > 0,3 \text{ nm}$  συνήθως) καθιστούν τη φυσική απορρόφηση του μορίου (ή ατόμου) ελκυστική και για το λόγο αυτό η δυναμική ενέργεια του συστήματος παρουσιάζει ένα ελάχιστο [8] (Σχήμα 2.4.1.2).

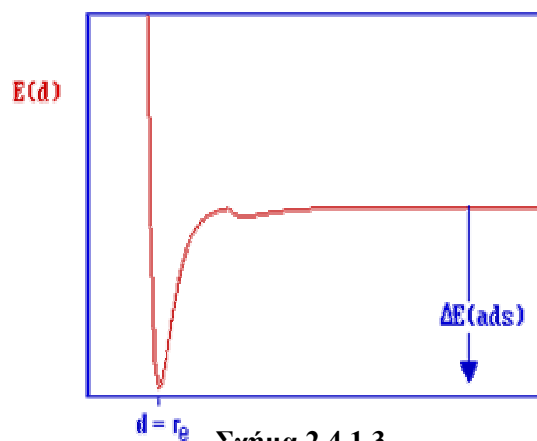
Το ίδιο ισχύει και για τη χημική απορρόφηση, μόνο που στην περίπτωση αυτή το ελάχιστο είναι πολύ πιο βαθύ και αντικατοπτρίζει την πολύ μεγαλύτερη ενέργεια των δεσμών στη χημική απορρόφηση (Σχήμα 2.4.1.2).



Σχήμα 2.4.1.2 : Καμπύλες φυσικής &amp; χημικής απορρόφησης

Οι δυο καμπύλες δυναμικής ενέργειας μπορούν να συνδυαστούν και να δώσουν το συνολικό διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας του συστήματος κατά την απορρόφηση (Σχήμα 2.4.1.3).

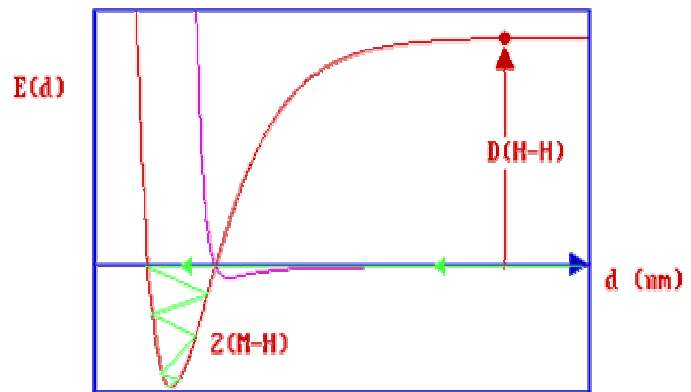
Η διαφορά  $\Delta E_{\text{ads}}$  είναι το μέτρο της ενέργειας που πρέπει να δαπανηθεί για την απομάκρυνση



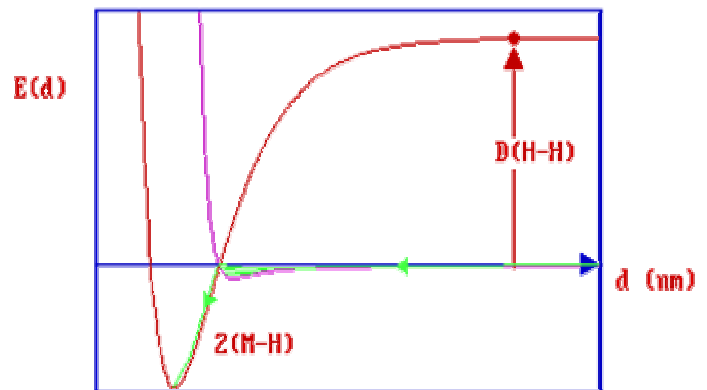
Σχήμα 2.4.1.3

του μορίου (ή ατόμου) από την επιφάνεια (desorption).

Το φαινόμενο περιπλέκεται στην περίπτωση που η χημική απορρόφηση συνοδεύεται από διάσπαση του απορροφούμενου μορίου. Αν υποθέσουμε ότι ένα μόριο υδρογόνου βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια και αν αμεληθούν οι εξωτερικές επιδράσεις μεταφοράς ενέργειας (π.χ. θερμοκρασία), η πιθανότητα να διασπαστεί θα εξαρτάται από την ενέργεια που το σύστημα ( $H_2$  – επιφάνεια) μπορεί να δώσει για το διαχωρισμό (που στην



Σχήμα 2.4.1.4



Σχήμα 2.4.1.5

περίπτωση αυτή είναι 4,5eV). Θεωρούμε την ενέργεια διάσπασης του μορίου που φθίνει καθώς αυτό πλησιάζει στην επιφάνεια (Σχήμα 2.4.1.4). Αρχικά το μόριο  $D(H-H)$  θα κινηθεί προς την επιφάνεια λόγω των ασθενών δυνάμεων που οδηγούν σε φυσική απορρόφηση, εκτός αν βρεθεί τυχαία εκεί, οπότε είτε θα απορροφηθεί χημικά άμεσα (Σχήμα 2.4.1.4) είτε έμμεσα μέσω της φάσης της φυσικής απορρόφησης (Σχήμα 2.4.1.5). Στην τελευταία περίπτωση η απομάκρυνσή του από την επιφάνεια απαιτεί μικρό ποσό ενέργειας και είναι πολύ πιθανή[9].

Η παραδοχή του μονοδιάστατου της απορρόφησης δε λαμβάνει υπόψη τον προσανατολισμό του μορίου σε σχέση με την επιφάνεια, μεταβολές στην απόσταση των διατομικών δεσμών και την τρισδιάστατη

γεωμετρία της επιφάνειας. Ωστόσο ποιοτικά η εικόνα των ενεργειακών μεταπτώσεων κατά τις αντιδράσεις απορρόφησης δεν αλλάζει.

#### 2.4.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας

Τα ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων ουσιαστικά αποτελούν αισθητήρες οξυγόνου τύπου αντίστασης, όταν λειτουργούν στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 500°C και 750°C[10]. Στην περιοχή αυτή θερμοκρασιών η συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου στο σώμα του οξειδίου βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με την πίεση του οξυγόνου στο περιβάλλον του αισθητήρα. Στους υπολογισμούς αυτούς δεν έχει ληφθεί υπόψη η επίδραση της γεωμετρίας των επιφανειών των οξειδίων που διευκολύνουν ή αποτρέπουν τις αντιδράσεις απορρόφησης. Σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C, φυσικώς απορροφημένα μόρια αερίων μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς ιονικού χαρακτήρα με άτομα του κρυστάλλου και να ακολουθήσει μεταφορά φορτίου στους κρυσταλλίτες[11]. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.3, η αγωγιμότητα του αισθητήρα επηρεάζεται κυρίως από την αγωγιμότητα μέσω των στρωμάτων αραίωσης τύπου Shottky στα όρια μεταξύ γειτονικών κρυσταλλιτών[12]. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών επιδρά στον καθορισμό της αγωγιμότητας, καθώς η μείωση του μέσου μεγέθους τους (άρα αύξηση στην περιοχή απογύμνωσης[24]), μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία αγωγίων δρόμων μεταξύ τους άρα σε αύξηση της αγωγιμότητας του πολυκρυσταλλικού στρώματος. Αν υποθέσουμε ότι κάθε κρυσταλλίτης συνεισφέρει στη συνολική αγωγιμότητα, τότε η μορφή του αγωγίου δικτύου δεν θα μεταβάλλεται και η ευαισθησία σε φυσικώς απορροφημένα μόρια αερίων θα εξαρτάται από τη μεταβολή του φράγματος δυναμικού στα όρια μεταξύ γειτονικών κρυσταλλιτών. Η

κατάσταση μπορεί να μεταβληθεί αν κάποιοι κρυσταλλίτες μεταβούν στη μη-αγώγιμη κατάσταση, κάτι που θα εξαρτηθεί από τη μορφολογία τους και την κάλυψη της επιφάνειάς τους από χημικά απορροφημένα ιόντα οξυγόνου. Φαίνεται λογικό να θεωρήσουμε ότι κρυσταλλίτες με μέση διάμετρο μικρότερη μιας κρίσιμης τιμής ( $D_{crit}$ ) δε διαθέτουν ελεύθερους φορείς (λόγω στοιχειομετρίας). Αν υποθέσουμε ότι πρόκειται για ημιαγωγό τύπου n (όπως τα  $\text{SnO}_2$  και  $\text{ZnO}$ ), έστω ότι η πυκνότητα ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του κρυσταλλίτη αρχικά είναι  $n_0$ . Αν ακολουθήσει απορρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια, όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις 2.4.2.1 έως 2.4.2.3 (παρατίθενται κατ' αύξουσα ενέργεια ενεργοποίησης και ο δείκτης s δηλώνει φυσική απορρόφηση στην επιφάνεια),



ένα μέρος των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας θα παγιδευτεί από μόρια ή ιόντα οξυγόνου, άρα η ηλεκτρική αντίσταση του οξειδίου θα αυξηθεί. Αν ακολουθήσει απορρόφηση αναγωγικού αερίου (όπως  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  ή υδρογονάνθρακες), το απορροφημένο και το κρυσταλλικό οξυγόνο θα αναχθεί, επιστρέφοντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και αυξάνοντας την πυκνότητα ηλεκτρονίων εντός των κρυσταλλιτών. Έτσι ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί ως εξής[13]:

$$N_{free} = n_0 4/3\pi(D/2)^3 - (N_{OXY}^0 - N_{red}) \left( 4\pi(D/2)^2 - f(D, D_{nN}, k) \right) \quad (2.4.2.4)$$

όπου ο πρώτος όρος δηλώνει τον σταθερό αριθμό ηλεκτρονίων εντός του κρυσταλλίτη και  $N_{OXY}^0, N_{red}$  οι επιφανειακές πυκνότητες ατόμων ή ιόντων

οξυγόνου και αναγωγικού αερίου αντίστοιχα. Η συνάρτηση  $f$  λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι λόγω συσσωμάτωσης η εκτεθειμένη στο περιβάλλον επιφάνεια του κρυσταλλίτη είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μιας σφαίρας διαμέτρου  $D$ , τη μέση διάμετρο  $D_{nN}$  των γειτονικών κρυσταλλιτών και τη διάταξη των ατόμων του κρυσταλλίτη( $k$ ). Αν  $N_{free} \leq 0$ , δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια αγωγιμότητας ελεύθερα, άρα το στρώμα οξειδίου είναι μονωτικό.

Αν  $N_{free} > 1$ , το στρώμα είναι (ημι)αγώγιμο.

Αν  $0 < N_{free} < 1$ , ένας τυχαίος κρυσταλλίτης θα άγει με πιθανότητα  $P = N_{free}$ .

Ωστόσο, οι περιοχές απογύμνωσης που συνδέουν δυο γειτονικούς κρυσταλλίτες, άγουν αν και οι δυο κρυσταλλίτες βρίσκονται σε κατάσταση αγωγής, όπως ορίστηκε παραπάνω. Η συγκέντρωση των αγώγιμων κρυσταλλιτών ( $p$ ) θα πρέπει να υπερβαίνει ένα κατώφλι  $p_c$ , ώστε να υπάρχει αγώγιμος δίαυλος διαμέσου του οξειδίου. Για τιμές πυκνότητας αγώγιμων κρυσταλλιτών γύρω από το  $p_c$ , η αγωγιμότητα είναι:

$$\Sigma \sim (p - p_c)^\mu \quad (p > p_c) \quad (2.4.2.5)$$

που δείχνει την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση του αναγωγικού αερίου (δηλ. το  $p$ ) και την ύπαρξη κατώτατου ορίου ανίχνευσης. Ο εκθέτης  $\mu$  εξαρτάται μόνο από την κλασματική διάσταση του δικτύου, που αναφέρεται σε κλασματικές επιφάνειες (fractals).

Το μοντέλο αγωγιμότητας που παρουσιάστηκε παραπάνω, μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε περίπτωση πολυκρυσταλλικού ημιαγώγιμου οξειδίου καθώς παράμετροι όπως, τύποι προσμίξεων (dopants), μέγεθος κρυσταλλιτών και ο πολυκρυσταλλικός χαρακτήρας, είτε λαμβάνονται υπόψη, είτε δεν επηρεάζουν το μοντέλο. Όπως έγινε φανερό, μονοκρυσταλλικά στρώματα οξειδίων δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως αισθητήρες αερίων για δυο καθοριστικούς λόγους: απουσιάζουν

ενδοκρυσταλλικές ατέλειες που αποτελούν τη βάση της ενδογενούς αγωγιμότητας και του μηχανισμού αίσθησης και δεν υπάρχουν συσσωματώματα κρυσταλλιτών (προφανώς ούτε και κρυσταλλίτες), ώστε μέσω του ενδιάμεσου στρώματος αραίωσης να είναι δυνατή η διάχυση οξειδωτικών ή αναγωγικών ατόμων ή ιόντων που μεταβάλλουν την αγωγιμότητα του σώματος (bulk conductivity).

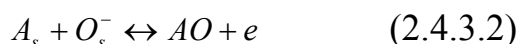
### 2.4.3 Αντιδράσεις χημικής απορρόφησης σε οξειδία μετάλλων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το οξυγόνο είναι καθοριστικό όσον αφορά το μηχανισμό αίσθησης των αερίων στις επιφάνειες οξειδίων μετάλλων. Το μόριο του οξυγόνου απορροφάται φυσικά στην επιφάνεια λόγω ασθενών σχετικά αλληλεπιδράσεων (Van der Waals) και στην περίπτωση επιφανειών με ηλεκτρική διπολική ροπή μέσω δυνάμεων Coulomb για μόρια που εμφανίζουν έστω και στιγμιαία πόλωση, σύμφωνα με την εξίσωση (2.4.3.1), όπου ο δείκτης  $g$  δηλώνει την αέρια φάση.



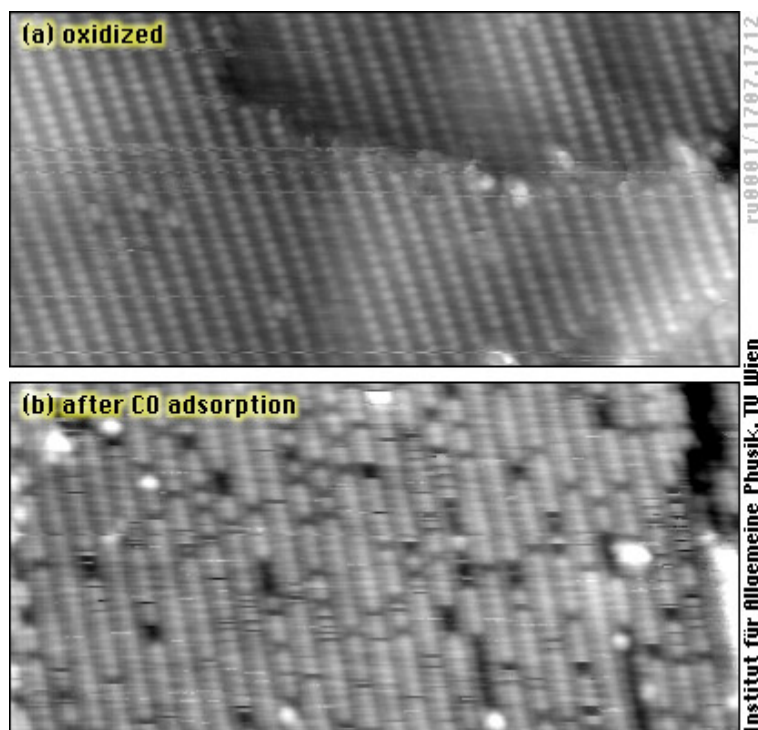
Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή για τους λόγους που περιγράφηκαν στην ενότητα 2.4.1. Μετά τη φυσική απορρόφηση και ανάλογα με τις συνθήκες, είναι δυνατό να ακολουθήσουν οι αντιδράσεις (2.4.2.1 ως 2.4.2.3). Το χημικά απορροφημένο οξυγόνο αφαιρεί ηλεκτρόνια από το οξείδιο και ουσιαστικά δημιουργεί μια περιοχή αραίωσης φορέων που τοπικά οφείλεται στην απογύμνωση των περιοχών μεταξύ των κρυσταλλιτών (αύξηση του φράγματος δυναμικού) και στην απόσπαση ηλεκτρονίων του μετάλλου (τα οποία συνεισφέρουν συνήθως στην αγωγιμότητα). Η γενική αρχή που χρησιμοποιούν τα οξειδία τύπου  $n$  για αίσθηση αναγωγικών αερίων (A) είναι η αναγωγή του οξυγόνου του οξειδίου, είτε αυτό έχει απορροφηθεί χημικά, είτε πρόκειται για

κρυσταλλικό οξυγόνο και συνοψίζεται στην ακόλουθη αντίδραση, όπου τα ηλεκτρόνια επιστρέφονται στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου:

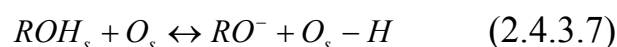
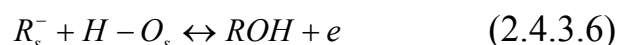
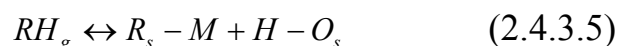


Σχήμα 2.4.3.1

- a) Εικόνα (από STM) της (110) επιφάνειας  $RuO_2$  καλυμμένης από O (μαύρα κενά)
- b) Η ίδια επιφάνεια μετά από έκθεση σε CO στους  $75^\circ C$  και αποβολή  $CO_2$ . Διακρίνονται εύκολα οι ατέλειες (βάθους  $1,5-3\text{\AA}$ ) που προκαλεί η αναγωγή της επιφάνειας λόγω της έκθεσης στο CO. Οι λευκές κηλίδες είναι συσσωματώματα Ru.



Στην περίπτωση ενός αναγωγικού αερίου, έστω της μορφής  $RH$  ή  $ROH$  (όπου  $R$   $H_2, CH_3, CH_3CH_2$  κλπ. ή  $H, OCH, CH_3, CH_3CH_2$  κλπ. αντίστοιχα), που απορροφάται στην επιφάνεια, οι ακόλουθες αντιδράσεις μπορούν να συμβούν ( $M$  το μέταλλο στον κρύσταλλο του οξειδίου και ο δείκτης  $s$  μπορεί να σημαίνει απορροφημένο ή κρυσταλλικό οξυγόνο):





Το αν οι παραπάνω αντιδράσεις θα προσφέρουν φορείς αγωγιμότητας στο οξείδιο, εξαρτάται εκτός των άλλων και από τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου  $M$ .

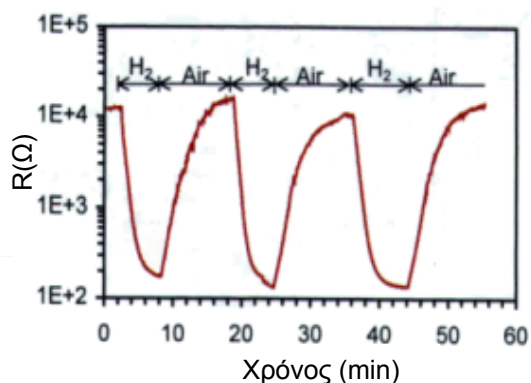
Έχει γίνει ήδη κατανοητό ότι αν τα αμιγώς τύπου  $n$  οξειδία μετάλλων είναι στοιχειομετρικά, δεν μπορούν να απορροφήσουν χημικά οξυγόνο. Όταν λείπει οξυγόνο από τους κρυστάλλους, μπορούν να απορροφήσουν όσο είναι απαραίτητο για να ανακτήσουν τη στοιχειομετρία τους ή γενικότερα για να αποκαταστήσουν το ισοζύγιο φορτίου στην περιοχή αραίωσης που δημιουργεί η έλλειψη στοιχειομετρίας[14]. Η κάλυψη της επιφάνειας σε ιόντα οξυγόνου είναι συνήθως μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη συγκέντρωση του κρυσταλλικού οξυγόνου στο πλησιέστερο προς την επιφάνεια επίπεδο, κυρίως λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων[15]. Αντιθέτως, σε ημιαγωγούς

τύπου  $p$  συνήθως η κάλυψη σε ιόντα οξυγόνου μπορεί να φτάσει σε 1 ML (mono-layer, δηλ. κάλυψη πάχους ενός απορροφημένου ιόντος), καθώς τα κατιόντα του μετάλλου μπορούν να οξειδωθούν ακόμη περισσότερο, όπως π.χ. από  $Ni^{+2}$  σε  $Ni^{+3}$  στο  $NiO$ .

Οι ημιαγωγοί τύπου  $p$  είναι καλοί καταλύτες για την ολική οξείδωση αναγωγικών αερίων παράγοντας

κυρίως  $CO_2$  και  $H_2O$  [14], ενώ τα προϊόντα αντιδράσεων οξείδωσης σε ημιαγωγούς τύπου  $n$  είναι μερικώς οξειδωμένα μόρια, π.χ. ακεταλδεΐδη μετά από έκθεση σε αιθανόλη. Βέβαια με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας συμβαίνει ολική οξείδωση και στους ημιαγωγούς τύπου  $n$ .

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και άλλες συνθήκες (π.χ. πίεση) που επικρατούν στην επιφάνεια, οι δεσμοί μεταξύ των μορίων του αερίου και



Σχήμα 2.4.3.2

Τυπική απόκριση της ηλεκτρικής αντίστασης αισθητήρα  $SnO_2$  σε διαδοχικές εκθέσεις σε 500ppm  $H_2$

της επιφάνειας διασπώνται με ένα καθορισμένο ρυθμό. Για καθορισμένη συγκέντρωση του αερίου, τα μόρια που διαφεύγουν από την επιφάνεια αντικαθίστανται από νέα, διατηρώντας την ισορροπία των αντιδράσεων. Οι συνθήκες που επικρατούν, επίσης καθορίζουν την ύπαρξη ή μη κάποιων αντιδρώντων, π.χ. όπως αναφέρθηκε, οι αντιδράσεις (2.4.2.1-2.4.2.3) ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η φύση του οξυγόνου που συμμετέχει στις αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια καθορίζει την κινητικότητα του φαινομένου μεταβολής της αγωγιμότητας, λόγω διαφορετικής ενεργότητας. Π.χ. τα ιόντα  $O^{2-}$  που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια, αντιδρούν με απορροφημένα ιόντα H ή αφυδρογονώνουν υδρίδια και υδρογονάνθρακες. Αντιθέτως, τα απλά ιονισμένα άτομα και μόρια οξυγόνου  $O_2^-$  και  $O^-$  που έχουν απορροφηθεί ή βρίσκονται στα άκρα βαθμίδων της επιφάνειας κυρίως αποσπούν ηλεκτρόνια π.χ. από το διπλό δεσμό  $C=C$  απορροφημένων ενώσεων[16].

#### 2.4.4 Επίδραση των ατελειών σώματος (bulk) και της επιφάνειας

##### στο μηχανισμό αίσθησης αερίων

Σε όλους τους αισθητήρες αερίων τύπου αντίστασης, η επιφάνεια διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο. Η επίδραση της μορφολογίας και της σύστασης της επιφάνειας είναι γνωστή και από τις αντιδράσεις κατάλυσης (ετερογενής κατάλυση), όπου απαιτείται ο λόγος επιφάνειας/όγκου του στρώματος (καταλύτη) να είναι ο μέγιστος δυνατός[14].

Ο τερματισμός του κρυστάλλου στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου στρώματος οδηγεί σε αναδιατάξεις των ατόμων, όπως π.χ. γωνιακή μετατόπιση ατόμων, μεταβολή μήκους και φύσης δεσμών κ.α. Ακόμα και κατά τις αντιδράσεις απορρόφησης και αποβολής των προϊόντων, η

μορφολογία και η τοπική σύσταση μπορεί να μεταβληθεί δραματικά. Ένας προφανής λόγος είναι ότι η αυξανόμενη κάλυψη της επιφάνειας μεταβάλλει αναγκαστικά τις ενέργειες σύνδεσης των ατόμων (του κρυστάλλου ή του αερίου), άρα το υλικό καταφεύγει σε όλο και πιο ευσταθείς καταστάσεις. Σε ένα φαινόμενο που περιλαμβάνει πλήθος διαφορετικών αντιδράσεων στον ίδιο τόπο και χρόνο, δημιουργείται η ανάγκη για επάρκεια αντιδρώντων και αυξημένη ταχύτητα αντιδράσεων. Κι αυτό επειδή η επάρκεια σε φορείς αγωγιμότητας είναι δεδομένη για ένα συγκεκριμένο ημιαγώγιμο στρώμα οξειδίου, οπότε η ταχύτερη μεταφορά τους από ή προς τη ζώνη αγωγιμότητας θα οδηγήσει σε γρήγορη αποκατάσταση της αγωγιμότητας. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε γρήγορη απόκριση του αισθητήρα στις μεταβολές των προς ανίχνευση αερίων. Οι επιφανειακές αναδιατάξεις (χαλάρωση) είτε προϋπάρχουσες, είτε δημιουργούμενες κατά τις αντιδράσεις απορρόφησης, επιδρούν επίσης στην κινητική του φαινομένου.

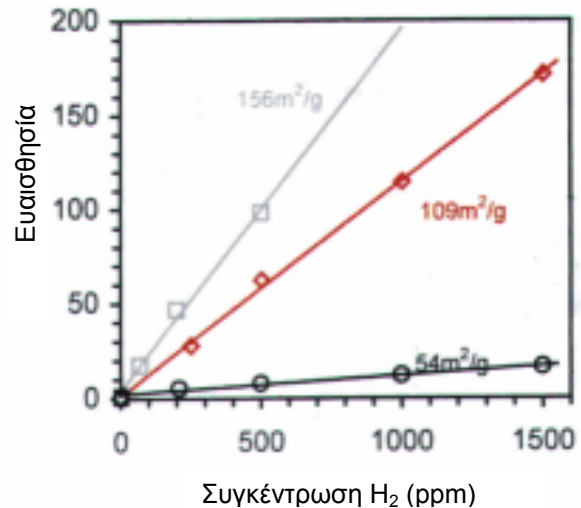
Η ενδογενής αγωγιμότητα που εμφανίζουν πολλά ημιαγώγιμα οξείδια, όπως τα  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  κ.α. έχει αποδειχθεί ότι οφείλεται σε ενδοκρυσταλλικές ή επιφανειακές ατέλειες. Οι ατέλειες αποδίδονται σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) που εισάγουν ρηχές ενεργειακές στάθμες δοτών και ελέγχουν την αγωγιμότητα σώματος (bulk). Εκτός της αντίδρασής του με τα κατιόντα μετάλλου της επιφάνειας και την ακόλουθη δέσμευση ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, το οξυγόνο που απορροφάται χημικά στην επιφάνεια, αναπληρώνει κενές θέσεις της επιφάνειας. Ταυτόχρονα διαχέεται στο σώμα του υλικού, αποκαθιστώντας τις κενές θέσεις οξυγόνου και άρα η συγκέντρωση δοτών στο σώμα του ημιαγωγού μειώνεται. Η διάχυση οξυγόνου στο σώμα του ημιαγωγού ισοδυναμεί με διάχυση κενών ενδοκρυσταλλικών θέσεων προς την επιφάνεια. Είναι λογικό να συμπεράνει κανείς ότι η συμπλήρωση των κενών θέσεων οξυγόνου της επιφάνειας και η σύνδεση του οξυγόνου με

τα κατιόντα μετάλλου γίνεται σχετικά γρήγορα, καθώς λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων που δημιουργούνται από τη διαρκή συσσώρευση αρνητικού φορτίου, η πιθανότητα πρόσδεσης νέων ατόμων ή ιόντων οξυγόνου ελαχιστοποιείται. Αυτό μπορεί να εξαχθεί και από το γεγονός ότι συνήθεις καλύψεις ιόντων στις επιφάνειες οξειδίων μετάλλων δεν ξεπερνούν τα  $10^{-3}$  mono-layers (ML) στους 300K[25]. Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αδύνατο ένα χημικά απορροφημένο άτομο οξυγόνου να μην έχει ήδη αναχθεί, όπως προκύπτει και από τον ορισμό της χημικής απορρόφησης Έτσι η διάχυση των ιόντων οξυγόνου κάτω από την επιφάνεια είναι σχετικά αργή διαδικασία, αλλά οι μεταβολές που προκαλεί στην αγωγιμότητα ίσως να μην είναι αναστρέψιμες.

Οι κενές θέσεις οξυγόνου δεν επηρεάζουν την αγωγιμότητα και το μηχανισμό αίσθησης αερίων με τον ίδιο τρόπο σε διαφορετικά οξειδία. Για παράδειγμα, κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια δεν εισάγουν καταστάσεις δοτών στο ενεργειακό διάκενο στην περίπτωση της επιφάνειας (110) του  $\text{SnO}_2$ , σε αντίθεση με την επιφάνεια (110)  $\text{TiO}_2$  [17][18][19]. Στην περίπτωση του  $\text{ZnO}$  όμως, η επίδραση κενών θέσεων οξυγόνου, ψευδαργύρου και η παρουσία ενδοπλεγματοικών ατόμων (π.χ. Η αλλά και Zn) φαίνεται να συνεισφέρουν στην ενδογενή αγωγιμότητα και στο μηχανισμό αίσθησης κατ' επέκταση[20]. Το πλεγματοικό οξυγόνο επίσης επηρεάζει τον μηχανισμό αίσθησης, καθώς μπορεί να μεταβάλλει το ρυθμό χημικής απορρόφησης αλλάζοντας την τοπική διαθεσιμότητα ηλεκτρονίων (λόγω της υψηλής ηλεκτραρνητικότητάς του) [21].

Έχει γίνει ακόμη σαφές ότι η έκταση της επιφάνειας του οξειδίου που έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο ή με κάποιο αναγωγικό αέριο, καθορίζει την κινητικότητα και την ένταση του φαινομένου της μεταβολής της αγωγιμότητας, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.4.4.1. Συνήθως σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται ο λόγος (εμβαδό επιφάνειας/όγκος υλικού). Αυτός είναι και ο λόγος που (βλέπε Κεφάλαιο

5) η μορφολογία (π.χ. το πορώδες του υλικού) του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά την ικανότητα χρήσης του στρώματος του οξειδίου ως υλικό αίσθησης. Κι αυτό γιατί το οξυγόνο ή το αναγωγικό αέριο μπορεί πιο εύκολα να φθάσει σε μεγαλύτερο βάθος από την επιφάνεια και να απορροφήσει ή να δώσει φορείς αγωγιμότητας κατευθείαν από τις/στις περιοχές απογύμνωσης. Επίσης είναι πολύ πιθανό να συμπληρώσει τις κενές πλεγματικές ή να καταλάβει ενδοπλεγματικές θέσεις.



Σχήμα 2.4.4.1

Σχέση μεταξύ της ευαισθησίας αισθητήρα SnO<sub>2</sub> στους 300°C με τη συγκέντρωση H<sub>2</sub> για διάφορες τιμές του λόγου (έκταση επιφανείας)/(όγκος υλικού) © 1998 PAO Enterprise

## 2.4.5 Επίδραση υγρασίας

Η υγρασία είναι ένα συστατικό της ατμόσφαιρας που σχεδόν πάντα είναι παρόν στο περιβάλλον των αισθητήρων. Επιπλέον, η συγκέντρωση της υγρασίας στην ατμόσφαιρα μεταβάλλεται σε μεγάλο εύρος τιμών (περισσότερο από δυο τάξεις μεγέθους). Όσον αφορά τους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων, η υγρασία μεταβάλλει την αντίστασή τους όπως και τα άλλα αναγωγικά αέρια, τείνουν δηλαδή να αυξήσουν την αγωγιμότητα.

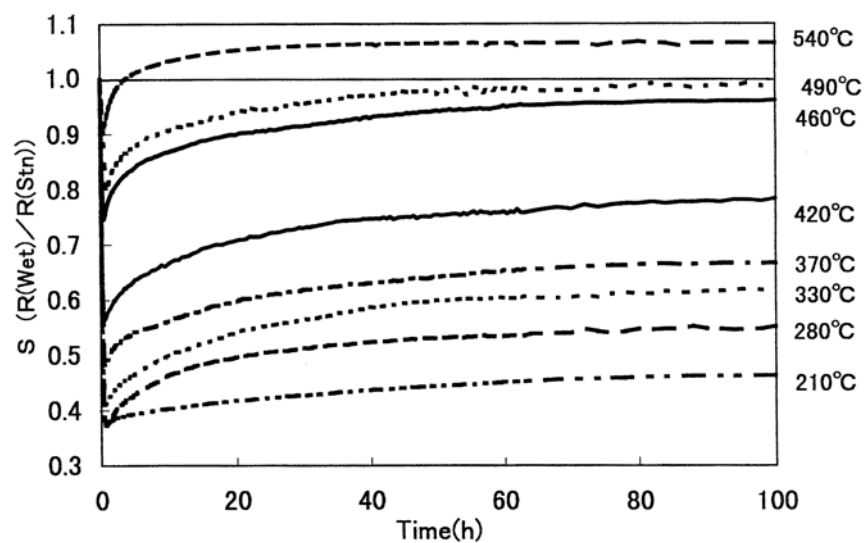
Τα μόρια του νερού, όταν απορροφούνται στην επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων, επηρεάζουν την αγωγιμότητα με δύο τρόπους που σχετίζονται με τη διάσπασή τους σε υδροξύλια και πρωτόνια (H<sup>+</sup>). Τα υδροξύλια δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων συνδεδεμένα με άτομα μετάλλου

και έτσι μεταβάλλουν την αγωγιμότητα με άμεσο τρόπο. Τα πρωτόνια ενώνονται με οξυγόνα της επιφανείας ή του κρυστάλλου και δημιουργούν κενές θέσεις, οι οποίες μπορούν να διαχυθούν στο σώμα του οξειδίου και να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων όπως περιγράφηκε παραπάνω. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι αργός σε σχέση με τον πρώτο.

Έχει βρεθεί ότι αισθητήρες παχέων στρωμάτων βασισμένοι σε  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  και  $\text{ZnO}$  εμφανίζουν απότομη μεταβολή της αγωγιμότητας

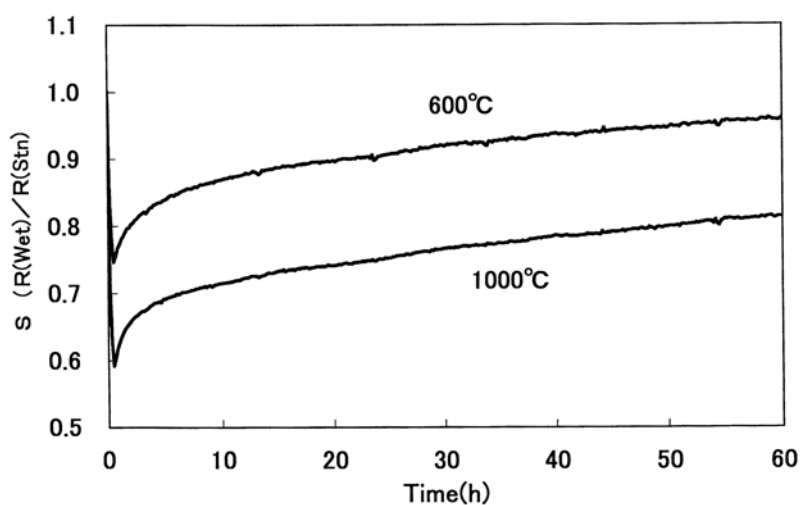
Σχήμα 2.4.5.1

Σχετική μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα  $\text{SnO}_2$  πάχους  $100\mu\text{m}$  λόγω έκθεσης σε βηματική μεταβολή της υγρασίας ( $9 \rightarrow 32\text{g/m}^3$ ) για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας



όταν βρεθούν ξαφνικά από ξηρό περιβάλλον σε περιβάλλον αυξημένης υγρασίας ή αντίστροφα[22]. Στην πρώτη περίπτωση, υπάρχει μια απότομη αύξηση της αγωγιμότητας, ακολουθούμενη από μια αργή εκθετικά μεταβαλλόμενη μείωση που σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας καταλήγει στην αρχική τιμή (Σχήμα 2.4.5.1). Βρέθηκε επίσης εξάρτηση της μορφής της καμπύλης από τη θερμοκρασία ανόπτησης των δειγμάτων (Σχήμα 2.4.5.2)[22].

Υψηλή θερμοκρασία κατασκευής ή ανόπτησης οδηγεί σε *αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών* (grain size), καθώς η ενέργεια που προσδίδεται λόγω θέρμανσης προκαλεί αναδιατάξεις των ατόμων του πλέγματος και οδηγεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας, άρα μείωση ενδοκρυσταλλικών ατελειών και βελτίωση της στοιχειομετρίας. Έχει βρεθεί ότι μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγεί σε αύξηση της ευαισθησίας στην ανίχνευση αερίων[23]. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών προκαλεί σχετική αδρανοποίηση του οξειδίου στις μεταβολές της υγρασίας, κάτι που οπωσδήποτε είναι θεμιτό, ενώ παράλληλα αυξάνει την ευαισθησία στην ανίχνευση αερίων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς κατά την πρώτη φάση (απότομη μεταβολή αγωγιμότητας) συμβαίνουν δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί, δηλαδή η *προσφορά ηλεκτρονίων από*



**Σχήμα 2.4.5.2**

Σχετική μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα SnO<sub>2</sub> πάχους 100μm λόγω έκθεσης σε βηματική μεταβολή της υγρασίας (9->32g/m<sup>3</sup>) για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης (600°C & 1000°C). Θερμοκρασία λειτουργίας 460°C.

*υδροξύλια* απορροφημένου νερού και η *ύπαρξη ήδη απορροφημένων ιόντων οξυγόνου* που έχουν απογυμνώσει τις περιοχές αραίωσης. Δεν αποκλείεται το νερό που απορροφάται να προκαλεί την αποβολή του ιονισμένου οξυγόνου που αφήνει πίσω του ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των μικρών κρυσταλλιτών η αραίωση

είναι εντονότερη [24] και η πρόσβαση στις περιοχές αραίωσης ευχερέστερη από απορροφημένα οξυγόνα, άρα περισσότερα ηλεκτρόνια έχουν απομακρυνθεί από τη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Για το λόγο αυτό, η αύξηση της αγωγιμότητας από την προσφορά ηλεκτρονίων από υδροξύλια δεν είναι δραματική. Στη δεύτερη φάση, πολύ πιθανή είναι η απορρόφηση οξυγόνου, που αφαιρεί φορείς αγωγιμότητας και παράλληλα η σύνδεσή του με πρωτόνια της επιφάνειας προερχόμενα από την αρχική απορρόφηση νερού, που οδηγεί σε σχηματισμό νερού το οποίο αποβάλλεται και προκύπτει μείωση της αγωγιμότητας.

Η επίδραση της υγρασίας στην ευαισθησία του αισθητήρα στην ανίχνευση κάποιου αερίου δεν είναι η ίδια για όλα τα αέρια. Π.χ. στην περίπτωση του CO, που απορροφάται σε απορροφημένο οξυγόνο της επιφάνειας, η ευαισθησία αυξάνει καθώς αυξάνει η υγρασία μέχρι ενός σημείου, από το οποίο και ύστερα η ευαισθησία φτάνει στον κόρο και μειώνεται[26]. Σε κάθε περίπτωση το φαινόμενο οφείλεται: α) στην αύξηση του απορροφημένου οξυγόνου λόγω αύξησης της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων από την απορρόφηση νερού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, άρα υπάρχει δυνατότητα το οξυγόνο να απορροφήσει επιπλέον ηλεκτρόνια και να προσδεθεί στην επιφάνεια και β) (στον κόρο) στον σημαντικό υποβιβασμό της αντίστασης εξαιτίας της επίδρασης του νερού αλλά και στην υψηλή χωρική κάλυψη της επιφάνειας από απορροφημένα υδροξύλια και πρωτόνια του νερού, ώστε να μειώνονται οι ενεργές θέσεις σύνδεσης. Το νερό επίσης αποτελεί σύνηθες προϊόν κατά την οξείδωση υδρογόνου και υδρογονανθράκων, άρα η παρουσία του σε μεγάλες ποσότητες μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου στην πλευρά των αντιδρώντων, οδηγώντας σε μείωση της ευαισθησίας.



### 2.4.6 Επίδραση καταλυτών

Οι καταλύτες είναι ουσίες που αυξάνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων χωρίς να περιέχονται στα προϊόντα αυτών. Όσον αφορά τους αισθητήρες αερίων, όπου ο μηχανισμός αίσθησης βασίζεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητά τους και πολλές φορές την επιλεκτικότητα των αισθητήρων. Συνήθως οι καταλύτες εναποτίθενται στο στρώμα του οξειδίου σε κοκκώδη μορφή, σχηματίζοντας νησίδες που δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, αλλά σχηματίζουν ανορθωτικές επαφές (Shottky) (Σχήμα 2.4.6.1). Επιπλέον συνηθίζεται να εισάγονται ως προσμίξεις στο σώμα του οξειδίου.

Επαφές Shottky μεταξύ καταλύτη και ημιαγωγού



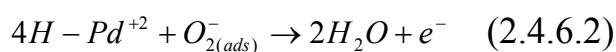
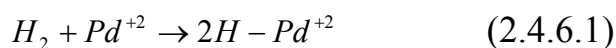
Νησίδες μετάλλου που επικαλύπτονται



Σχήμα 2.4.6.1

Στην επιφάνεια δρουν ως κέντρα οξείδωσης αλλά και απορρόφησης αναγωγικών αερίων. Δύο είναι οι μηχανισμοί με τους οποίους μεταβάλλουν την αγωγιμότητα του οξειδίου παρουσία των προς ανίχνευση αερίων: η *διάχυση (spillover)* και η *μεταβολή του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού*.

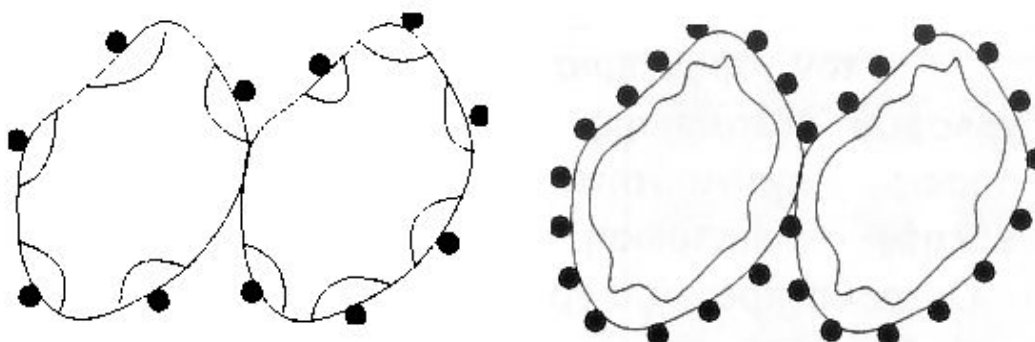
Η διάχυση (γνωστή από την ετερογενή κατάλυση) βασίζεται στην απορρόφηση οξυγόνου και αναγωγικών αερίων στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών (όπου βρίσκονται τα άτομα του καταλύτη), προωθώντας τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (2.4.6.1-2.4.6.2) στην περίπτωση του Pd. Μέταλλα όπως Pt, Pd, Ni, Au, Vn χρησιμοποιούνται ως καταλύτες συνήθως[27].



Πρέπει να τονιστεί ότι η ευαισθησία του αισθητήρα αυξάνει μόνο όταν η παρουσία του καταλύτη οδηγεί σε *μερική οξείδωση* των απορροφούμενων

αερίων και στην επακόλουθη διάχυση του υδρογόνου που προκύπτει στο σώμα του οξειδίου[15].

Η μεταβολή του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού γίνεται με την εισαγωγή επιφανειακών καταστάσεων λόγω της μεταβολής του φράγματος δυναμικού στις περιοχές αραίωσης των κρυσταλλιτών. Η διάσπαση των αερίων στην επιφάνεια των νησίδων του καταλύτη ακολουθείται από ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ καταλύτη και οξειδίου. Απαιτείται (όπως και στην περίπτωση της διάχυσης) επαρκής διασπορά



Σχήμα 2.4.6.2

**Η επαρκής κάλυψη (έως ένα όριο) των κρυσταλλιτών από άτομα καταλύτη προκαλεί καλύτερο έλεγχο των περιοχών αραίωσης, άρα και της αγωγιμότητας**

του καταλύτη στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών (Σχήμα 2.4.6.2), ώστε να ελέγχεται επαρκώς η περιοχή αραίωσης (δεξιά στο Σχήμα 2.4.6.2), όχι όμως σε βαθμό τέτοιο ώστε τμήματα καταλύτη να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (Σχήμα 2.4.6.1). Κι αυτό γιατί τότε η αγωγιμότητα του οξειδίου θα εξαρτάται και από το ρεύμα σήραγγος μεταξύ των τμημάτων του καταλύτη, τα οποία δεν εξαρτάται από την απορρόφηση αερίων. Έτσι ο αισθητήρας γίνεται αναισθητός στην παρουσία των προς ανίχνευση αερίων.

Με την προσθήκη καταλυτών ο αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει αναγωγικά αέρια χωρίς προηγούμενη απορρόφηση οξειδωτικού αερίου, όπως οξυγόνου. Επίσης η ενεργότητα του καταλύτη εξαρτάται από την

οξειδωτική του ικανότητα ή την ηλεκτραρνητικότητά του[28]. Οι καταλύτες τύπου προσμίξεων στο σώμα του οξειδίου λειτουργούν με παρόμοιο μηχανισμό που έχει σχέση με το έργο εξόδου του μετάλλου-καταλύτη[29].

## Αναφορές

1. J. P. Eisenstein, The quantum Hall effect, Am. J. Phys. 61 (2), Feb. 1993
2. Παπαδόπουλος Κ., Αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε ημιαγώγιμες διατάξεις λεπτών στρωμάτων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 21
3. B.S. Chiou, S.T. Hsieh, W.F. Wu, J. Am. Ceram. Soc. 77 (7) (1994) 1740
4. T. Schuler, M.A. Aegerter, Thin Solid Films 351 (1999) 125
5. G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, Thin Solid Films 190 (1990) 287
6. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 22
7. K.-S. Weissenrieder, J.Muller, Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors
8. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 5-8
9. Dr. Roger Nix, Department of Chemistry, Queen Mary University of London <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/sccinfo.htm>
10. Brailsford A D, Yussouff M and Logothetis E M 1992 Technical Digest of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors (Tokyo) ed N Yamazoe (Japan Association of Chemical Sensors) p 160
11. Ochs T, Geyer W, Krummel C, Fleischer M, Meixner H and Kohl D 1999 Festkörp̄erprobleme, Adv. Solid State Phys. 38 623–31
12. Madou M J and Morrison S R 1989 Chemical Sensing with Solid State Devices (Boston: Academic)
13. Ulrich M, Kohl D and Bunde A 2001 Thin Sol. Films 391 299–302
14. Bond G C 1987 Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications (Oxford Chemistry Series) (Oxford: Clarendon)
15. Kohl D 2001 Function and applications of gas sensors, Topical Review, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) R125–R149

16. Haber J 1984 Catalysis and surface chemistry of oxides Proc. 8th Int. Congress on Catalysis (Berlin) vol 1 (Weinheim:Verlag Chemie) pp 85–107
17. Munnix S and Schmeits M 1987 J. Vac. Sci. Technol. A 5 910–22
18. Egdell R G, Eriksen S and Flavell W R 1986 Solid State Commun. 60 835–42
19. de Fresart E, Darville J and Gilles J M 1982 Appl. Surface Sci. 11/12 637–49
20. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 61, 15 019 (2000)
21. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 93
22. T. Kuse, S. Takahashi, Transitional behavior of tin oxide semiconductor under a step-like humidity change, Sensors and Actuators B 67 2000 36–42
23. Xu C, Tamaki J, Miura N and Yamazoe N 1991 Sensors Actuators B 3 147–58
24. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 170
25. Παπαδόπουλος Κ., Αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε ημιαγώγιμες διατάξεις λεπτών στρωμάτων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 26
26. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 132
27. S.R. Morrison, Sensors and Actuators, 12 (1987) 425-440
28. Kohl D 1996 Section 41, Semiconductor and calorimetric sensor devices and arrays Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and the Environment E Kress-Rogers (Boca Raton, FL: CRC Press)
29. Βλάχος Δ., Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής όσφρησης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (1996), σελ. 170-173

## Κεφάλαιο 3 : Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

### ως υλικό αίσθησης αερίων

#### 3.1 Εισαγωγή

Μια σημαντική κατηγορία οξειδίων είναι αυτή του τύπου του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), όπου κάθε κατιόν περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου τοποθετημένα στις κορυφές ενός τετραέδρου και αντίστροφα, σε αντίθεση με τις άλλες κατηγορίες οξειδίων, όπου τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται συνήθως στις κορυφές οκταέδρου σε σχέση με τα άτομα του μετάλλου. Αυτή η τετραεδρική δομή προέρχεται κυρίως από την (κυρίως πολικού χαρακτήρα) ομοιοπολικότητα των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου (όπως συμβαίνει στην περίπτωση του SiO<sub>2</sub>).

Από τα οξείδια των μετάλλων, το ZnO μελετήθηκε πρώτο ως αισθητήρας αερίων και ιδιαίτερα του υδρογόνου στη δεκαετία του '50, οπότε και κατά την έκθεση ενός κρυστάλλου ZnO θερμοκρασίας 200°C σε ρεύμα υδρογόνου, παρατηρήθηκε αύξηση της αγωγιμότητάς του[1][2]. Για διάφορους λόγους (κυρίως λόγω της αδυναμίας κατανόησης της ιδιαιτερότητας του μηχανισμού αίσθησης αερίων από το ZnO) στους αισθητήρες τύπου αντίστασης κυριάρχησε το SnO<sub>2</sub> ως υλικό αίσθησης. Όπως θα φανεί παρακάτω, η ποικιλία των πιθανών εφαρμογών του ZnO επανέφερε το ενδιαφέρον των ερευνητών στο υλικό αυτό 30 χρόνια μετά την πρώτη ένδειξη της ικανότητάς του ως υλικού αισθητήρων αερίων.

### 3.2 Χρήσεις – Ιδιότητες

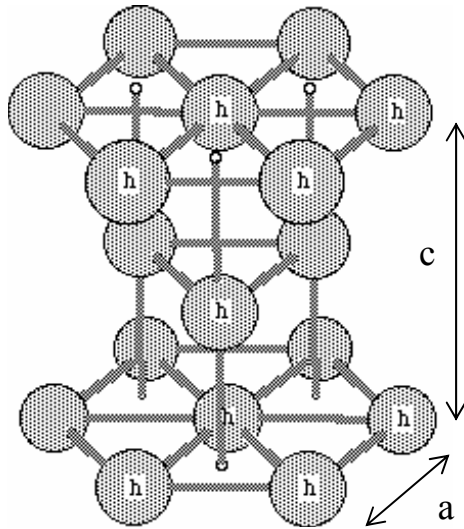
Το ZnO είναι ημιαγωγός τύπου II-VI με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.2.1 : Γενικές ιδιότητες του ZnO στην εξαγωνική δομή wurtzite

Παράμετροι πλέγματος στους 300K:	
a	0,32495nm
c	0,52069nm
a/c	1,602 (ιδανική τιμή της εξαγωνικής δομής:1,633)
u	0,345
Πυκνότητα	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Σταθερή κρυσταλλική δομή στους 300K	Wurtzite
Σημείο τήξης	1975°C
Θερμική αγωγιμότητα (W.cm <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	0,6, 1-1,2
Συντελεστής γραμμικής διαστολής (°C <sup>-1</sup> )	a:6,5x10 <sup>-6</sup> , c:3,0x10 <sup>-6</sup>
Διηλεκτρική σταθερά (DC)	8,656
Δείκτης διάθλασης	2,008, 2,029
Ενεργειακό διάκενο	3,4 eV (άμεσο)
Ενδογενής συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας	<10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
Ενέργεια εκπομπής φωτονίου	60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίων	0,24
Κινητικότητα ηλεκτρονίων για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου n (300K)	200 cm <sup>2</sup> /V.s
Ενεργός μάζα οπών	0,59
Κινητικότητα οπών για χαμηλή αγωγιμότητα τύπου p (300K)	5-50 cm <sup>2</sup> /V.s

Η κρυσταλλική του δομή είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου. Άλλες ενώσεις που υιοθετούν την δομή του ZnO είναι τα SiC, AlN, CuSe, BN, GaN, C(αδάμας). Συγκεκριμένα, παρουσιάζει δύο τύπους κρυσταλλικής δομής: α) την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού wurtzite (Σχήμα 3.2.1) με παραμέτρους  $a = 3,250 \text{ \AA}$  και  $c = 5,207 \text{ \AA}$ , που προκύπτει από την εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας (Σχήμα 3.2.2) διάταξη ανιόντων με πλήρωση των διαθέσιμων ενδοπλεγματικών κενών από κατιόντα και είναι η σταθερή του φάση στους 300K και β) την επίσης τετραεδρικού τύπου κυβική δομή του ορυκτού σφαλερίτης (Σχήμα 3.2.3) με παράμετρο  $a = 4,28 \text{ \AA}$ , που προκύπτει από δυο κυβικές εδροκεντρωμένες διατάξεις (μια των ανιόντων και μια των κατιόντων) που επικαλύπτονται μερικά. Στη δομή τύπου wurtzite το κατιόν του ψευδαργύρου περιβάλλεται από

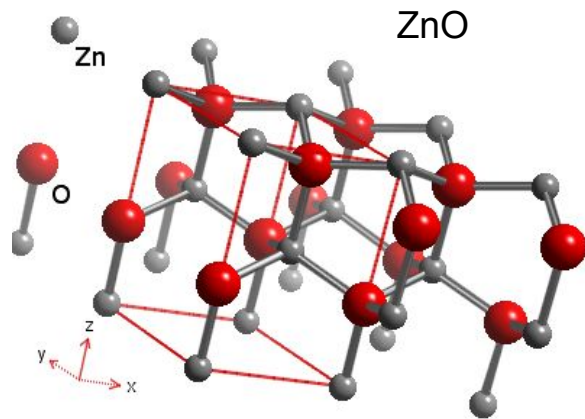
τέσσερα ανιόντα οξυγόνου τοποθετημένα στα άκρα ενός ελαφρά παραμορφωμένου τετραέδρου (ελάχιστες αποστάσεις Zn-O 1,992 Å και 1,973 Å).



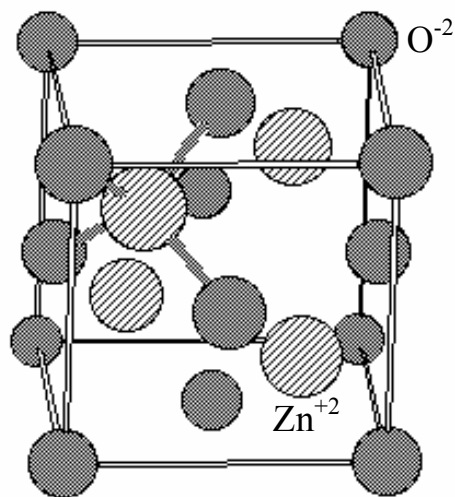
Σχήμα 3.2.2 : Ορισμός παραμέτρων πλέγματος εξαγωνικής δομής μεγίστης πυκνότητας

Το ZnO έχει πολυάριθμες χρήσεις που βασίζονται στις σπάνιες ιδιότητές του. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου του έχει χρησιμοποιηθεί σε στοιχεία υψηλής ισχύος (varistor) και καθώς είναι σχεδόν διαφανές στο οπτικό φάσμα (όπως και τα ανταγωνιστικά  $\text{In}_2\text{O}_3$

και  $\text{SnO}_2$ ) σε διαφανή ηλεκτρονικά ισχύος. Υπάρχει η δυνατότητα μεταβολής του εύρους του ενεργειακού διακένου μέσω προσμίξεων, όπως π.χ. με την εισαγωγή Cd σε πλεγματικές θέσεις του Zn το διάκενο μπορεί να μειωθεί στα 3 eV περίπου, ενώ με την εισαγωγή Mg μπορεί να αυξηθεί στα 4 eV. Εμφανίζει έντονα το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο με αποτέλεσμα



Σχήμα 3.2.1 : Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου wurtzite (σταθερή στους 300K)

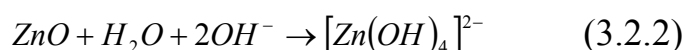
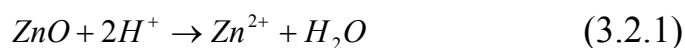


Σχήμα 3.2.3 : Κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου zinc-blende (ορυκτό σφαλερίτης)

να χρησιμοποιείται σε αισθητήρες επίπεδων ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Wave, SAW)[3][4]. Η ιδιότητα της υψηλής διαπερατότητας στο ορατό φάσμα έχει χρησιμοποιηθεί σε διαφανή ηλεκτρόδια σε επίπεδες οθόνες πεδίου (Field Effect Displays, FED) και φωτοβολταϊκά κύτταρα[5][6]. Τα τελευταία χρόνια, λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για εύκολη υλοποίηση ημιαγωγικών διατάξεων εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes,LED) και διόδων laser (Laser Diodes,LD) πράσινου, ιώδους ή υπεριώδους φωτός βασισμένων στο GaN, έχει βρεθεί ότι το ZnO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, καθώς εμφανίζει εκπληκτική ομοιότητα στην κρυσταλλική δομή (απόκλιση 2,2%) με το GaN, ιδιαίτερα με τη μορφή λεπτών υμενίων[7][8]. Η εύκολη διαθεσιμότητα κρυστάλλων ZnO και η ιδιαίτερα μεγάλη ενέργεια σύνδεσης ζευγών ηλεκτρονίων – οπών (60 meV σε σχέση με τα 25 meV του GaN, που μεταφράζεται σε πιο ισχυρές πηγές φωτός και σταθερότητα στις διάφορες συνθήκες λειτουργίας[9]) είναι βασικοί λόγοι για τους οποίους το ZnO μπορεί να υποκαταστήσει το GaN[10][11].

Χρησιμοποιείται στην κεραμική ως λευκή βαφή και γενικά στη βαφική, ως ενεργοποιητής στη βιομηχανία συνθετικού καουτσούκ (rubber), ως επικάλυψη σε φωτοαγώγιμες επιφάνειες σε φωτοτυπικά μηχανήματα και ως αντισηπτικό σε περιπτώσεις εγκαυμάτων. Επίσης, επειδή απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, χρησιμοποιείται σε αντηλιακά σκευάσματα.

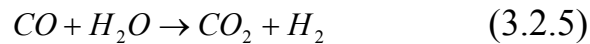
Μια σημαντική ιδιότητα του ZnO είναι η αμφοτερική δράση του σε όξινο και βασικό περιβάλλον, όπως φαίνεται στις εξισώσεις (3.2.1-3.2.2).



Επίσης, το ZnO βρίσκεται στη χημική βιομηχανία σημαντικές εφαρμογές ως υλικό κατάλυσης ή υπόβαθρο μετάλλων-καταλυτών (η ετεροδομή



Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιείται ευρύτατα), όπως στις αντιδράσεις σύνθεσης μεθανόλης (3.2.3-3.2.4) και την παραγωγή H<sub>2</sub> από το υδραέριο (τελικό στάδιο της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων υπό ατμό προς H<sub>2</sub>) (3.2.5).



Ωστόσο, απαραίτητη προϋπόθεση για την κατασκευή διατάξεων που βασίζονται σε ημιαγωγούς, είναι ο έλεγχος της συγκέντρωσης των σκόπιμα εισαγόμενων προσμίξεων (dopants), που καθορίζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Οι προσμίξεις καθορίζουν αν το ρεύμα διαμέσου του ημιαγωγού (και εντέλει η πληροφορία που η διάταξη θα επεξεργαστεί) καθορίζεται από ηλεκτρόνια ή οπές. Για ένα συγκεκριμένο ημιαγωγίμο οξείδιο, το ένα είδος αγωγιμότητας επιτυγχάνεται εύκολα, ενώ δε συμβαίνει το ίδιο με το άλλο. Οι προσμίξεις που εισάγουν καταστάσεις πολύ κοντά σε μια από τις επιτρεπτές ζώνες του ημιαγωγού (ζώνη σθένους ή αγωγιμότητας) ονομάζονται ρηχού τύπου, καθώς ο ιονισμός τους (η εξαγωγή δηλ. φορέων αγωγιμότητας από το ενεργειακό διάκενο) είναι εύκολος (π.χ. 10 - 50 meV για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας στο ZnO). Συνήθως κατά τη διαδικασία παρασκευής των ημιαγωγών, εισάγονται ανεπιθύμητες προσμίξεις ή ατέλειες που δηλητηριάζουν κατά κάποιο τρόπο την επιθυμητή συμπεριφορά του υλικού. Οι προσμίξεις ή ατέλειες αυτές εισάγουν καταστάσεις βαθιά στο ενεργειακό διάκενο και είτε προκύπτουν από «μόλυνση» με ξένα σωματίδια του περιβάλλοντος χώρου κατά τη φάση ανάπτυξης του υλικού, είτε εισάγονται ως ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι ατέλειες αυτές μπορεί να είναι κενές θέσεις πλεγματοκτικών ατόμων ή

ενδοπλεγματικές προσμίξεις (interstitials), οπότε πρόκειται για άτομα που βρίσκονται στον κενό ενδοπλεγματικό χώρο. Και στις δύο περιπτώσεις, εισάγουν καταστάσεις βαθιά στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού και δρουν ως παγίδες των φορέων αγωγιμότητας. Οι ανεπιθύμητες αυτές προσμίξεις ή ατέλειες είναι το βασικό εμπόδιο προς την επαναλήψιμη παρασκευή διατάξεων υψηλής απόδοσης και αξιοπιστίας.

### 3.2.1 Η ενδογενής αγωγιμότητα του ZnO

Το ZnO χωρίς προσμίξεις (undoped) παρουσιάζει αγωγιμότητα τύπου n με άμεσο ενεργειακό διάκενο (3,437 eV στους 2K και 3,37 eV στους 300K). Η προέλευση της αγωγιμότητας αυτής έχει γίνει αντικείμενο διαφωνιών σε παγκόσμιο ερευνητικό επίπεδο. Γενικά, έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ενδοπλεγματικού Zn (Zn interstitials,  $Zn_i$ ), στις κενές θέσεις O (oxygen vacancies) ή στην ενδοπλεγματική παρουσία υδρογόνου. Γεγονός είναι ότι οι καταστάσεις που οδηγούν στην ενδογενή αγωγιμότητα βρίσκονται 0,01 – 0,05 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Αυτό είναι όμως το αποτέλεσμα *συνολικής αντιστάθμισης* πολλών παραγόντων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Πρώτες μετρήσεις είχαν δώσει ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου εισάγουν καταστάσεις δοτών 0,05 eV (πρώτος ιονισμός  $V_o^{\circ} \rightarrow V_o^{+} + e^{-}$ ) και 2 eV (δεύτερος ιονισμός  $V_o^{+} \rightarrow V_o^{++} + e^{-}$ ) κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Είχε φανεί ότι οι κενές θέσεις Zn (Zn vacancies) εισάγουν καταστάσεις αποδεκτών με ενέργειες πρώτου ιονισμού περί τα 0,4 eV ( $V_{Zn}^{--} \rightarrow V_{Zn}^{-} + e^{-}$ ) και δεύτερου ιονισμού στα 2,5 eV ( $V_{Zn}^{-} \rightarrow V_{Zn}^{\circ} + e^{-}$ ) κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας[12]. Άλλωστε είναι από παλιά γνωστό ότι ενδοπλεγματικό Zn εισάγει καταστάσεις δοτών σε υψηλές θερμοκρασίες, ειδικά όταν τα οξείδια εκτεθούν σε αναγωγική

ατμόσφαιρα[13]. Η τελευταία αυτή ιδιότητα έχει χρησιμοποιηθεί κατά την ανόπτηση ημιαγωγικών οξειδίων σε περιβάλλον αναγωγικών αερίων και κυρίως  $H_2$ . Η επίδραση του υδρογόνου κατά τις διαδικασίες κατασκευής αλλά κι ως αέριο προς αίσθηση θα παρουσιαστεί παρακάτω.

Υπολογισμοί βασισμένοι σε μοντέλα ολικής ενέργειας πλέγματος έχουν δείξει ότι οι κενές πλεγματικές θέσεις O ( $V_O$ ) και τα ενδοπλεγματικά άτομα Zn ( $Zn_i$ ) στο ZnO έχουν χαμηλές ενέργειες σχηματισμού και τα ενδοπλεγματικά άτομα Zn εισάγουν ρηχές καταστάσεις δοτών και άρα μπορούν να καθορίζουν τον ενδογενή τύπο αγωγιμότητας. Επίσης, είναι πιθανό να ευθύνονται για τις δυσκολίες που συναντώνται στην παρασκευή p-τύπου ZnO[14]. Άλλοι υπολογισμοί με τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) με προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA) έχουν δείξει ότι οι κενές πλεγματικές θέσεις O, παρόλο που έχουν χαμηλές ενέργειες σχηματισμού και δημιουργούνται σε μεγάλες ποσότητες, δεν εισάγουν ρηχές αλλά βαθιές καταστάσεις δοτών και οι κενές θέσεις Zn ( $V_{Zn}$ ) εισάγουν βαθιές καταστάσεις αποδεκτών[15]. Με άλλα λόγια, οι βασικές αιτίες που οδηγούν στην n-τύπου αγωγιμότητα κατά τις αναφορές[14][12], δεν υφίστανται και η ενδογενής αγωγιμότητα του ZnO δεν οφείλεται σε εγγενείς ατέλειες ( $V_O$  και  $V_{Zn}$ ), αλλά σε ανεπιθύμητες προσμίξεις σε ενδοπλεγματικές θέσεις.

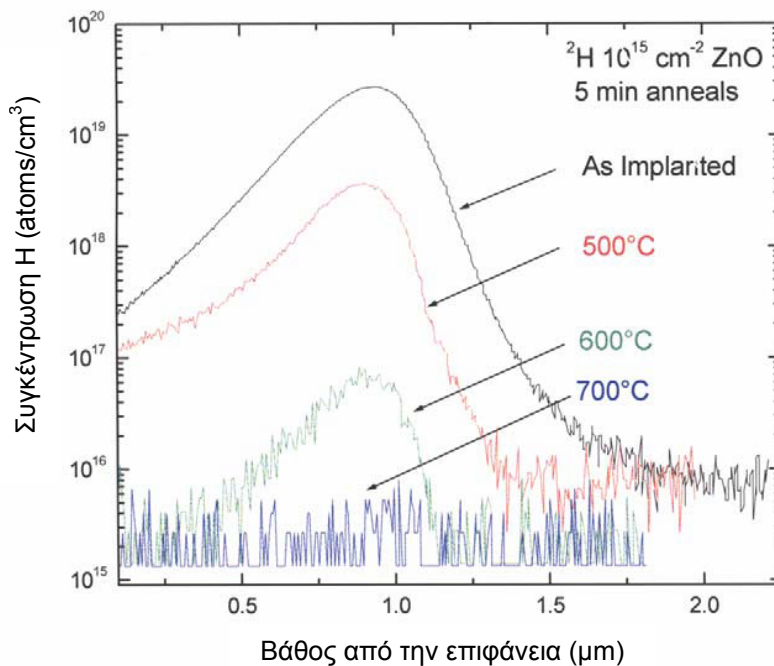
Η δυσκολία παρασκευής p-τύπου ZnO φαίνεται να οφείλεται σε πολλούς συνδεόμενους μεταξύ τους λόγους. Μια πιθανή αιτία είναι η *αντιστάθμιση* των εισαγόμενων καταστάσεων των αποδεκτών από βαθιές καταστάσεις αποδεκτών (deep level traps) που εισάγουν οι εγγενείς ατέλειες (κενές πλεγματικές θέσεις) ή προσμίξεις σε ενδοπλεγματικές θέσεις. Επίσης, έντονα φαινόμενα χαλάρωσης του πλέγματος οδηγούν την ενέργεια των αποδεκτών βαθιά στο ενεργειακό διάκενο και βοηθούν στη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων O που δρουν ως δότες. Σημαντική

είναι η χαμηλή διαλυτότητα πολλών προσμίξεων που περιορίζει την πυκνότητα των εισαγόμενων καταστάσεων και το γεγονός ότι πολλά υποψήφια στοιχεία προσμίξεων (όπως τα P, As) εισάγουν βαθιές καταστάσεις στο διάκενο. Παρόλα αυτά, η χρήση στοιχείων της 5<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα ως προσμίξεις και ειδικά του N φαίνεται ως πιθανή λύση[16], αν γίνει δυνατή η εισαγωγή του σε μεγάλη ποσότητα και σε χαμηλή θερμοκρασία, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία του συμπλέγματος N-N[17]. Έχει αναφερθεί η παρασκευή ZnO ντοπαρισμένου με N σε σχεδόν μονωτικούς κρύσταλλους ZnO ντοπαρισμένους με Li, με εναπόθεση σε RF πλάσμα με επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE) από υψηλής καθαρότητας πηγή εξάχνωσης Zn σε περιβάλλον O και N. Η κινητικότητα βρέθηκε με μετρήσεις Hall  $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  και συγκέντρωση οπών  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  και σε χαμηλές θερμοκρασίες το επίπεδο αποδεκτών προσδιορίστηκε  $170 - 200 \text{ meV}$ [18]. Επίσης λεπτά film ντοπαρισμένου με P ZnO εναποτεθειμένα με θρυμματισμό (Sputtering) έδωσαν κινητικότητα οπών  $0,5 - 3,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  και συγκέντρωση οπών  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  μετά από ανόπτηση[19], ενώ αντίθετα με ανόπτηση στους  $700^\circ\text{C}$ , επίσης ντοπαρισμένα με P film ZnO κατέληξαν σε σχεδόν μονωτική συμπεριφορά, λόγω εισαγωγής βαθιάς κατάστασης αποδεκτών[20].

Εκτός των ατελειών του πλέγματος που πολλοί ερευνητές πιστεύουν πως καθορίζουν την τύπου n αγωγιμότητα του ZnO, τελευταία ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην επίδραση από την ύπαρξη ενδοπλεγματού υδρογόνου. Το υδρογόνο φαίνεται ότι επιδρά ως **ρηχός δότης**, καθώς μπορεί εύκολα να διαχυθεί στο εσωτερικό του ZnO και να καταλάβει ενδοπλεγματικές θέσεις. Η επίδραση του υδρογόνου στην αγωγιμότητα του ZnO διαπιστώθηκε ήδη τη δεκαετία του '50, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οπότε και μετρήθηκε η απαιτούμενη ενέργεια για διάχυση στο εσωτερικό κρυστάλλων ZnO ίση με  $0,91 \text{ eV}$ [1][2]. Αύξηση της

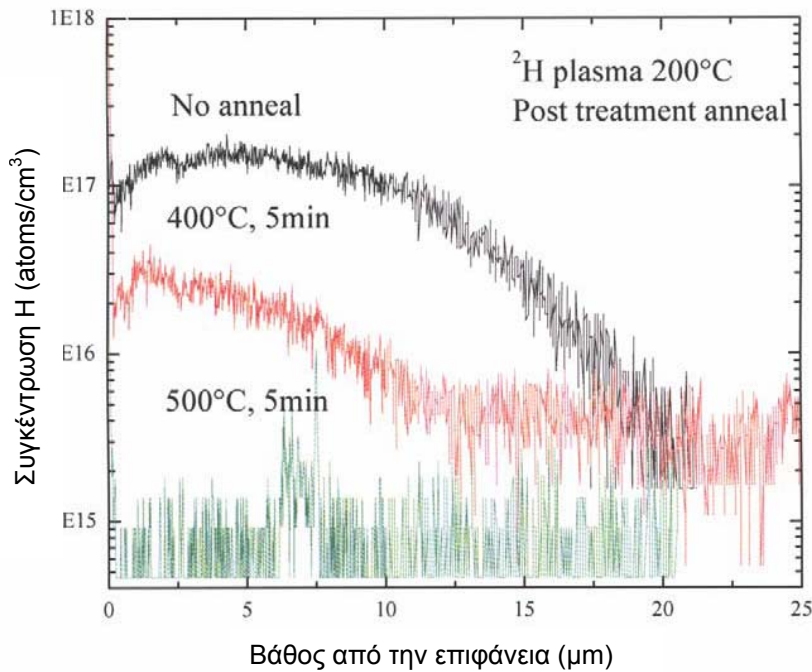
αγωγιμότητας παρατηρήθηκε και μετά την εμφύτευση  $H^+$  σε film ZnO και ακόλουθη ανόπτηση[21][22]. Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η εισαγωγή υδρογόνου στο ZnO δεν οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας (η μείωση συνήθως είναι η αναμενόμενη συμπεριφορά στους περισσότερους ημιαγωγούς). Αντίθετα, εμφανίζει έντονα χαρακτηριστικά δότη ηλεκτρονίων, κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις προσπάθειες για παρασκευή p-τύπου ZnO.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν πειράματα εμφύτευσης δευτερίου ( $^2H$ ) με ιοντική εμφύτευση και έκθεση σε πλάσμα ιόντων και ακόλουθη ανόπτηση[23][24]. Από τις πειραματικές μετρήσεις με φασματογραφία μάζας δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) μετά από κάθε ανόπτηση, φάνηκε ότι το υδρογόνο αποβάλλεται ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω των  $400^\circ C$ , πολύ πιο εύκολα από ότι συμβαίνει στο GaN, ενώ η διάχυση κατά την εμφύτευση με πλάσμα ιόντων συμβαίνει ακόμα και στους  $200^\circ C$ .



Σχήμα 3.2.4

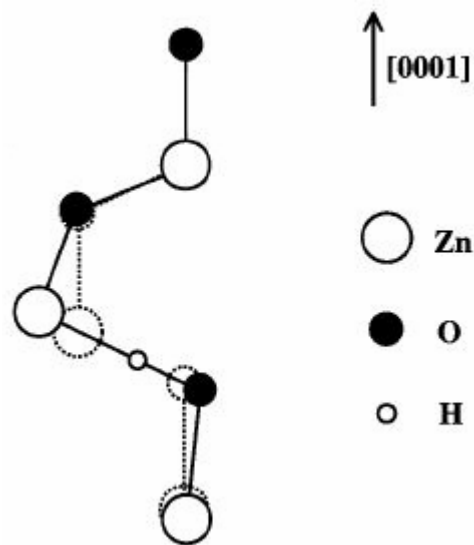
Προφίλ επιφάνειας από μετρήσεις SIMS κρυστάλλων ZnO, όπου έχει εμφυτευτεί  $^2H$  με ιοντική εμφύτευση, μετά από διαδοχικές ανοπτήσεις σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Φαίνεται η αποβολή του δευτερίου μετά από κάθε ανόπτηση.



Σχήμα 3.2.5

Προφίλ επιφάνειας από μετρήσεις SIMS κρυστάλλων ZnO, όπου έχει εμφυτευτεί  $^2\text{H}$  με έκθεση σε πλάσμα  $^2\text{H}$ , μετά από διαδοχικές ανοπτήσεις σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Φαίνεται η αποβολή του δευτερίου μετά από κάθε ανοπτηση.

Η ιδιαιτερότητα του υδρογόνου στο ZnO έγκειται στο γεγονός ότι εμφανίζεται μόνο με τη μορφή πρωτονίου  $\text{H}^+$ , σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε άλλους ημιαγωγούς, όπου εμφανίζεται και με τις μορφές  $\text{H}^-$  και  $\text{H}^0$ , καθώς οι ενέργειες σχηματισμού τους είναι μεγάλες και άρα απαγορευτικές[25]. Αυτό έχει βρεθεί από υπολογισμούς με τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) με προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA). Μάλιστα, στις περιπτώσεις όπου το υδρογόνο εμφανίζεται σε περισσότερες μορφές, έχει ρόλο που αντιτίθεται στον εγγενή τύπο αγωγιμότητας[26]. Η ύπαρξη του  $\text{H}^+$  ως σταθερή μορφή στο ZnO,



Σχήμα 3.2.6

Σχηματική απεικόνιση της θέσης που λαμβάνει το  $\text{H}^+$  στο ZnO. Με στικτή γραμμή απεικονίζεται η διάταξη των ατόμων πριν την εισαγωγή του  $\text{H}^+$ . Η μετατόπιση του Zn είναι σημαντική.

οφείλεται κυρίως στην ισχυρή έλξη του δεσμού O-H. Ο δεσμός O-H φαίνεται επίσης ότι διευκολύνει τη διάχυση του υδρογόνου στο ZnO. Το υδρογόνο στο σώμα του οξειδίου μπορεί να βρίσκεται σε μοριακή μορφή ( $H_2$ ), οπότε είναι σε αδρανή μορφή, να βρίσκεται σε κενή πλεγματική θέση οξυγόνου (περίπου σε απόσταση 0,05 Å από το κέντρο της με ενέργεια σύνδεσης 0,8 eV), οπότε να την ενεργοποιήσει ως δότη ρηχών καταστάσεων, ή να ενώνεται με ανιόν οξυγόνου στο μέσο του δεσμού Zn-O (συνήθως πλησιέστερα στο ανιόν) με ενέργεια σύνδεσης περί τα 1,8 eV, η οποία είναι και η πιο σταθερή κατάσταση (Σχήμα 3.2.6). Φυσικά δεν αποκλείεται το  $H^+$  να βρίσκεται εκτός του δεσμού Zn-O. Το σύμπλεγμα O-H που δημιουργείται, μπορεί να θεωρηθεί ως δότης ηλεκτρονίων, επηρεάζοντας και με αυτόν τον τρόπο την αγωγιμότητα. Υποστηρίζεται ότι αν και οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου έχουν χαμηλή ενέργεια σχηματισμού και δημιουργούνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις[15], στο ZnO παραμένουν ουδέτερες, εκτός αν ενεργοποιηθούν ως δότες ηλεκτρονίων από ένα πρωτόνιο που θα βρεθεί στην περιοχή τους. Επίσης, η ύπαρξη πρωτονίου μεταξύ γειτονικών κατιόντων και ανιόντων, οδηγεί σε μεγάλες μετατοπίσεις των ατόμων και ιδιαίτερα των κατιόντων Zn[26][27].

Η ύπαρξη υδρογόνου στις περισσότερες -αν όχι σε όλες- τις κατασκευαστικές διαδικασίες είναι βέβαιη, ειδικά σε εκείνες που πραγματοποιούνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η υγρασία της ατμόσφαιρας, παρέχει το υδρογόνο που εύκολα διαχέεται στο σώμα του οξειδίου. Ανάλογη δράση αναμένεται να έχει το υδρογόνο και σε άλλα οξείδια μετάλλων, η οποία όμως ακόμα δεν έχει ερευνηθεί αρκετά. Και καθώς η επαφή του υδρογόνου και άλλων αερίων πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ZnO, είναι απαραίτητη η εξέταση των επιφανειακών φαινομένων που συμβαίνουν στις αντιδράσεις αίσθησης.

### 3.2.2 Επίδραση της επιφάνειας στις αντιδράσεις αίσθησης

Η επίδραση της μορφολογίας και σύστασης της επιφάνειας κρυστάλλων ZnO και ειδικά πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων στις αντιδράσεις αίσθησης είναι προφανής. Άλλωστε, το ZnO μπορεί να θεωρηθεί και ως καταλύτης, καθώς προωθεί την οξείδωση αναγωγικών αερίων με αποβολή των προϊόντων της οξείδωσης. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται ευρύτατα με τη μορφή ετεροδομών (κυρίως Cu/ZnO) στη χημική βιομηχανία, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2.

Έχει γίνει άλλωστε σαφές ότι οι αναδιατάξεις των ατόμων της επιφάνειας, κυρίως λόγω φαινομένων χαλάρωσης ως συνέπεια του τερματισμού του κρυστάλλου και συσσωρευμένων ατελειών σε αυτήν ή στο σώμα του film, επηρεάζουν πολύ την κινητική και το είδος των επιφανειακών φαινομένων.

Οι περισσότερο μελετημένες επιφάνειες του ZnO είναι οι μη πολικές  $(10\bar{1}0)$  και  $(11\bar{2}0)$  και οι πολικές  $(0001)$ -Zn και  $(000\bar{1})$ -O[28]. Οι μη πολικές επιφάνειες περιέχουν ίσους αριθμούς ανιόντων και κατιόντων ανά ατομικό επίπεδο, ενώ οι πολικές τερματίζονται σε ένα επίπεδο κατιόντων ή ανιόντων (εξ ου και ο συμβολισμός τους). Οι δύο πολικές επιφάνειες είναι και οι πιο ενδιαφέρουσες, τόσο θεωρητικά αλλά και στις εφαρμογές. Έχουν βρεθεί πολλές φυσικές και χημικές διαφορές μεταξύ τους με χρήση θεωρητικών και ευαίσθητων σε επιφανειακά φαινόμενα μεθόδων[29][30][31]. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι η επιφάνεια  $(000\bar{1})$ -O εμφανίζει μεγαλύτερο ρυθμό εγχάραξης σε διάλυμα HCl σε σχέση με την  $(0001)$ -Zn [32].

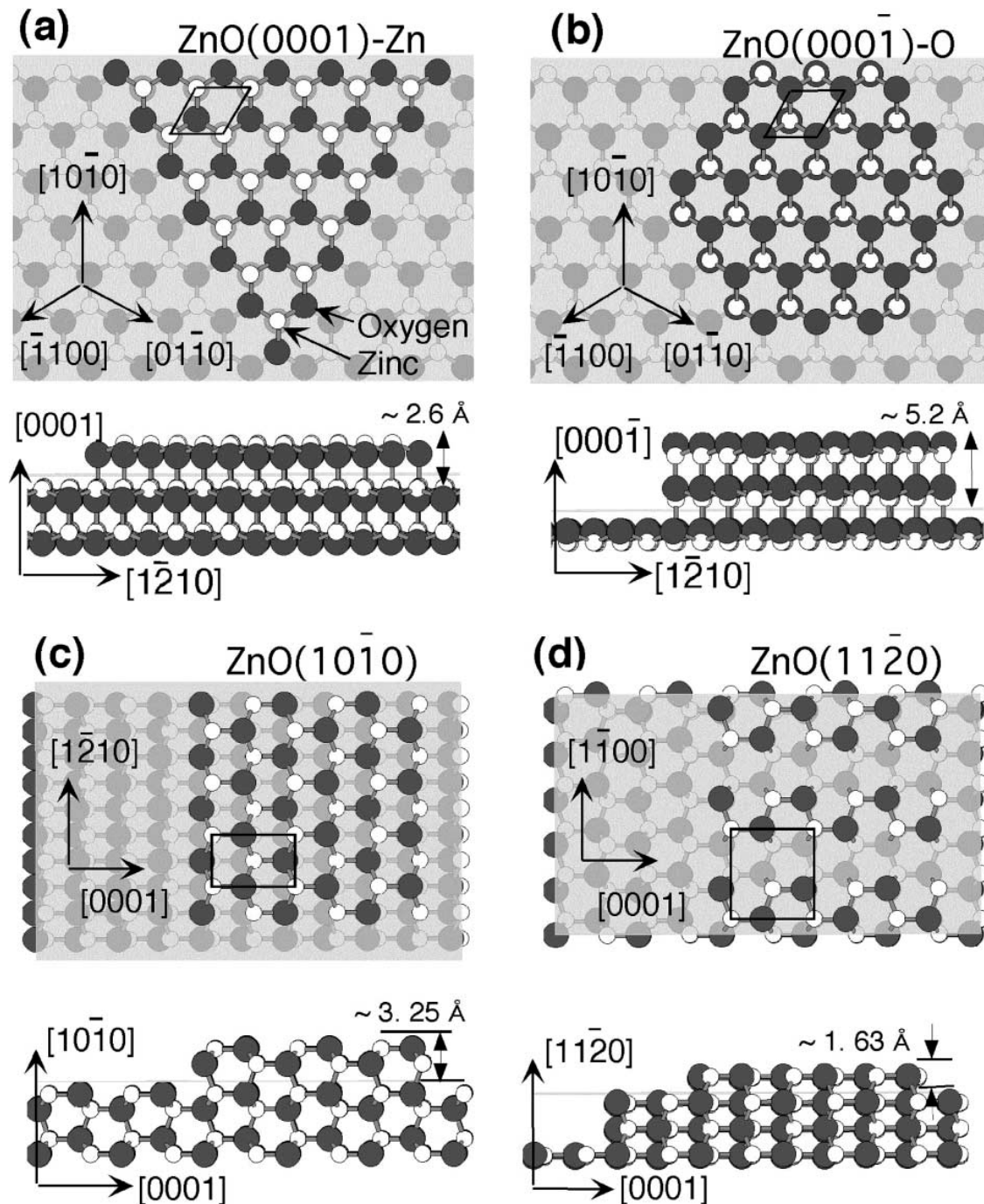
Γενικά, οι πολικές επιφάνειες θα έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθείς λόγω της ανάπτυξης κάθετης στην επιφάνεια ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Αντιθέτως, πολλές παρατηρήσεις έχουν αποδείξει ότι και οι πολικές επιφάνειες παρουσιάζουν σταθερότητα[33][34][35], η οποία



έχει προκύψει από μηχανισμούς που ακόμη δεν έχουν εξακριβωθεί, αλλά πάντως στοχεύουν στη μείωση της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου. Πιθανοί μηχανισμοί είναι γεωμετρικές αναδιατάξεις, δεσμοί μεταλλικού χαρακτήρα, δημιουργία επιφανειακών ατελειών (όπως κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου) ή απορρόφηση φορτισμένων σωματιδίων, όπως  $\text{OH}^-$  ή  $\text{H}^+$ . Για τη δομή wurtzite του ZnO, μείωση κατά 25% της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου εξουδετερώνει την ηλεκτρική διπολική ροπή που εμφανίζεται από τις αντίθετες πολικές επιφάνειες[36]. Είναι πιθανό (και διαπιστώνεται και πειραματικά σε πολλές περιπτώσεις) ότι σε καθεμία από τις παραπάνω πολικές επιφάνειες διαφορετικοί μηχανισμοί αποκαθιστούν την ισορροπία και επιδρούν στην απορρόφηση ή αποβολή αερίων.

Οι πολικές επιφάνειες φαίνεται πως αποτελούν το μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας των κόκκων ZnO σε μορφή σκόνης που χρησιμοποιείται σε καταλυτικές αντιδράσεις, όπως η σύνθεση μεθανόλης[37]. Επίσης, η ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά την παρασκευή λεπτών στρωμάτων ZnO με τη μέθοδο MBE (Molecular Beam Epitaxy) κυρίως ακολουθεί τον κάθετο άξονα στο υπόστρωμα (αναπτύσσονται δηλ. κυρίως πολικές επιφάνειες).

Πειράματα με περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) έχουν δείξει ότι μικρές ανακατατάξεις της επιφάνειας συχνά οφείλονται σε ανεπιθύμητες προσμίξεις (όπως Ca ή Mg)[38][36]. Σε όλες τις επιφάνειες εμφανίζονται σκαλοπάτια που χωρίζουν μικρά ή μεγάλα επίπεδα με διάφορες κλίσεις ως προς το επίπεδο της εξεταζόμενης επιφάνειας του ZnO, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.5. Μετρήσεις σε ειδικά επεξεργασμένους (για αποφυγή επιδράσεων εξωγενών παραγόντων κατά την ανάπτυξή τους) κρυστάλλους ZnO με μετρήσεις διασποράς χαμηλής ενέργειας ιόντων ( $\text{He}^+$ ) (Low Energy Ion Scattering, LEIS) έδειξαν ότι το μέγιστο της αναλογίας Zn/O



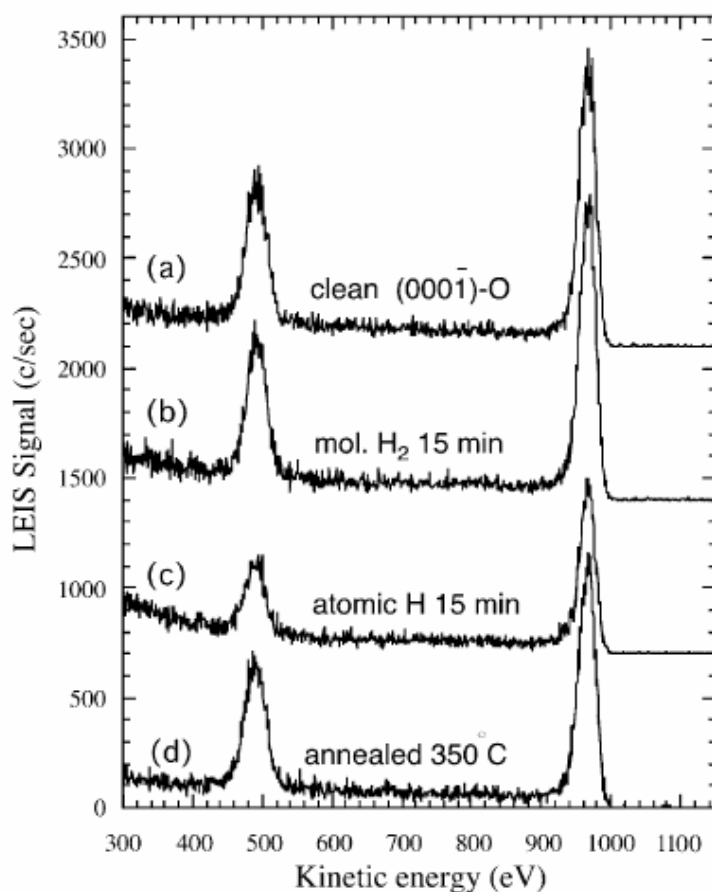
Σχήμα 3.2.5 : Κατόψεις και πλάγιες όψεις των ιδανικά τερματιζόμενων επιφανειών (0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) του ZnO. Φαίνονται τα σκαλοπάτια που παρατηρούνται συνήθως.[36]

στις επιφάνειες (0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) ήταν  $9,5 \pm 1,5$ ,  $3,5 \pm 1,5$ ,  $5 \pm 1$  και  $2,5 \pm 0,5$  αντίστοιχα, ενώ με μετρήσεις μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σήραγγος (Scanning Tunneling Microscope, STM) η rms τιμή της επιφανειακής τραχύτητας προσδιορίστηκε  $0,4 \pm 0,14 \text{ \AA}$ ,  $0,4 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ,  $0,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$  και  $2,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$  αντίστοιχα[36].

Μελέτη της πυκνότητας καταστάσεων σε σχέση με την ενέργεια Fermi (Density of States), έδειξαν ότι οι δεσμοί στο ZnO έχουν κυρίως πολικό παρά ομοιοπολικό χαρακτήρα[39]. Ο πολικός χαρακτήρας φαίνεται ωστόσο να μειώνεται στην επιφάνεια, σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες με θεώρηση μοριακών τροχιακών που έδειξαν μείωση του ηλεκτρικού φορτίου ανά άτομο[40] και μετατόπιση των ιόντων από τις θέσεις που θα είχαν στο σώμα (bulk), ειδικά των κατιόντων (π.χ. μετατοπίσεις περίπου 0,4Å προς το σώμα για την επιφάνεια (10 $\bar{1}$ 0)[41]). Οι μετατοπίσεις αυτές ενισχύουν τη σταθερότητα της επιφάνειας κυρίως μέσω μείωσης της απόστασης Zn-O στην επιφάνεια, αλλά (ειδικά για την επιφάνεια (0001)-Zn) και του αντιδεσμικού χαρακτήρα των μοριακών τροχιακών μεταξύ επιφανειακών κατιόντων (3d τροχιακά) και υποκείμενων ανιόντων (2p τροχιακά) της επιφάνειας[42]. Η μείωση της απόστασης Zn-O στην επιφάνεια μπορεί να εκληφθεί και ως αποτέλεσμα της χημικής απορρόφησης οξυγόνου που έλκει ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας (άρα απογυμνώνει τους δεσμούς Zn-O), οπότε τα ιόντα Zn-O πλησιάζουν μεταξύ τους για να αντισταθμίσουν την απώλεια.

Όσον αφορά την απορρόφηση αερίων και ειδικά υδρογόνου και υδρατμών, ο βαθμός επίδρασής τους στην αγωγιμότητα εξαρτάται επίσης από την επιφάνεια του ZnO που έρχεται σε επαφή με τα H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Γενικά πάντως ο μηχανισμός επίδρασης της υγρασίας στην αγωγιμότητα του ZnO δεν διαφέρει από το γενικό μηχανισμό στα άλλα οξείδια μέσω παραγωγής OH<sup>-</sup> και H<sup>+</sup>, αλλά επηρεάζεται από τη μορφολογία της επιφάνειας του οξειδίου. Επίσης, μετρήσεις απορρόφησης οξυγόνου σε επιφάνειες με διαφορετικό λόγο εμβαδό επιφάνειας/όγκο film έδειξαν ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου δημιουργούνται κυρίως στην επιφάνεια και επηρεάζουν την αγωγιμότητα άμεσα (αντίθετα από τον μηχανισμό στο SnO<sub>2</sub> δηλαδή)[43].

Έχει δειχθεί ότι η επιφάνεια  $(000\bar{1})$ -O είναι σχεδόν πάντα κορεσμένη σε H, το οποίο αποβάλλεται στους 600K[44]. Προς επιβεβαίωση αυτού, η ίδια επιφάνεια με διαδοχική έκθεση σε μοριακό και ατομικό υδρογόνο και ανόπτηση στους 350°C, έδειξε με μετρήσεις LEIS

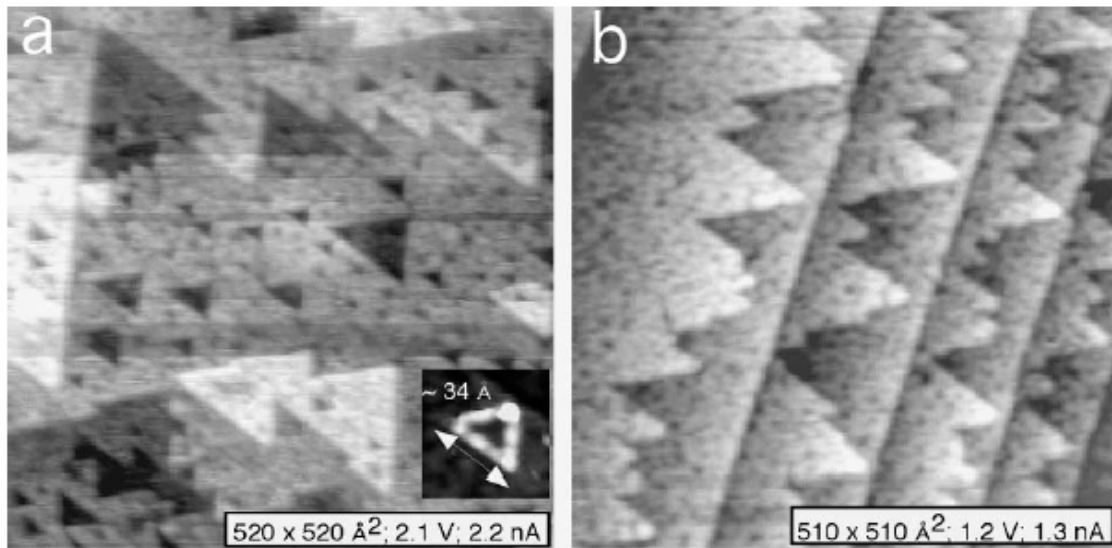


Σχήμα 3.2.6 : Φάσμα LEIS της  $(000\bar{1})$ -O επιφάνειας ZnO, a) μετά από θρυμματισμό και ανόπτηση στους 700°C, b) μετά από έκθεση σε H<sub>2</sub> πίεσης 10<sup>-7</sup> mbar για 15min, c) όπως στο (b) αλλά και H και d) ανόπτηση στους 350°C

ότι το μοριακό υδρογόνο δεν απορροφάται, το ατομικό υδρογόνο έχει την τάση να προσκολλάται στην επιφάνεια και η αρχική εικόνα επανέρχεται με την ανόπτηση (Σχήμα 3.2.6) [36]. Στην περίπτωση της πολικής αυτής επιφάνειας, η μόνιμη απορρόφηση H οπωσδήποτε πρέπει να επηρεάζει το μηχανισμό αίσθησης άλλων αερίων.

Παρόλο που υδρογόνο που έχει απορροφηθεί δεν ανιχνεύεται με τη μέθοδο LEIS, έχει δειχθεί ότι καταστέλλει το λαμβανόμενο σήμα από τα άτομα με τα οποία συνδέεται στην επιφάνεια[45]. Επιπλέον, η απορρόφηση H<sub>2</sub>O δεν οδηγεί σε διάσπαση προς υδροξύλια, καθώς το νερό συνδέεται ασθενώς στην επιφάνεια  $(000\bar{1})$ -O και αποβάλλεται εύκολα στην περιοχή 190 – 207K [46][47].

Στην επιφάνεια (0001) έχουν παρατηρηθεί σκαλοπάτια ενός ατομικού επιπέδου (που περιέχει δυο σειρές διαφορετικών ιόντων), όπως άλλωστε φαίνεται στο Σχήμα 3.2.5(a) που τερματίζονται σε ανιόντα O, ώστε τα κατιόντα στο άκρο του σκαλοπατιού να σχηματίζουν τρεις δεσμούς με ανιόντα O. Διαφορετικά (δηλ. αν τερματίζονταν σε κατιόν Zn) κάθε ανιόν θα συνδεόταν με ένα μόνο κατιόν Zn, κάτι ενεργειακά

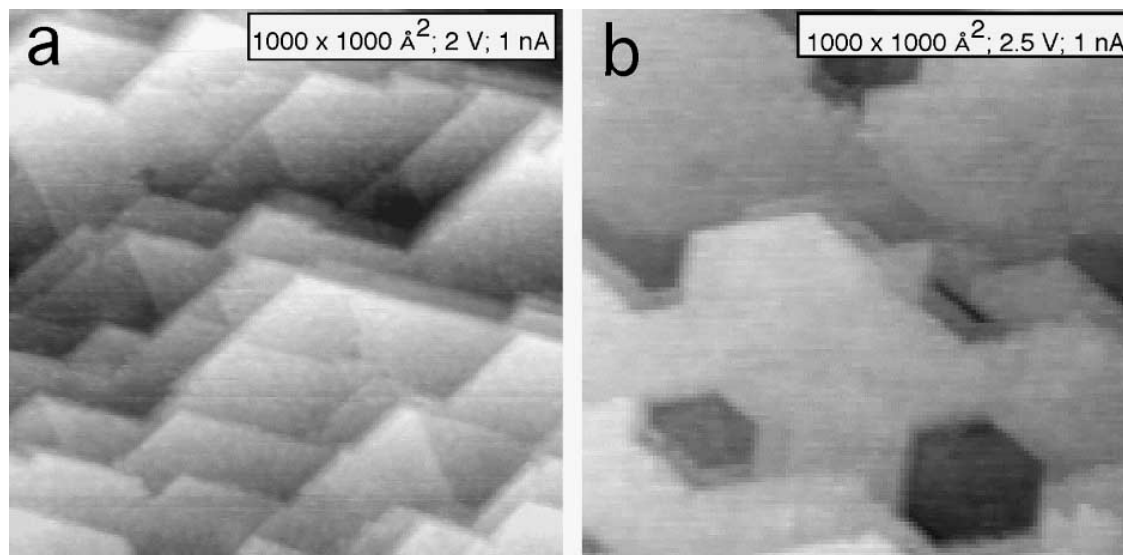


**Εικόνα 3.2.1 :** Εικόνες STM επίπεδης (a) και (b) με αναβαθμίδες (δυστομοικού ύψους) (0001)-Zn επιφάνειας μετά από θρυμματισμό και ανόπτηση σε υπερυψηλό κενό (UHV) στους 700°C για 5 min.

ασύμφορο. Στην Εικόνα 3.2.1 φαίνεται ότι στην επιφάνεια αυτή σχηματίζονται νησίδες και οπές τριγωνικού σχήματος, καθώς και αναβαθμίδες με διαδοχικά δυστομοικού ύψους (ένα Zn και ένα O) σκαλοπάτια. Αυτός ίσως να είναι και ο βασικός μηχανισμός σταθεροποίησης της επιφάνειας αυτής, καθώς απουσιάζουν κατιόντα Zn. Αυτό συμφωνεί με την υπόθεση από μετρήσεις επιφανειακής περίθλασης ακτίνων X (Surface X-ray Diffraction, SXRD) που επαληθεύονται από μαθηματικά μοντέλα αν αφαιρεθεί περίπου το  $\frac{1}{4}$  των κατιόντων Zn από την επιφάνεια (0001)-Zn[48]. Πρόσφατα έχει δειχθεί με μετρήσεις I-V με το STM ότι η (0001)-Zn επιφάνεια παρουσιάζει αγωγιμότητα τύπου n με αρκετά μεγάλο ενεργειακό διάκενο, ενώ η (000 $\bar{1}$ )-O επιφάνεια ενδογενή

αγωγιμότητα με διάκενο 0,4 - 0,8 eV[49], που ποιοτικά επαληθεύθηκε και από άλλη ερευνητική ομάδα[36].

Η επιφάνεια (000 $\bar{1}$ )-O (που αναλύθηκε σε μεγάλο βαθμό παραπάνω) παρουσιάζει τετρατομικού ύψους σκαλοπάτια (Σχήμα 3.2.5(b)) και



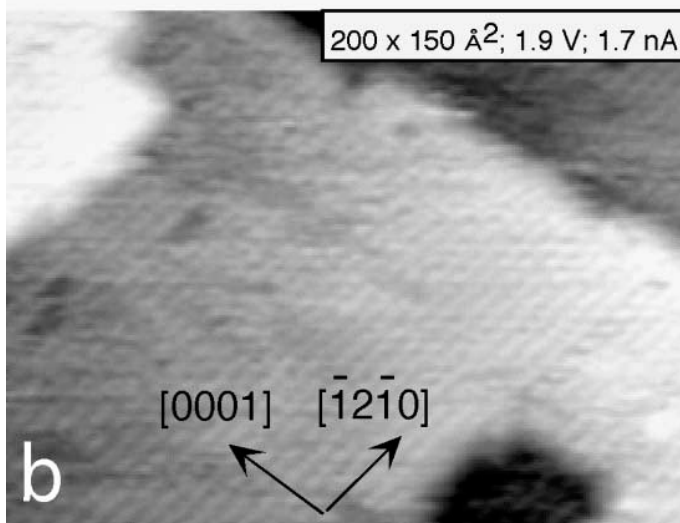
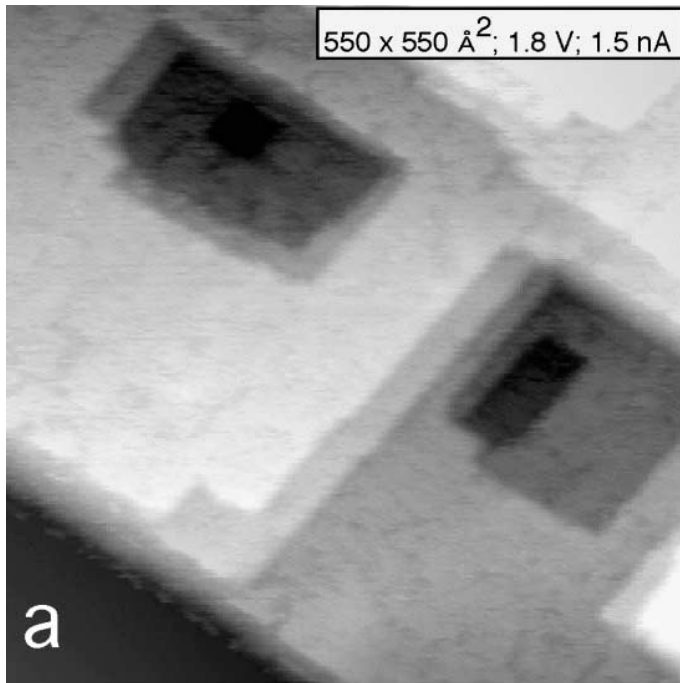
Εικόνα 3.2.2 : Εικόνες STM της (000 $\bar{1}$ )-O επιφάνειας με αναβαθμίδες (τετρατομικού ύψους) (a) και (b) διάσπαρτες οπές (τετρατομικού βάθους) μετά από θρυμματισμό και ανόπτηση σε υπερυψηλό κενό (UHV) στους 700°C για 5 min.

διαδοχικές αναβαθμίδες κλίσης περίπου 120°, όπως δείχνει η Εικόνα 3.2.2. Η κατακόρυφη διεύθυνση Zn – O στα άκρα των σκαλοπατιών ταυτίζεται ουσιαστικά με την (11 $\bar{2}$ 0) επιφάνεια με τον ίδιο αριθμό ανιόντων και κατιόντων και άρα στοιχειομετρία, καθώς επίσης τα ανιόντα και κατιόντα έχουν ένα δεσμό ελεύθερο.

Η στοιχειομετρική επιφάνεια (10 $\bar{1}$ 0) αντισταθμίζεται από τον ίσο αριθμό κατιόντων και ανιόντων ανά ατομικό επίπεδο και για την κατασκευή της από το wurtzite πλέγμα απαιτείται μόνο μια ρήξη δεσμού ανά ιόν. Αποτελείται από οπές ορθογώνιων παραλληλόγραμμων, όπως επαληθεύεται από την και το Σχήμα 3.2.5(c). Τα σκαλοπάτια στις οπές αυτές αποτελούν ουσιαστικά στενές λωρίδες των επιφανειών (0001) και ( $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0) εναλλάξ καθώς διατρέχεται η περίμετρος της οπής. Η

ανομοιομορφία αυτή στις διαδοχικές κάθετες πλευρές των οπών πιθανόν να επηρεάζει την κινητικότητα των αντιδράσεων στην επιφάνεια.

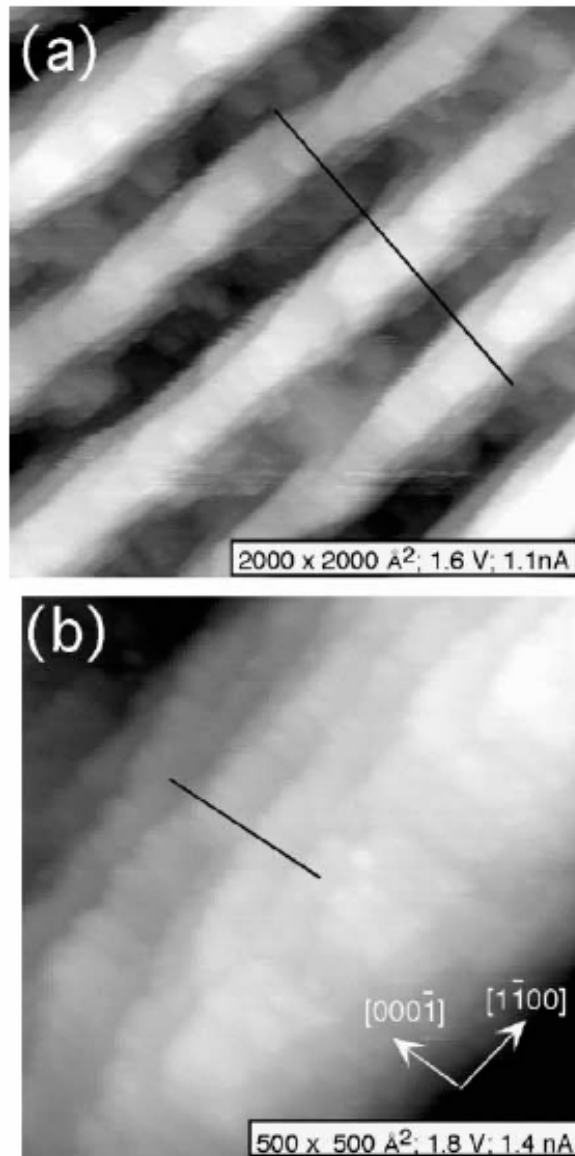
Η επίσης στοιχειομετρική επιφάνεια  $(11\bar{2}0)$  αποτελείται από



**Εικόνα 3.2.3 :** Εικόνες STM της  $(10\bar{1}0)$  επιφάνειας με ορθογώνιου παραλληλόγραμμου διατομές (a) και (b) υψηλής ανάλυσης μετά από θρυμματισμό και ανόπτηση σε υπερυψηλό κενό (UHV) στους  $700^{\circ}\text{C}$  για 5 min.

αλυσίδες ιόντων Zn-O-Zn-, όπου κάθε ιόν Zn(O) της επιφάνειας συνδέεται με δυο ιόντα O(Zn) της επιφάνειας και ένα ιόν O(Zn) στο δεύτερο επίπεδο (Σχήμα 3.2.5(d)). Τα σκαλοπάτια στη διεύθυνση  $[0001]$  τερματίζονται από τα αντισταθμισμένα επίπεδα  $(1\bar{1}00)$  και  $(\bar{1}100)$ , ενώ τα σκαλοπάτια κατά τη διεύθυνση  $[1\bar{1}00]$  τερματίζονται στα πολικά επίπεδα  $(0001)$  και  $(000\bar{1})$ . Λόγω της στοιχειομετρίας της, η εν λόγω επιφάνεια θα περίμενε κανείς να είναι ενεργειακά υποβαθμισμένη και σταθερή, αλλά η τραχεία μορφολογία (Εικόνα 3.2.4) και θεωρητικές τιμές της

επιφανειακής ενέργειας[50], που για τις επιφάνειες (0001)-Zn, (000 $\bar{1}$ )-O, (10 $\bar{1}$ 0) και (11 $\bar{2}$ 0) είναι 4, 4, 2,32 και 4,1 J/m<sup>2</sup> αντίστοιχα, δείχνουν ότι είναι πιο ασταθής και από τις πολικές επιφάνειες.



Εικόνα 3.2.4 : Εικόνες STM της (11 $\bar{2}$ 0) επιφάνειας με βαθιά σχήματα (a) και (b) αναβαθμίδες ύψους 5-10Å μετά από θρυμματισμό και ανόπτηση σε υπερυψηλό κενό (UHV) στους 700°C για 5 min.

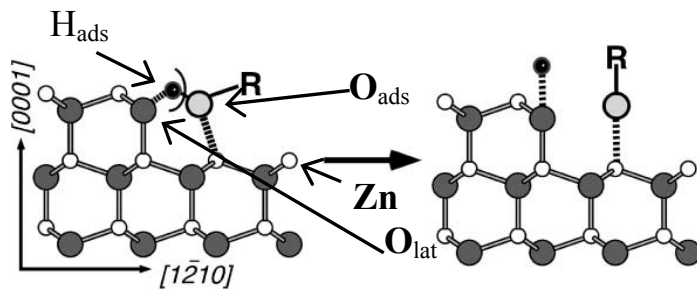


### 3.3 Αντιδράσεις αερίων στην επιφάνεια λεπτών film ZnO

Τα κατιόντα με ελλιπή αριθμό συνδεδεμένων γειτονικών ανιόντων (ακόρεστα) είναι συνήθως οι προτιμώμενες θέσεις χημικής απορρόφησης στις επιφάνειες των οξειδίων. Για αυτό και η χημική απορρόφηση είναι πιο έντονη γενικά στην επιφάνεια που καλύπτεται με Zn (όπως η (0001)). Αυτό έχει παρατηρηθεί σε μεγάλη ποικιλία απορροφούμενων αερίων, όπως H<sub>2</sub>O[47], CO[51], αλκοόλες[47][52], καρβονυλικές ενώσεις [53] κλπ. Στην πλευρά (000 $\bar{1}$ )-O, η απορρόφηση είναι γενικά πιο ασθενής, καθώς ακόρεστα κατιόντα εμφανίζονται μόνο στις άκρες των σκαλοπατιών και σε άλλες ατέλειες. Άλλωστε έχει δείχθει πειραματικά ότι επιφανειακές ατέλειες επηρεάζουν σαφώς την απορρόφηση στην επιφάνεια αυτή. Μελέτες της χημικής απορρόφησης CO σε πολικές και μη-πολικές επιφάνειες μέσω θερμικής αποβολής προϊόντων (Temperature Programmed Desorption, TPD) ZnO έχουν δείξει ότι το CO απορροφάται στις (0001)-Zn και (10 $\bar{1}$ 0) επιφάνειες στα ακόρεστα κατιόντα Zn στη μορφή Zn – C=O [54][55], ενώ στην πολική (000 $\bar{1}$ )-O φαίνεται να μην απορροφάται, παρά μόνο σε ατέλειες και σκαλοπάτια ή σε καλυμμένη με OH επιφάνεια[56][57]. Αυτό προκύπτει και από μετρήσεις της εξάρτησης της χημικής απορρόφησης του CO από τη συγκέντρωση των ατελειών των πολικών επιφανειών, οπότε και εδείχθη ότι ο μηχανισμός απορρόφησης στην (0001)-Zn επιφάνεια δεν εξαρτάται από την επεξεργασία του κρυστάλλου (άρα τη συγκέντρωση ατελειών), ενώ στην (000 $\bar{1}$ )-O συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο, δηλ. χωρίς ατέλειες δεν υφίσταται απορρόφηση, αφού δεν υπάρχουν εκτεθειμένα κατιόντα Zn[51][58]. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για το H<sub>2</sub>O[47][46] και το CO<sub>2</sub>[58]. Η πολική επιφάνεια (000 $\bar{1}$ )-O επίσης αντιδρά πολύ ασθενώς με αλκοόλες[47],

αλδεϋδες[52] (HCHO) και οξέα (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)[59] που αποβάλλονται και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σημαντική επίδραση στις αντιδράσεις απορρόφησης φαίνεται πως έχει η γειτνίαση κατιόντος – ανιόντος (βάση – οξύ), όπως συμβαίνει στα σκαλοπάτια της (0001)-Zn επιφάνειας που τερματίζονται σε ανιόν O. Η αντίληψη πως τέτοιο ζεύγος θα σχηματιζόταν από κατιόν Zn της επιφάνειας (0001) με το υποκείμενο ανιόν O (λόγω ασθενούς κάλυψής του από τα υπερκείμενα κατιόντα)[60], δε φαίνεται βάσιμη, αφού τα ανιόντα O είναι κορεσμένα και άρα μια τέτοια διαδικασία κρίνεται ενεργειακά ασύμφορη[36]. Αντιθέτως, η διάταξη



Σχήμα 3.3.1 : Πιθανός μηχανισμός διάσπασης φυσικά απορροφημένων μορίων ROH στα σκαλοπάτια που εμφανίζει η επιφάνεια (0001).

απορροφημένου μορίου ROH (R : CH<sub>3</sub>, H, OCH κλπ.) στο Σχήμα 3.3.1 είναι πολύ πιθανή[61][36] λόγω της μικρής απόστασης H<sub>ads</sub> - O<sub>lat</sub> που μπορεί να οδηγήσει σε

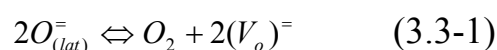
δεσμό υδρογόνου H<sub>ads</sub>...O<sub>lat</sub>, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.1[62].

Ο μηχανισμός αυτός πιθανότατα να επηρεάζει τις αντιδράσεις του film με το οξυγόνο (του περιβάλλοντος και το κρυσταλλικό), καθώς το ανιόν O που τερματίζει το σκαλοπάτι είναι ακόρεστο με τρεις δεσμούς, ενώ τα ανιόντα O λίγο κάτω από την επιφάνεια είναι κορεσμένα και άρα σταθερά συνδεδεμένα με κατιόντα. Το ανιόν αυτό μπορεί να απορροφηθεί από κάποιο μόριο ή άτομο που θα βρεθεί κοντά και να αφήσει τον κρύσταλλο. Τότε, απομένουν δύο ακόρεστα (με δύο δεσμούς το καθένα) κατιόντα, τα οποία είτε αποβάλλονται, είτε σχηματίζουν μεταλλικό Zn (που σημειωτέον έχει πολύ υψηλή τάση ατμών), Τέτοια αποβολή Zn έχει παρατηρηθεί με μετρήσεις TPD από επιφάνειες (0001)-Zn εκτεθειμένες σε μεθανόλη ή μυρμηκικό οξύ[]. Φαίνεται λοιπόν ότι τέτοια σκαλοπάτια

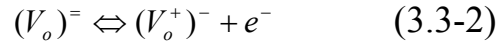
καταστρέφονται και επαναδημιουργούνται και καθώς όπως έδειξαν οι μετρήσεις STM είναι άφθονα, πιθανότατα να ευθύνονται για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια (0001)-Zn που είναι και η συνήθης επιφάνεια που προκύπτει από τις κατασκευαστικές τεχνικές, έστω και ανεπιθύμητα.

Πρέπει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι το υδρογόνο έχει βρεθεί να επιδρά στην αγωγιμότητα του ZnO με τρεις τρόπους, οι δύο εκ των οποίων αφορούν την ατομική του μορφή και ο τρίτος το μοριακό υδρογόνο. Στη συνήθη θερμοκρασία (R.T.) το υδρογόνο απορροφάται χημικά με δύο τρόπους, τον τύπο I και τύπο II. Ο πρώτος οδηγεί σε άμεσο διαχωρισμό του H<sub>2</sub> και δημιουργία των ειδών Zn...H (υδρίδιο) και O-H<sup>+</sup> (που εντοπίζονται με φασματοσκοπία υπερύθρων, IR) και είναι επαναλήψιμος, όπως στην επιφάνεια (0001) στο Σχήμα 3.3.1. Γενικά τα υδροξύλια είναι πολύ πιο σταθερά συνδεδεμένα παρά το κατιόν του Zn με το πρωτόνιο. Ο τύπος II είναι μη αναστρέψιμος και ενώ είναι αρχικά ταχύς, στα επόμενα στάδια μειώνεται η κινητικότητα του φαινομένου. Η θερμότητα που αποβάλλεται κατά την απορρόφηση τύπου I και II σε σχετικά χαμηλής κάλυψης επιφάνεια είναι 40kJ/mol και 14kJ/mol αντίστοιχα[63][64], οπότε είναι πιθανόν ο τύπος II να αφορά απορρόφηση εντός του κρυστάλλου και αντίδραση εκεί και για αυτό να μην εντοπίζεται στα φάσματα υπερύθρων. Έχει επίσης αποδοθεί στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου O – H...O και Zn – H...Zn[65]. Ο τύπος III που αφορά το μοριακό υδρογόνο γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες με θερμότητα απορρόφησης 9,2 – 10,5 kJ/mol και είναι αναστρέψιμος.

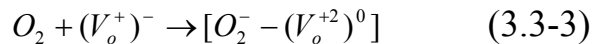
Το οξυγόνο έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω ότι επηρεάζει την αγωγιμότητα ποικιλοτρόπως. Το κρυσταλλικό οξυγόνο, π.χ. αποβάλλεται ως μοριακό κατά την εν κενώ θέρμανση και δημιουργεί μια κενή θέση (V<sub>o</sub>)<sup>-</sup>, σύμφωνα με την Εξίσωση 3.3-1,



οπότε η κενή αυτή θέση προσδίδει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, καθώς ο ιονισμός της απαιτεί μικρό ποσό ενέργειας (0,04 eV – Εξίσωση 3.3-2)[66].



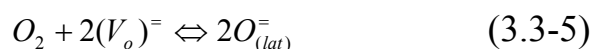
Εντός των παρενθέσεων στις εξισώσεις αυτές τοποθετείται ως εκθέτης το φορτίο της κενής θέσης και εκτός της ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μπορεί να ανταλλάξει, π.χ. η κενή θέση  $(V_o)^{\cdot-}$  θεωρείται ουδέτερη με δυο ηλεκτρόνια διαθέσιμα. Η ιονισμένη κενή θέση  $(V_o^{+})^{-}$  αποτελεί παραμαγνητικό κέντρο λόγω του ασύζευκτου ηλεκτρονίου και έτσι εντοπίζεται εύκολα με μετρήσεις παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (Electron Spin Resonance, ESR). Οξυγόνο του περιβάλλοντος μπορεί να απορροφηθεί στην κενή θέση της επιφάνειας και να δημιουργήσει ένα παραμαγνητικό κέντρο (Εξίσωση 3.3-3),



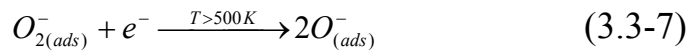
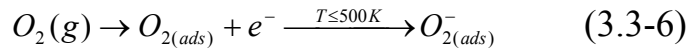
αλλά και σε άλλα σημεία, όπως σε ένα κατιόν Zn και να αποσπάσει άμεσα ένα ηλεκτρόνιο (Εξίσωση 3.3-4)[67].



Ωστόσο έχει παρατηρηθεί με μετρήσεις TPD και ESR είτε ότι υφίσταται μόνιμη απορρόφηση οξυγόνου ή σχηματίζονται μη παραμαγνητικά κέντρα, που δεν εντοπίζονται με τη μέθοδο ESR. Πιθανά κέντρα απορρόφησης είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου  $(V_o)^{\cdot-}$  που συμπληρώνονται κατά την αντίδραση (αντίθετη της 3.3-1) που φαίνεται στην Εξίσωση 3.3-5 και οδηγούν όντως σε μη παραμαγνητικά κέντρα, όπως τα ανιόντα O στο ZnO[68], ενώ φαίνεται πως αποτελούν τα 2/3 της μη αναστρέψιμης απορρόφησης του O<sub>2</sub> [43].



Ανάλογα με τη θερμοκρασία το οξυγόνο απορροφάται διαδοχικά σε ιονισμένη μοριακή ή ατομική μορφή, όπως περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις[69][70]:



Μετρήσεις TPD έχουν επιβεβαιώσει ότι ο τύπος οξυγόνου που ιονίζεται από τη θερμοκρασία, αλλάζει στους 500K περίπου (ή περίπου 200°C[71]), ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης για την αποβολή οξυγόνου υπολογίστηκε 1,1 eV[72] ή 0,9 eV[73].

Αντίθετα από ότι αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2.1, άλλοι ερευνητές έχουν βρει ότι ο πρώτος ιονισμός κενής θέσης οξυγόνου (Εξίσωση (3.3-2)) εισάγει καταστάσεις δοτών στο ενεργειακό διάκενο 0,3 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ ο διπλός ιονισμός της εισάγει πιο βαθιές καταστάσεις (0,5 eV από την  $E_C$ )[74][75]. Η ασυμφωνία αυτή μολονότι σημαντική, μπορεί να έχει σχέση με τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε διαφορετικές μορφές ZnO, όπως κρυστάλλους ή λεπτά υμένα (όπως στην παρούσα περίπτωση) και στην απόδοση των διαφόρων σταθμών σε διαφορετικούς παράγοντες (π.χ. ιονισμός κενής πλεγματικής θέσης οξυγόνου και ενδοπλεγματικού κατιόντος ψευδαργύρου)

## Αναφορές

1. Mollwo, Z. Phys. 138, 478 (1954)
2. D. G. Thomas and J. J. Lander, J. Chem. Phys. 25, 1136 (1956)
3. J. Kioke, K. Shimoe, and H. Ieki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 32, 2337 (1993)
4. M. Kadota and C. Kondoh, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 44, 658 (1997)
5. Z. C. Zin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 64, 5117 (1988)

6. Y. Li, G. S. Tompa, S. Liang, C. Gorla, Y. Lu, and J. Doyle, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 1063 (1997)
7. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2105 (1996)
8. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. I. Nagahama, T. Yamasa, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 34, L1332 (1995)
9. Thomas, D. G., *J. Phys. Chem. Solids*(1960) 15 (1-2), 86
10. Palmer, D. W., [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), (2002)
11. Laks, D. B., et al., *Appl. Phys. Lett.* (1993) 63 (10), 1375
12. F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, Amsterdam, 1974
13. K. Hauffe, J. Block, *Z. Phys. Chem.* 196 (1950) 438
14. S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 63, 075205 (2001)
15. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15 019 (2000)
16. C. H. Park, S. B. Zhang and Su-Huai Wei *Phys. Rev. B* 66, 073202 (2002)
17. Yan, Y., et al., *Phys. Rev. Lett.*(2001) 86 (25), 5723
18. Look, D. C., et al., *Appl. Phys. Lett.* (2002) 81 (10), 1830
19. Kim, K.-K., et al., *Appl. Phys. Lett.* (2003) 83 (1), 63
20. Heo, Y. W., et al., *Appl. Phys. Lett.* (2003) 83 (6), 1128
21. S. J. Baik, J. H. Jang, C. H. Lee, W.Y. Cho, and K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3516 (1997)
22. S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada, and T. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2876 (1994)
23. Cox, S. J. F., et al., *Phys. Rev. Lett.* (2001) 86 (12), 2601
24. Hofmann, D. M., et al., *Phys. Rev. Lett.* (2002) 88, 045504
25. *Hydrogen in Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, Boston, 1991), Vol. 34.
26. Van de Walle, C. G., *Phys. Rev. Lett.* (2000) 85 (5), 1012
27. Y. Ohta, T. Haga, and Y. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1040 (1997)
28. V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
29. K. Jacobi, *Springer Ser. Surf. Sci.* 33 (1993) 103
30. T. Becker, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6334
31. J.M. Vohs, *Structure sensitivity and selectivity of reactions on the polar surfaces of zinc oxide*, Thesis, 1988.
32. A.N. Mariano, R.E. Hanneman, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 384

33. T.M. Parker, N.G. Condon, R. Lindsay, F.M. Leibsle, G. Thornton, Surf. Sci. 415 (1998) L1046
34. Y. Margoninski, D. Eger, Proc. Int. Vac. Congr. 7 (1) (1977) 525
35. C. Noguera, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) R367
36. O. Dulub et al. / Surface Science 519 (2002) 201–217
37. M. Bowker, H. Houghton, K.C. Waugh, T. Giddings, M. Green, J. Catal. 84 (1983) 252
38. S.H. Overbury, P.V. Radulovic, S. Thevuthasan, G.S. Herman, M.A. Henderson, C.H.F. Peden, Surf. Sci. 410 (1998) 106
39. T. Yamamoto et al. / Physica B 302-303 (2001) 155-162
40. V.A. Ermoshin, V.A. Veryazov, The electronic structure investigation of bulk and (1010) surface of ZnO / Physica Status Solidi (b) 189 (1995) K49-K53
41. C.B. Duke, R.J. Meyer, A. Paton and P. Mark Phys. Rev. B18, 4225 (1978)
42. H. Maki et al. / Journal of Crystal Growth 229 (2001) 114–118
43. Na, Walters and Vannice, Journal of Catalysis 140, 585-600 (1993)
44. M. Kunat, S.G. Girol, T. Becker, U. Burghaus, C. Wöll, Phys. Rev. B 66 (2002) 081402
45. H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer, Surf. Sci. Rep. 17 (1993) 213
46. R. Zhang, A. Ludviksson, C.T. Campbell, Surf. Sci. 289 (1993) 1
47. G. Zwicker, K. Jacobi, J. Cunningham, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 60 (1984) 213
48. N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, Appl. Surf. Sci. 162–163 (2000) 69
49. A. Urbietta, P. Fernandez, C. Hardalov, J. Piqueras, T. Sekiguchi, Mater. Sci. Eng., B: Solid-State Mater. Adv. Technol. B 91–92 (2002) 345
50. A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T.S. Turner, G. Thornton, N.M. Harrison, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3811
51. T. Becker, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 61 (2000) 4538
52. J.M. Vohs, M.A. Barteau, Surf. Sci. 176 (1986) 91
53. A. Gutierrez-Sosa, T.M. Evans, S.C. Parker, C.T. Campbell, G. Thornton, Surf. Sci. 497 (2002) 239
54. R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich, H.J. Zeiger, E.I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6752
55. K.L. D'Amico, M. Trenary, N.D. Shinn, E.I. Solomon, F.R. McFeely, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5102
56. S. Akhter, K. Lui, H.H. Kung, J. Phys. Chem. 89 (1985) 1958
57. V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil Girol, Ch. Wöll, to be published

- 58.R. Lindsay, E. Michelangeli, B.G. Daniels, T.V. Ashworth, A.J. Limb, G. Thornton, A. Gutierrez-Sosa, A. Baraldi, R. Larciprete, S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7117
- 59.A. Ludviksson, R. Zhang, C.T. Campbell, K. Griffiths, *Surf. Sci.* 313 (1994) 64
- 60.M.A. Barteau, J.M. Vohs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1989) 89
- 61.S.P. Bates, G. Kresse, M.J. Gillan, *Surf. Sci.* 409 (1998) 336
- 62.M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1
- 63.V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85 (1989) 855
- 64.B. Fubini, E. Giamello, G. Gatta and G. Venturello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 78 (1982) 153
- 65.F. Boccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi and M. Camia, *J. Catal.*, 51 (1978) 150
- 66.Göpel W. and Lampe U., *Phys. Rev. B* 22, 6447 (1980)
- 67.Watanabe. M., *Jpn.J.Appl.Phys.*19, 1853 (1980)
- 68.Kokes R.J., *J.Phys.Chem.* 66, 99 (1962)
- 69.P. Bonasewicz, W. Hirschwald and G. Neumann. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), p. 2270
- 70.G. Heiland, D. Kohl, in: T. Seiyama (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, vol. 1, Kodansha, Tokyo, 1988, p. 15
- 71.Göpel W., Oxygen interaction on stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces, *Surf. Sci.* 62 (1977) p165-182
- 72.Göpel W., Reactions of oxygen with ZnO-1010 surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) p1298-1310
- 73.S. R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*, Plenum Press, New York, 2nd ed. (1978)
- 74.J.C. Simpson and J.F. Cordaro. *J. Appl. Phys.* 63 (1988), p. 1781
- 75.M.K. Sukker, H.L. Tuller, in: M.F. Yan, A.H. Heuer (Eds.), *Advances in Ceramics*, vol. 7, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1983, p. 71



## Κεφάλαιο 4 : Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών ημιαγωγίμων στρωμάτων

### 4.1 Εισαγωγή

Τα λεπτά στρώματα εξυπηρετούν τόσο κατασκευαστικούς όσο και λειτουργικούς σκοπούς και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (Ο.Κ.). Οι συνήθεις λειτουργικοί ρόλοι των λεπτών στρωμάτων είναι:

- διαφανή ηλεκτρόδια,
- διαφανή θερμαντικά στοιχεία,
- δημιουργία ηλεκτροδίων πυλών σε MOSFETs,
- μόνωση μεταξύ περιοχών του Ο.Κ.,
- ηλεκτρικές συνδέσεις πάνω στο Ο.Κ.,
- κατασκευή αντιστάσεων ακριβείας,
- υλοποίηση ελατηρίων σε μικρομηχανικές διατάξεις.

Τμήματα των στρωμάτων που χρησιμοποιούνται για λειτουργικούς ρόλους παραμένουν στο Ο.Κ. μετά από κατάλληλη διαμόρφωση της γεωμετρίας τους (λιθογραφία - εγχάραξη), σε αντίθεση με αυτά των οποίων ο ρόλος είναι κατασκευαστικός. Τα τελευταία απομακρύνονται από την επιφάνεια εναπόθεσης με χημικές ή μηχανικές διαδικασίες στα επόμενα κατασκευαστικά στάδια.

Γενικά, οι κατασκευαστικές διαδικασίες πρέπει να οδηγούν σε λεπτά στρώματα με αναπαραγωγίσιμες ιδιότητες, όπως είναι η δομή και η σύνθεσή τους και να είναι ελεγχόμενες, ασφαλείς, εύκολα αυτοματοποιήσιμες και οικονομικές.

Για την ανάπτυξη λεπτών στρωμάτων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά τους μας επιτρέπουν να τις διαχωρίσουμε σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΧΕΑ) - Chemical Vapor Deposition (CVD)
- Φυσική Εναπόθεση από Ατμό (ΦΕΑ) - Physical Vapor Deposition (PVD)

Τα λεπτά στρώματα μπορούν δηλαδή να εναποτεθούν είτε με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους. Κατά την εναπόθεση κατ' αρχήν δημιουργείται ατμός του προς εναπόθεση υλικού, που στη συνέχεια μεταφέρεται και συμπυκνώνεται πάνω στο υπόστρωμα. Αν κατά τη μεταφορά και τη συμπύκνωση του ατμού δε συμβαίνει καμία χημική αντίδραση δηλαδή το προς εναπόθεση υλικό απλά αλλάζει φάση, τότε η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως μέθοδος Φυσικής Εναπόθεσης από Ατμό ΦΕΑ (Physical Vapor Deposition, PVD). Τέτοιες μέθοδοι είναι η εξάχνωση (evaporation) και ο θρυμματισμός (sputtering) που αναλύονται παρακάτω.

Αντίθετα, αν κατά τη μεταφορά του ατμού ή την εναπόθεση του λεπτού στρώματος συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις τότε έχουμε Χημική Εναπόθεση από Ατμό ΧΕΑ (Chemical Vapor Deposition, CVD).

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την ΧΕΑ μπορεί να ενεργοποιηθούν με διάφορους τρόπους όπως: με θέρμανση, ακτινοβολία, δημιουργία πλάσματος, laser, βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια κλπ. Οι ιδιότητες των λεπτών στρωμάτων που εναποτίθενται εξαρτώνται από τις συνθήκες εναπόθεσης δηλαδή τη θερμοκρασία του υποστρώματος, την πίεση μέσα στον αντιδραστήρα, τις αναλογίες των αντιδρώντων, τον τρόπο ενεργοποίησης της αντίδρασης κλπ.

## 4.2 Μέθοδοι φυσικής εναπόθεσης από ατμό (PVD)

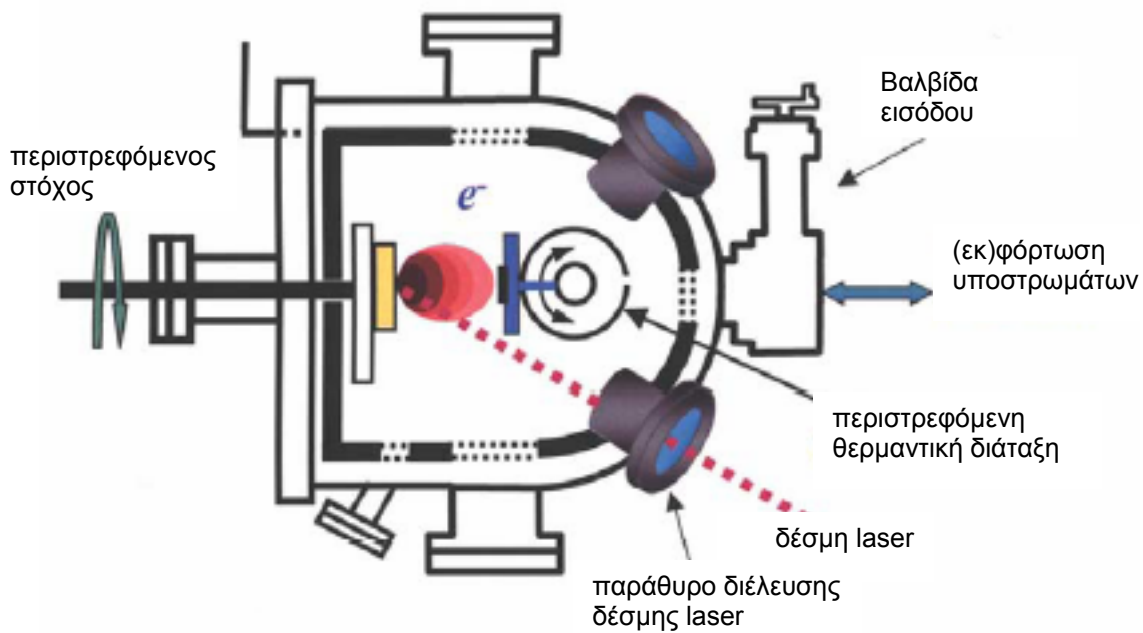
Τα σωματίδια που εναποτίθενται μπορεί να προέρχονται από εξάχνωση ή θρυμματισμό. Υπάρχει ωστόσο τα τελευταία χρόνια ολοένα αυξανόμενη σύγκλιση μεταξύ των μεθόδων CVD και PVD. Στη μέθοδο CVD για παράδειγμα συχνά γίνεται χρήση plasma (που αποτελεί φυσική διαδικασία) και ανάλογα στις μεθόδους εξάχνωσης και θρυμματισμού με αντίδραση (reactive evaporation & sputtering), η εναπόθεση γίνεται σε χημικό περιβάλλον. Άλλωστε υπάρχει η τάση συνδυασμού αντιδραστήρων CVD και PVD στην ίδια συσκευή σε νέες κατασκευαστικές διαδικασίες ημιαγωγίμων διατάξεων.

### 4.2.1 Εξάχνωση

Αποτελεί την απλούστερη διαδικασία PVD και συνήθως γίνεται εν κενώ. Το προς εναπόθεση υλικό θερμαίνεται εν κενώ πάνω από το σημείο βρασμού του και εκτοξεύει άτομα ή μόρια στο υπόστρωμα, όπου αυτά συμπυκνώνονται σε λεπτά στρώματα. Η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω ηλεκτρικού αντιστάτη, δέσμη laser, εκκένωση αίγλης ή δέσμης ηλεκτρονίων. Επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης (άνω των 75μm/min), αλλά η προσκόλληση του στρώματος συχνά δεν είναι καλή και η δημιουργία περίπλοκων σχημάτων δεν είναι απλή. Η εξάχνωση χρησιμοποιείται σε οπτικές και διακοσμητικές εφαρμογές και κυρίως για την εναπόθεση μετάλλων[1]. Ο ανταγωνισμός από άλλες διεργασίες, όπως ο θρυμματισμός και η CVD, τείνει να μειώσει τις εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Δύο άλλες τεχνικές που βασίζονται στην εξάχνωση έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον: η εναπόθεση με παλμικό laser (PLD) και η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy, MBE).

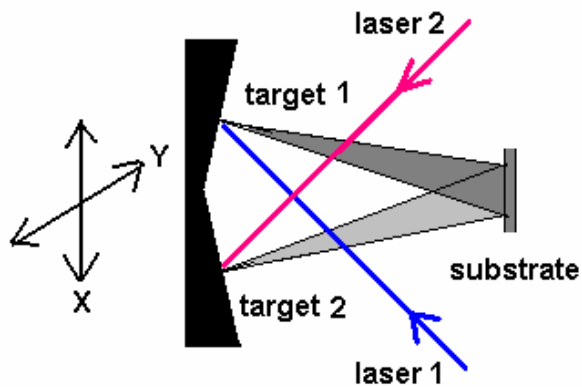
#### 4.2.1.1 Εναπόθεση με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition)

Στη μέθοδο αυτή ένας εστιασμένος παλμός laser κατευθύνεται σε ένα στόχο υλικού σε θάλαμο υψηλού κενού, οπότε και θερμαίνει τοπικά και εξαχνώνει την επιφάνεια του στόχου, παράγοντας plasma ατόμων, ιόντων ή μορίων του υλικού του στόχου (Σχήμα 4.2.1). Ο πίδακας αυτός σωματιδίων κατευθύνεται σε γειτονικό υπόστρωμα όπου τα σωματίδια εναποτίθενται. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευχερής ανάπτυξη πολύπλοκων δομών, η ελεγχόμενη στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου στρώματος, δυνατότητα ύπαρξης κάποιου αερίου στον περιβάλλοντα χώρο



Σχήμα 4.2.1 : Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου PLD[2]

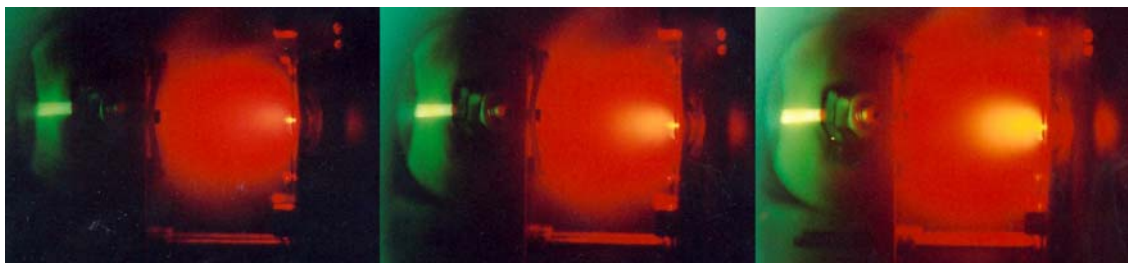
(π.χ.  $H_2O$  – Reactive PLD) και ακριβή έλεγχο του ρυθμού εναπόθεσης. Στην περίπτωση του  $ZnO$ , η οξείδωση του  $Zn$  γίνεται κυρίως στον πίδακα (plume) από plasma σωματιδίων και όχι στην επιφάνεια του υποστρώματος.



Σχήμα 4.2.2 : Διάταξη PLD με δύο lasers και δύο στόχους[9]

Για την παρασκευή των λεπτών υμενίων ZnO που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε μια παραλλαγή της μεθόδου Reactive PLD, όπου υιοθετήθηκε η διάταξη δύο laser

– δύο στόχοι που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Στη μέθοδο αυτή, δύο ανεξάρτητοι στόχοι τοποθετούνται σε μία κατακόρυφη ειδική κινητή βάση (με δυνατότητα κίνησης οπουδήποτε στο κατακόρυφο επίπεδο που ορίζει), έτσι ώστε κάθε στόχος να αποδομείται από μια ξεχωριστή δέσμη laser. Οι δύο δέσμες των υλικών αποδόμησης τέμνονται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, λίγα εκατοστά μακριά από τον κάθε στόχο (Σχήμα 4.2.2). Η συγκέντρωση των προσμίξεων στο



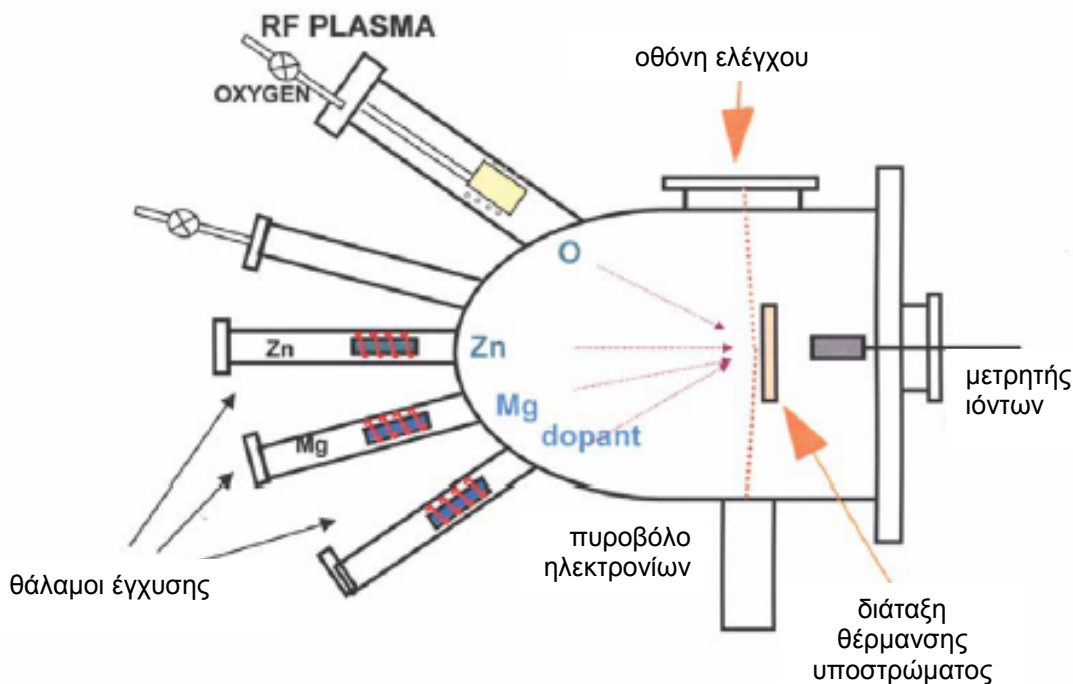
Σχήμα 4.2.3 : Διαδοχικές φωτογραφικές λήψεις της εξέλιξης του προσπίπτοντος παλμού laser στο στόχο (δεξιά) και του plasma σωματιδίων που εκτοξεύονται προς το υπόστρωμα στο βάθος αριστερά[9].

υμένιο που αναπτύσσεται καθορίζεται εύκολα από τις παραμέτρους της αντίστοιχης δέσμης laser.

#### 4.2.1.2 Επιταξία μοριακής δέσμης

Στην τεχνική αυτή, η ανάπτυξη των λεπτών στρωμάτων γίνεται σε υψηλό κενό, ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα παρουσίας ανεπιθύμητων

προσμίξεων. Το υπόστρωμα διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε τα άτομα Zn και O (στην περίπτωση του ZnO που μελετάμε) να έχουν αρκετή ενέργεια για την εύρεση της σωστής τους θέσης στον υπό ανάπτυξη κρύσταλλο (Σχήμα 4.2.2). Χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί σε χαμηλής κρυσταλλικότητας στρώματα, ενώ πολύ υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει αποσυγκόλληση των σωματιδίων που έχουν εναποτεθεί. Η μέθοδος MBE μπορεί να παράγει πολυστρωματικά υμένα με σχεδόν απόλυτο έλεγχο της καθαρότητας (απουσία ανεπιθύμητων προσμίξεων) και κρυσταλλικότητάς τους και χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτοηλεκτρονικών και μικροκυματικών διατάξεων υψηλής ακρίβειας. Ωστόσο, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι συνήθως πολύ χαμηλός. [2][3]



Σχήμα 4.2.2 : Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της μεθόδου MBE [2]

#### 4.2.2 Θρυμματισμός (sputtering)

Ο θρυμματισμός και η χημική εναπόθεση από ατμό αποτελούν πια τις κυρίαρχες τεχνικές εναπόθεσης. Ο θρυμματισμός ήδη τις τρεις τελευταίες

δεκαετίες χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα στη βιομηχανία ημιαγωγών και επικάλυψης εργαλείων. Μια πηγή (κάθοδος που επίσης ονομάζεται και στόχος) βομβαρδίζεται σε υψηλό κενό με ιόντα αερίου (συνήθως  $Ar^+$ ) που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, παράγοντας εκκένωση αίγλης ή plasma. Άτομα από τον στόχο εκτινάσσονται λόγω μεταφοράς ορμής και καταλήγουν στο υπόστρωμα μέσω του θαλάμου που βρίσκεται σε πολύ χαμηλή πίεση ( $<10^{-7}$  mbar) για αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων. Παραλλαγή της μεθόδου γίνεται με χρήση ισχυρών μαγνητικών πεδίων από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον χωρικό περιορισμό του πλάσματος και την αύξηση της ομοιομορφίας του στρώματος που παράγεται (Magnetron Sputtering). Το χρησιμοποιούμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος, ενώ τα ιόντα κινούνται σε σπειροειδείς τροχιές και αυξάνει έτσι η πιθανότητα πρόσκρουσης στο στόχο. Στην παραλλαγή RF sputtering της μεθόδου, χρησιμοποιείται πεδίο ραδιοσυχνοτήτων για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μαγνητικών υλικών. Επίσης ο βομβαρδισμός του στόχου σε περιβάλλον κάποιου αερίου (οξυγόνου, αζώτου, μεθανίου κλπ.) αποτελεί άλλη μια παραλλαγή (Reactive Sputtering). Ο θρυμματισμός χρησιμοποιείται κατά κόρον στην εναπόθεση νιτρίδιων και καρβιδίων, επιτυγχάνει καλό έλεγχο της σύστασης του εναποτιθέμενου στρώματος χωρίς την απαίτηση των υψηλών θερμοκρασιών του CVD, αλλά έχει χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης.

### 4.2.3 Επικάλυψη ιόντων

Αποτελεί υβριδική μέθοδο, καθώς το υλικό προς εναπόθεση εξατμίζεται με τρόπο παρόμοιο της εξάχνωσης, αλλά διέρχεται επίσης από εκκένωση αίγλης αερίου ή plasma, οπότε ιονίζεται σε μεγάλο βαθμό καθώς φτάνει στο υπόστρωμα. Το plasma δημιουργείται πολώνοντας το υπόστρωμα σε υψηλό αρνητικό δυναμικό (5kV) σε χαμηλή πίεση. Ο συνεχής βομβαρδισμός του από τα ιόντα, απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος και οδηγεί σε αυξημένη πρόσφυση του στρώματος και μείωση των ανεπιθύμητων προσμίξεων[4].

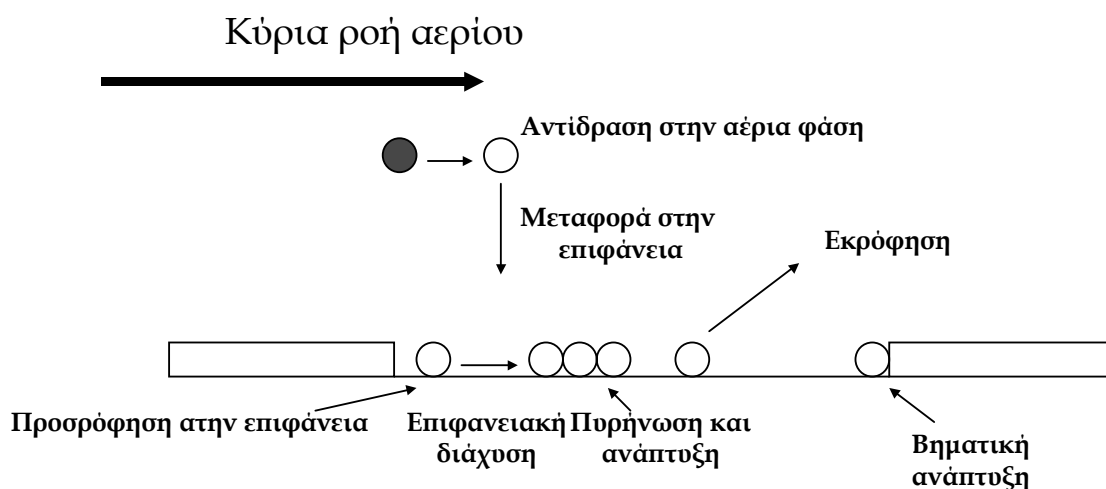
### 4.3 Χημική εναπόθεση από Ατμό (CVD)

Γενικά πρόκειται για την εναπόθεση ενός στερεού πάνω σε μια θερμαινόμενη επιφάνεια, ως ένα από τα αποτελέσματα της αντίδρασης υλικών σε αέρια φάση. Τα υλικά αυτά ονομάζονται πρόδρομα υλικά (precursors). Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, το υλικό που εναποτίθεται δεν είναι χημικά το ίδιο με το πρόδρομο και προφανώς στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται συμμετέχουν δύο φάσεις, στερεή και αέρια. Οι αντιδράσεις ΧΕΑ λειτουργούν συνήθως σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα φαινόμενα μεταφοράς καθορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης. Η πηγή της απαιτούμενης ενέργειας για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος, μέσω φωτονίων από laser ή από φωτεινή υπεριώδη πηγή, ή με ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια σε πλάσμα. Η διεργασία ονομάζεται, αντίστοιχα, χημική εναπόθεση από ατμό (ΧΕΑ, CVD), photo-CVD και plasma-enhanced CVD. Εάν η διεργασία γίνεται σε χαμηλή πίεση (περίπου 0.001 atm) ή σε ατμοσφαιρική πίεση, ονομάζεται χαμηλής πίεσης ΧΕΑ (low pressure CVD



ή LPCVD) ή ατμοσφαιρικής πίεσης ΧΕΑ (atmospheric pressure CVD ή APCVD) αντίστοιχα.

Τα συστήματα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στη ΧΕΑ αποτελούνται από τέσσερα υποσυστήματα: το δοχείο του αντιδραστήρα, τη διάταξη ανάμειξης των αερίων, την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας και το σύστημα απαγωγής των αερίων. Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι φυσικά το δοχείο του αντιδραστήρα, όπου αναπτύσσεται το υλικό.



Σχήμα 4.3 : Βασικές διεργασίες κατά τη χημική εναπόθεση από ατμό

Τα τοιχώματα των αντιδραστήρων είναι θερμαινόμενα ή ψυχόμενα. Με την ψύξη μειώνεται η συσσωμάτωση και τα προβλήματα προσμίξεων (ακαθαρσιών) που προκαλούνται από αποθέσεις στα τοιχώματα, ενώ η θέρμανση μειώνει τις αναπτυσσόμενες θερμοκρασιακές βαθμίδες και κατά συνέπεια εμποδίζει τη δημιουργία περίπλοκων ανωστικών δευτερευουσών ροών. Οι κυριότεροι τύποι αντιδραστήρων (κατακόρυφοι, οριζόντιοι και οι τύπου βαρελιού) τυπικά λειτουργούν μεταξύ χαμηλής πίεσης (περίπου 0,1 atm) και ατμοσφαιρικής πίεσης. Η λειτουργία σε χαμηλή πίεση έχει το πλεονέκτημα της ενίσχυσης της διάχυσης σε βάρος της περιπλοκότητας της ροής[5][6].

Μια άλλη διεργασία ΧΕΑ είναι η οργανομεταλλική ΧΕΑ που ονομάζεται Οργανομεταλλική Επιταξία Αέριας Φάσης (Metal Organic

VPE). Το πλεονέκτημα της σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο ΧΕΑ είναι ότι δημιουργεί λεπτά στρώματα υψηλής καθαρότητας και με καλή επιταξία. Το μεγαλύτερο μέρος των εργασιών που έχουν δημοσιευθεί σε αυτή την περιοχή αφορούν σε εναπόθεση συνθέτων ημιαγωγών τύπου III-V (π.χ. GaAs, GaAlAs, InP και GaInAsP), καθώς επίσης και στην ανάπτυξη σύνθετων ημιαγωγών τύπου II-VI (π.χ. ZnSe και CdHgTe) και τύπου IV-VI (π.χ. PbS και PbTe). Η τεχνική αυτή είναι ελκυστική λόγω της ευελιξίας της και της δυνατότητας που παρέχει για μεγάλης κλίμακας παραγωγή οπτικών και ψηφιακών συσκευών και βρίσκει κυρίως εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.

Η μέθοδος Plasma-Enhanced CVD (PECVD) έχει ως θετικό ότι πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες σχετικά με την κλασική μέθοδο CVD, όπου η ενέργεια που προσφέρεται για την αντίδραση είναι θερμική. Το plasma δημιουργείται από εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας που ιονίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Τα τελευταία επιταχύνονται από το πεδίο και προσδίδουν την κινητική τους ενέργεια στην πρόσκρουση με τα βαρύτερα ιόντα, οπότε η θερμοκρασία του plasma αυξάνει ακόμη περισσότερο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ειδικά σε περιπτώσεις που πρέπει να αποφευχθούν υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης, οι οποίες προκαλούν διάχυση προσμίξεων σε ετερογενείς επαφές των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων αλλά και εξάχνωση στοιχείων με χαμηλό σημείο τήξης[7].

Στη μέθοδο photo-CVD, η χημική αντίδραση προωθείται από την επενέργεια φωτονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως υπεριώδους φωτός) που παράγονται είτε από λαμπτήρες UV, είτε από laser ενέργειας  $>3,4$  eV. Αυτό μεταφράζεται σε εναπόθεση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά οι ρυθμοί εναπόθεσης αποτελούν το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου[7].

Η μέθοδος IBICVD χρησιμοποιεί μια ιοντική δέσμη (από ιονισμένα άτομα οξυγόνου, υδρογόνου ή και των δύο όπως στην περίπτωση μερικών δειγμάτων μας) που δημιουργείται με έναν από τους τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η δέσμη διέρχεται σχεδόν κάθετα από τη ροή ενός πρόδρομου υλικού σε αέρια φάση. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η εισαγωγή προσμίξεων στο εναποτιθέμενο οξείδιο, πρόδρομο υλικό είναι ένα μίγμα αερίων το καθένα από τα οποία εισάγει ένα διαφορετικό στοιχείο στο υμένιο και βομβαρδίζει το υπόστρωμα. Η στοιχειομετρία του υμενίου ελέγχεται αρκετά καλά, αλλά ο ρυθμός εναπόθεσης είναι πολύ μικρός, όπως και στη μέθοδο PLD.

## **Αναφορές**

1. Bunshah, R.F. and Deshpandey, C.V., Evaporation Processes, MRS Bulletin, 33-39, (Dec. 1988)
2. Norton et al., ZnO: growth, doping & processing, materialstoday June 2004, 34-40
3. Moustakas T., Molecular Beam Epitaxy: Thin Film Growth and Surface Studies, MRS Bulletin, 29-34, (Nov.1988)
4. Rossnagel S.M. and Cuomo J.J., Ion-Beam Deposition Film Modification and Synthesis, MRS Bulletin, 40-45, (Dec 1988)
5. A. Koutsogianni and D. Tsamakias: Tin Oxide APCVD thin films grown by SnCl<sub>4</sub> oxidation on glass and Si substrates in a cold wall reactor, J. Phys. IV France 11, Pr 3-377 (2001)
6. Διαμαντής Α., Χημική Εναπόθεση από Ατμό (ΑΠΧΕΑ) Λεπτού Στρώματος SnO<sub>2</sub> : Χαρακτηρισμός Προϊόντος και Προσομοίωση Διεργασίας, Διπλωματική εργασία ΕΜΠ, 2002
7. Pierson H.O., Handbook of Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, p99-116
8. T.C. Xenidou, A.G. Diamantis, A.G. Boudouvis, D.M. Tsamakias, N.C. Markatos, Tin-oxide deposition in a cold-wall cvd reactor: Computations and Experiments, Elec. Soc. Proc. Vol. 2003 - 08
9. Μ.Κομπίτσας, Ε.Ι.Ε © 2004

## Κεφάλαιο 5 : Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων

### ZnO. Εφαρμογή τους ως στοιχείων αίσθησης H<sub>2</sub>

#### 5.1 Εισαγωγή

Στο πειραματικό μέρος που ακολουθεί, αναφέρονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε λεπτά υμένια ZnO για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους και η κρυσταλλογραφική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X. Επίσης, μετρήσεις dc αγωγιμότητας των υμενίων σε χαμηλό κενό και διαδοχική θέρμανση και ψύξη αποκαλύπτουν αρκετά ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό επίδρασης των αερίων και ειδικά του οξυγόνου στην αγωγιμότητα των film και συνδέονται με τις κατασκευαστικές παραμέτρους και τον τύπο του υποστρώματος. Η μελέτη της δυναμικής απόκρισης της dc αγωγιμότητας των υμενίων όταν εκτίθενται σε ρεύμα υδρογόνου οδηγεί σε σαφή συμπεράσματα για τις κατασκευαστικές παραμέτρους που πρέπει να υιοθετηθούν για παρασκευή αποδοτικών και αξιόπιστων στοιχείων αίσθησης υδρογόνου.

Τα υμένια (film) που μελετώνται, κατασκευάστηκαν με δύο μεθόδους: την εναπόθεση με παλμικό laser (PLD) και την επαγόμενη από ιοντική δέσμη χημική εναπόθεση ατμών (IBICVD) που αναλύονται στο Κεφάλαιο 4. Η μέθοδος PLD που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί παραλλαγή της συνηθισμένης μεθόδου Reactive PLD με χρήση δύο laser και δύο στόχων (επίσης αναλύεται στο Κεφάλαιο 4) και η εναπόθεση με τη μέθοδο αυτή έγινε στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, οπότε προέκυψαν 10 στοιχεια-δείγματα. Άλλα 5 δείγματα ZnO παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο

Μελετών Επιφανειών στη Σεβίλλη της Ισπανίας. Συνολικά 15 δείγματα κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ηλεκτρικά και ως στοιχεία αίσθησης. Σε πολλά από αυτά πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις και μελέτες της δυναμικής απόκρισης της dc αγωγιμότητάς παρουσία υδρογόνου, αλλά και σε χαμηλό κενό κατά τη διαδοχική θέρμανση και ψύξη τους.

## 5.2 Ηλεκτρικός & κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π. Οι ηλεκτρικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν ήταν η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $\rho$ ), η συγκέντρωση και η κινητικότητα των κυρίαρχων ελεύθερων φορέων ( $n$  και  $\mu_n$  αντίστοιχα όταν το κυρίαρχο είδος φορέων είναι ηλεκτρόνια,  $p$  και  $\mu_p$  όταν πρόκειται για οπές). Για την εύρεση των τιμών των παραμέτρων αυτών χρησιμοποιήθηκε η ευρέως αποδεκτή στη βιομηχανία ημιαγωγών μέθοδος του Van der Pauw, η οποία αναλυτικά παρουσιάζεται στο Παράρτημα. Η συγκεκριμένη μέθοδος εμπίπτει στην κατηγορία των μεθόδων ηλεκτρικού χαρακτηρισμού τεσσάρων επαφών και παρέχει με ακρίβεια και ευχρηστία μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης και του συντελεστή Hall ομογενών και συμμετρικών (ως προς το πάχος και την περίμετρο αντίστοιχα) υμενίων ημιαγώγιμων υλικών.

Τα υμένια ZnO στα οποία έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις, σχηματίστηκαν με εναπόθεση επάνω σε υπόστρωμα από Si ή γυαλί και είχαν τυποποιημένες διαστάσεις προς διευκόλυνση των επιμέρους μετρήσεων. Η μέτρηση της τιμής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης ( $\rho$ ) (και μέσω αυτής η εύρεση της τιμής της αντίστασης φύλλου ( $R_s$ )) πραγματοποιήθηκε με διαδοχικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) στην

περίμετρο κάθε δείγματος. Για το σκοπό αυτό, απαιτείται τα υμένια να έχουν ορθογωνική ή κυκλική κάτοψη και οι τέσσερις (ωμικές) επαφές να βρίσκονται συμμετρικά τοποθετημένες στην περίμετρό τους.

Η μέτρηση του συντελεστή Hall πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου με διάνυσμα έντασης κάθετο στην επιφάνεια των υμενίων (άξονας-z), ενώ επίσης με I-V μετρήσεις προέκυψε η ζητούμενη τάση Hall (από το πρόσημο της οποίας καθορίζεται ο κυρίαρχος τύπος ελεύθερων φορέων) και κατ' επέκταση ο συντελεστής Hall. Ακολούθως υπολογίστηκε με τη βοήθεια της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης η κινητικότητα και η συγκέντρωση των φορέων. Αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο IBICVD περιέχει ο Πίνακας 5.2.1. Σε δύο από τα πέντε δείγματα χρησιμοποιήθηκε κατά την εναπόθεση μίγμα ιόντων O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> σε αναλογία 1:1 με ενέργειες 400 eV/ίόν που διερχόταν από ροή κατάλληλα επιλεγμένων πρόδρομων υλικών.

Πίνακας 5.2.1

Κωδ.Δείγματος	ZA2D2	ZA15C2	ZA10F2	ZA24H0B	Z8E2
Κατασκευαστική μέθοδος	IBICVD	IBICVD	IBICVD	IBICVD	IBICVD
Τύπος προσμίξεων	Al	Al	Al	Al	
Τύπος υποστρώματος	Si	Si	Si	GLASS	GLASS
Πάχος στρώματος ZnO (nm)	750	800	1470	267	236
<b>Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)</b>	<b>300</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>300</b>	<b>250</b>
Πίεση αερίου εναπόθεσης	10 <sup>-3</sup> torr	10 <sup>-3</sup> torr	10 <sup>-3</sup> torr		
Περιβάλλον αέριο	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1	O <sub>2</sub>
<b>Ηλεκτρικές Μετρήσεις (25°C)</b>	•	•	•	•	•
ειδική ηλεκ. αντίσταση ρ(Ω.cm)	1,44	3,96	0,07	0,002	162,98
ειδική ηλεκ. αγωγιμότητα σ(Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	0,69	0,25	15,12	494,82	0,01
αντίσταση φύλλου R <sub>s</sub> (kΩ/□)	19,2	49,5	0,45	0,08	6911,85
τύπος φορέων	n	n	n	n	n
συγκέντρωση φορέων (cm <sup>-3</sup> )	1,33E+17	5,55E+16	5,02E+17	4,55E+20	3,41E+14
κινητικότητα φορέων (cm <sup>2</sup> /V.sec)	32,6	28,4	188,4	6,8	112,5

Αξίζει να σχολιαστούν αυτές οι πρώτες μετρήσεις του παραπάνω πίνακα. Επειδή κάθε δείγμα παρασκευάστηκε με διαφορετικές παραμέτρους εναπόθεσης, είναι δύσκολη και ριψοκίνδυνη μια συγκριτική αποτίμηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Διατηρώντας όμως μια μεταβλητή σταθερή, προκύπτουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Π.χ. φαίνεται αμέσως ότι το δείγμα ZA10F2 με το μεγαλύτερο πάχος από τα άλλα έχει τη μεγαλύτερη κινητικότητα φορέων, παρά την υψηλή συγκέντρωση δοτών, κάτι που οφείλεται σε σκεδάσεις λόγω προσμίξεων και όχι σε ατέλειες της επιφάνειας. Από την άλλη πλευρά, το δείγμα Z8E2 έδειξε τη μεγαλύτερη ειδική αντίσταση, έχοντας το μικρότερο πάχος. Αυτό λόγω της ανώμαλης επιφάνειας που συνοδεύει τα πολύ λεπτά υμένια και οδηγεί σε σκεδάσεις από ατέλειες της επιφάνειας, αλλά και της απουσίας υδρογόνου κατά την εναπόθεση. Η επίδραση του υδρογόνου κατά την εναπόθεση φαίνεται επίσης άμεσα: το δείγμα ZA24H0B έδειξε τη μικρότερη μακράν των άλλων ειδική αντίσταση. Αν συγκριθεί με το δείγμα Z8E2, η ουσιαστική διαφορά τους είναι η εμφύτευση υδρογόνου που αυξάνει την αγωγιμότητα και τη συγκέντρωση ελεύθερων φορέων κατά 6 τάξεις μεγέθους. Αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη ότι ***το υδρογόνο που έχει εμφυτευτεί μεταβάλλει τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μεγάλο βαθμό***. Ο Πίνακας 5.2.2 δείχνει τις ηλεκτρικές παραμέτρους των πρώτων 7 δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο PLD.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα εξής σημεία: ***η πίεση του οξυγόνου κατά την εναπόθεση σε χαμηλές θερμοκρασίες (200°C) δεν επηρεάζει δραματικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, ενώ δε συμβαίνει το ίδιο με τις υψηλές***. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των κρυσταλλιτών που αυξάνει με τη θερμοκρασία. Στους 300°C το οξυγόνο εύκολα διαχέεται (το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνει) και ενώ σε χαμηλή πίεση οξυγόνου κυριαρχεί η αποβολή κρυσταλλικού οξυγόνου δηλ. αυξάνουν τα διάκενα οξυγόνου-δότες, στη διπλάσια πίεση το οξυγόνο καταλαμβάνει διάκενα οξυγόνου

μειώνοντας τους φορείς αγωγιμότητας. Στα ντοπαρισμένα δείγματα μεταβλήθηκε μόνο η θερμοκρασία εναπόθεσης και η πρόσμιξη. Στα δείγματα

Πίνακας 5.2.2

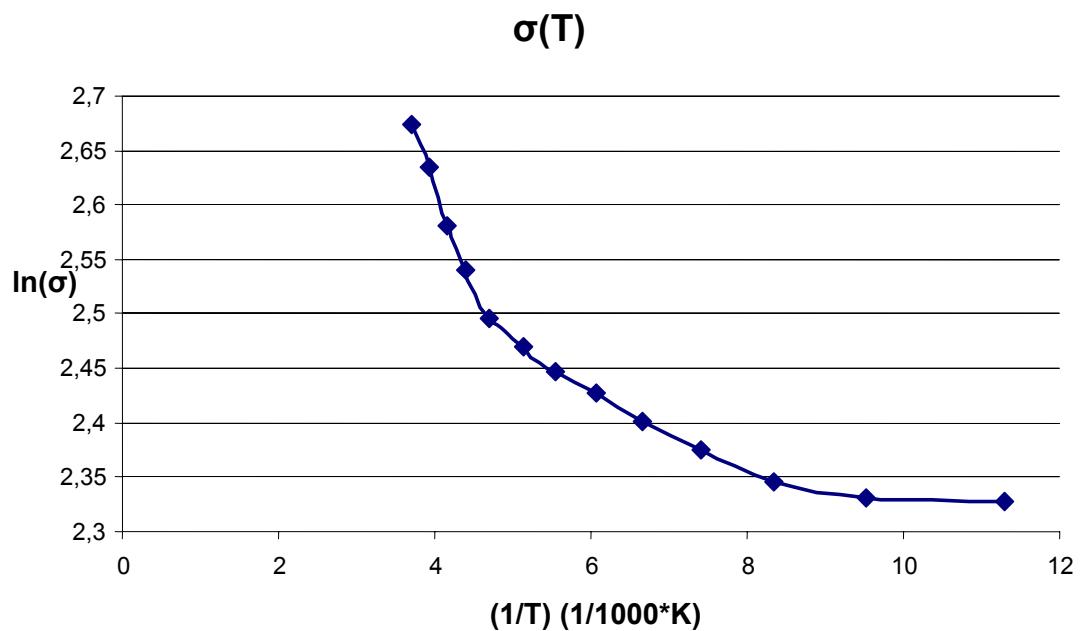
Κωδ.Δείγματος	EIE 290104	EIE 300104	EIE 310104	EIE 020204	EIE 151203	EIE 110104	EIE 130104
Κατασκευαστική μέθοδος	PLD	PLD	PLD	PLD	PLD	PLD	PLD
Στοιχείο προσμίξεων					In	Al	Al
Τύπος υποστρώματος	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Πάχος στρώματος ZnO (nm)	220	220	220	220	200	200	200
<b>Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>
Πίεση αερίου εναπόθεσης	0,2mbar	0,2mbar	0,1mbar	0,1mbar	0,2mbar	0,2mbar	0,2mbar
Περιβάλλον αέριο	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
<b>Ηλεκτρικές Μετρήσεις (25°C)</b>	•	•	•	•	•	•	•
ειδική ηλεκ. αντίσταση $\rho(\Omega.cm)$	1,86	0,98	0,07	4,61	0,003	0,09	0,002
ειδική ηλεκ. αγωγιμότητα $\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	0,54	1,02	13,61	0,22	316,26	10,60	454,63
αντίσταση φύλλου $R_s$ (k $\Omega/\square$ )	84,5	44,6	3,3	209,5	0,16	4,7	0,11
τύπος φορέων	n	n	n	n	n	n	n
συγκέντρωση φορέων (cm <sup>-3</sup> )	3,69E+16	2,50E+16	2,60E+19	1,15E+16	3,04E+20	5,42E+18	1,66E+20
κινητικότητα φορέων (cm <sup>2</sup> /V.sec)	91,2	255,4	3,3	118,3	6,5	12,2	17,1

με Al αυξήθηκε η θερμοκρασία εναπόθεσης, η ειδική αντίσταση μειώθηκε κατά δύο τάξεις μεγέθους (αναμενόμενο αφού το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξήθηκε και η αραίωση έγινε λιγότερο έντονη), η συγκέντρωση φορέων αυξήθηκε κατά δύο τάξεις μεγέθους αλλά η κινητικότητα δε μειώθηκε. Κι αυτό γιατί η αραίωση στις περιοχές μεταξύ των κρυσταλλιτών μειώνεται δημιουργώντας αγωγίμους διαύλους. Το ίδιο



συμβαίνει στα δύο πρώτα δείγματα (χωρίς πρόσμιξη) όπου η κινητικότητα επίσης αυξάνει με τη θερμοκρασία εναπόθεσης, αλλά επειδή απουσιάζει η πρόσμιξη, η συγκέντρωση ηλεκτρονίων παραμένει στα ίδια επίπεδα. Γενικά φαίνεται ότι *η εισαγωγή προσμίξεων, ενώ επηρεάζει τη συγκέντρωση φορέων, δεν επηρεάζει την κινητικότητα και την ειδική αντίσταση σε μεγάλο βαθμό* (τα οποία καθορίζονται κυρίως από τη μορφολογία του film δηλ. από τις συνθήκες εναπόθεσης).

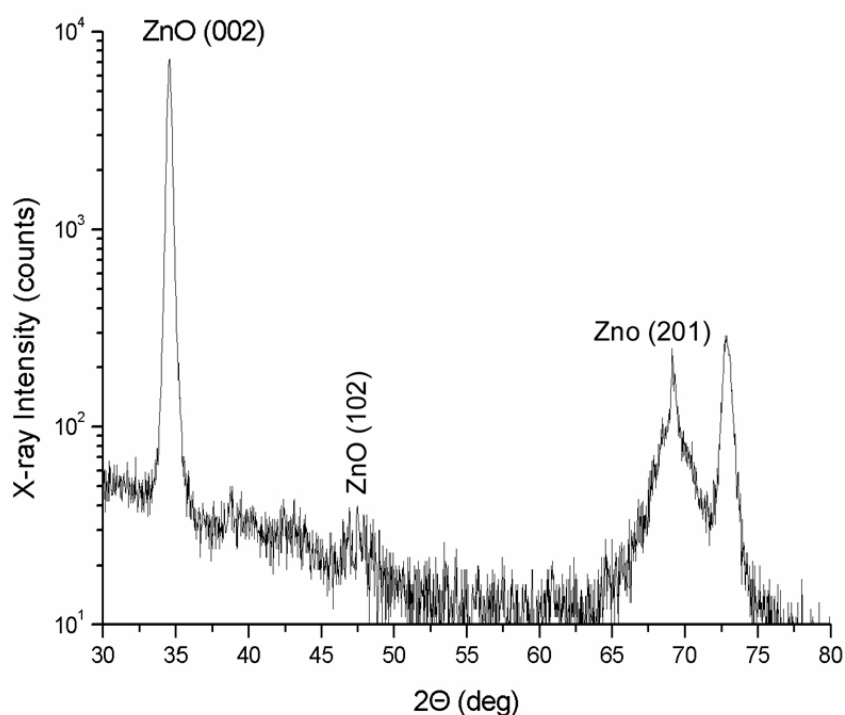
Με μετρήσεις ειδικής αγωγιμότητας ( $\sigma$ ) σε χαμηλές θερμοκρασίες σε εναποτεθειμένο film ZnO σε υπόστρωμα Si με dopant Al (EIE 110104) μετρήθηκαν δύο στάθμες δοτών. Συγκεκριμένα, από το λογαριθμικό γράφημα της ειδικής αγωγιμότητας συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.2.1) προέκυψε μια στάθμη δοτών  $E_d = 0,07 \text{ eV}$  στη θερμοκρασιακή περιοχή 120- 190 K και μια βαθύτερη  $E_d = 0,26 \text{ eV}$  στην περιοχή 190 – 300 K που συμπίπτουν με την τιμή της ενέργειας ιονισμού κενής πλεγματικής θέσης οξυγόνου των αναφορών[1][2]. Πιθανότατα προσμίξεις (π.χ. υδρογόνο που παραμένει στο χώρο κατά την



Σχήμα 5.2.1 : Λογαριθμικό γράφημα της ειδικής αγωγιμότητας συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας στην περιοχή θερμοκρασιών 80 – 300K

εναπόθεση) μειώνουν την ενέργεια ιονισμού της πλεγματικής θέσης και έτσι η αντίδραση (3.3-2) ευνοείται ακόμα και στη χαμηλή αυτή θερμοκρασία.

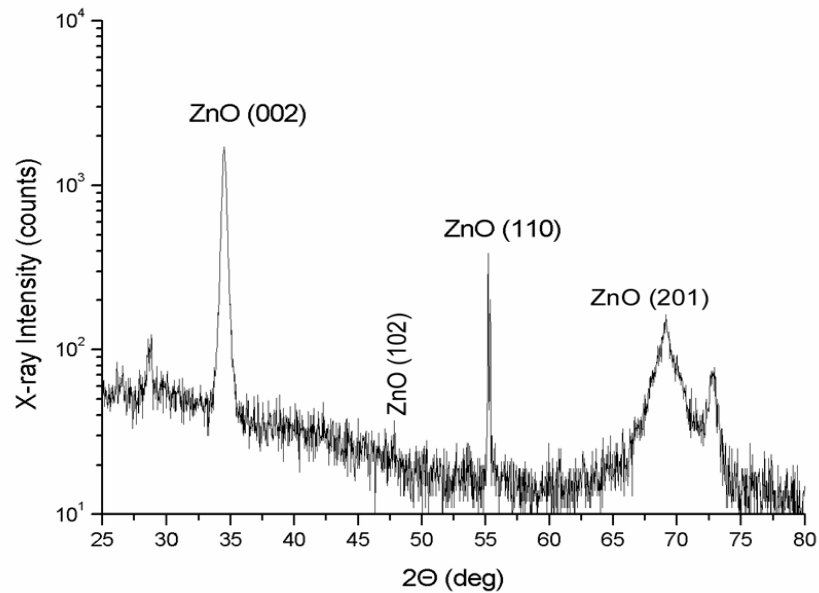
Σε τρία δείγματα της μεθόδου PLD διενεργήθηκε κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD) στο Κέντρο Ερευνών Δημόκριτος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα που ακολουθούν.



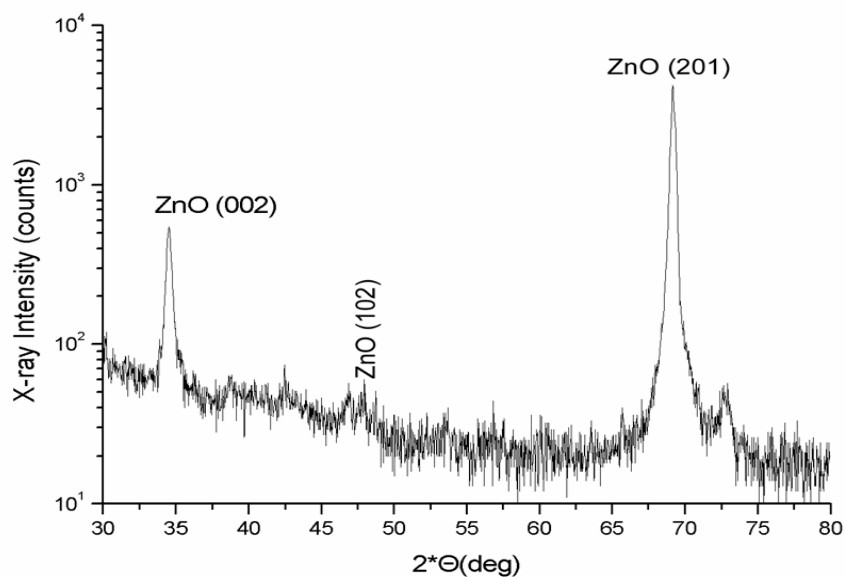
**Σχήμα 5.2.2 :** Φάσμα XRD για το δείγμα EIE 130104 με πρόσμιξη Al και θερμοκρασία εναπόθεσης 400°C που επέδειξε μικρή ευαισθησία στην αίσθηση υδρογόνου

Από τις μετρήσεις XRD προκύπτει ότι τα δείγματα που μετρήθηκαν εμφάνιζαν όλα μεγάλη προτίμηση κρυστάλλωσης κατά τη διεύθυνση [002] που συμπίπτει με την εξαγωνική [0001]. Επίσης, σημαντική είναι η προτίμηση προς την κάθετη στο επίπεδο (0001) διεύθυνση [201] που πλησιάζει την [10 $\bar{1}$ 0]. Φαίνεται λοιπόν ότι τα υμένια παρουσιάζουν βαθμίδες που παρατηρήθηκαν και με μετρήσεις LEED και STM σε άλλες

εργασίες[3]. Επίσης, *οι βαθμίδες αυτές φαίνεται πως διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην κινητική των αντιδράσεων αίσθησης*, όπως άλλωστε υπεδείχθη στην ενότητα 3.3.



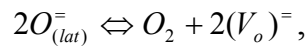
Σχήμα 5.2.3 : Φάσμα XRD για το δείγμα EIE 300104 χωρίς προσμίξεις και θερμοκρασία εναπόθεσης 300°C που επέδειξε σχετικά καλή ευαισθησία στην αίσθηση υδρογόνου



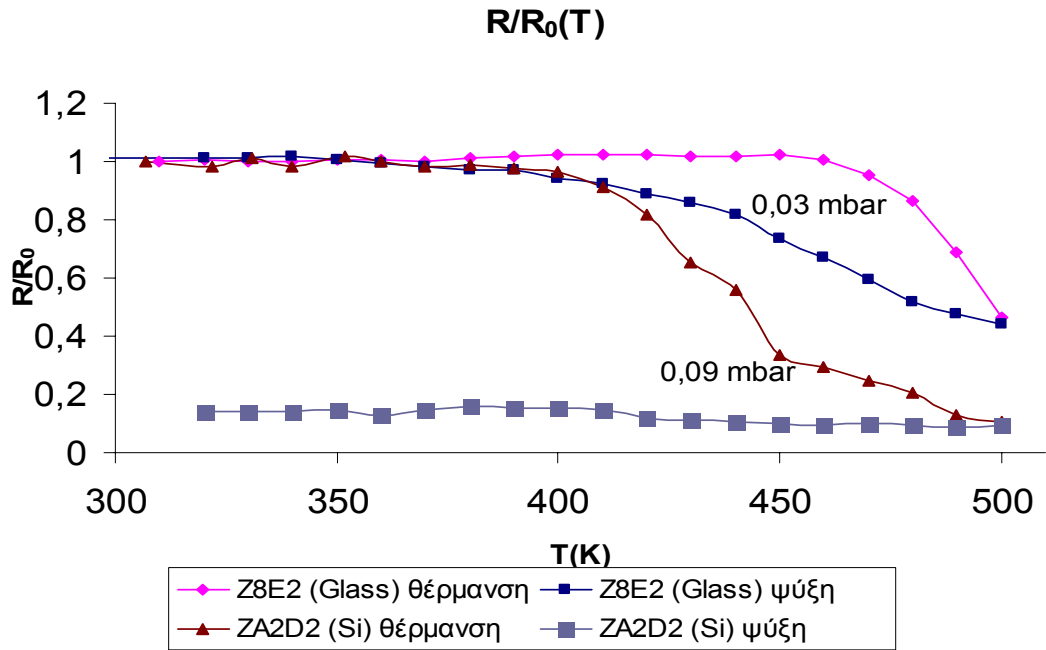
Σχήμα 5.2.4 : Φάσμα XRD για το δείγμα EIE 290104 χωρίς προσμίξεις και θερμοκρασία εναπόθεσης 200°C που επέδειξε την υψηλότερη ευαισθησία στην αίσθηση υδρογόνου σε σχέση με τα άλλα δύο film.

### 5.3 Μετρήσεις dc αγωγιμότητας εν κενώ

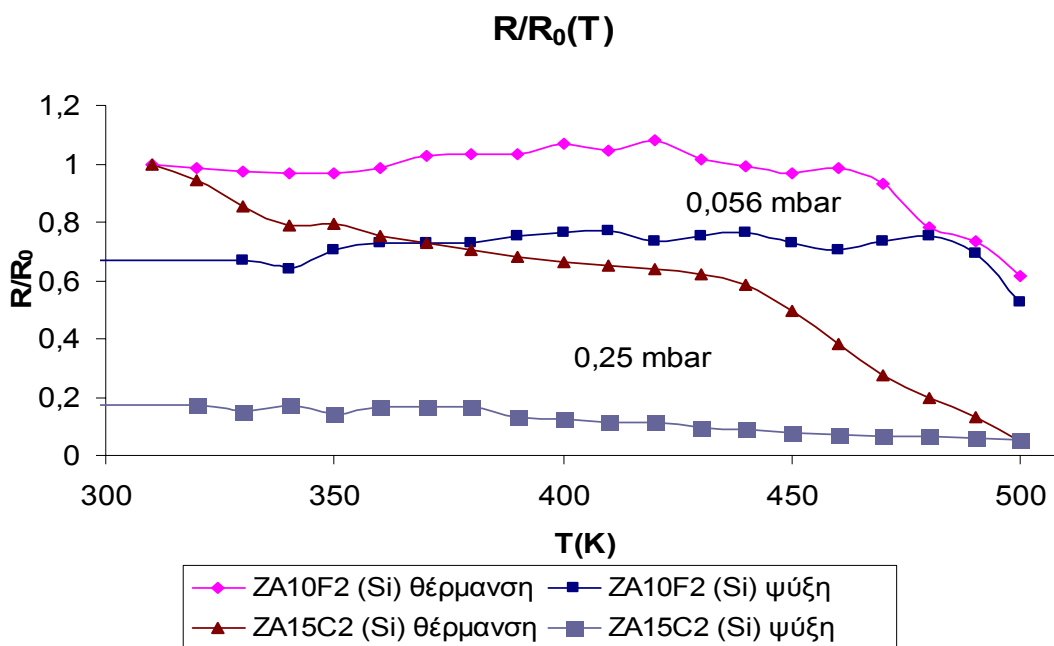
Σε τέσσερα δείγματα (όλα κατασκευασμένα με τη μέθοδο IBICVD) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις dc αγωγιμότητας σε περιβάλλον χαμηλού κενού κατά τη θέρμανση με μικρό ρυθμό (3°C/min) και ακολούθως την επίσης με μικρό ρυθμό (4-5 °C/min) ψύξη τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.3.1 και στο Σχήμα 5.3.2. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε υστέρηση της απόκρισης της αντίστασης κατά την ψύξη. Τα σημεία που χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής είναι το αν ο βρόχος υστέρησης είναι κλειστός (αν η τιμή της αντίστασης μετά την ψύξη επιστρέφει στην τιμή R<sub>0</sub> που είχε πριν το δείγμα θερμανθεί στο χαμηλό κενό) ή όχι και η θερμοκρασία που η αντίσταση αρχίζει να μειώνεται (η κάμψη της καμπύλης). Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, το κρυσταλλικό οξυγόνο αποβάλλεται κατά την εν κενώ θέρμανση σε μοριακή μορφή σύμφωνα με την εξίσωση (3.3-1) που επαναλαμβάνεται εδώ:



αφήνοντας πίσω ουδέτερες κενές πλεγματικές θέσεις, που με τη σειρά τους ιονίζονται από την αύξηση της θερμοκρασίας και δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Δεν αποκλείεται φυσικά κυρίαρχη δράση στο μηχανισμό αγωγιμότητας να έχει και το υδρογόνο που έχει απορροφηθεί κατά την εναπόθεση, ειδικά στην περίπτωση του δείγματος ZA2D2 (Si). Οποσδήποτε οι μεταβολές που πραγματοποιούνται δεν είναι άμεσα αντιστρεπτές και απαιτείται αρκετό χρονικό διάστημα παραμονής σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον μετά τις μετρήσεις αυτές, ώστε η αγωγιμότητα να επανέλθει στην προ των μετρήσεων τιμή ή περίπου σε αυτή. Στην τελευταία περίπτωση προφανώς υπάρχει μη αναστρέψιμη μεταβολή.



Σχήμα 5.3.1 : Μεταβολή dc αγωγιμότητας κατά την εν κενώ (σε πίεση που αναγράφεται εντός του βρόχου) θέρμανση των υμενίων ZnO.



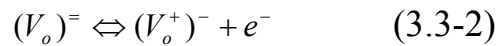
Σχήμα 5.3.2 : Μεταβολή dc αγωγιμότητας κατά την εν κενώ (σε πίεση που αναγράφεται εντός του βρόχου) θέρμανση των υμενίων ZnO

Από τα τέσσερα δείγματα, μόνο σε εκείνο που είχε εναποτεθεί σε γυάλινο υπόστρωμα η αγωγιμότητα επιστρέφει πλήρως (Z8E2) (Glass). Φαίνεται ότι το υπόστρωμα διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην κινητική

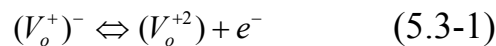
των φαινομένων απορρόφησης και αποβολής οξυγόνου. Αυτό θα φανεί και στις μετρήσεις δυναμικής απόκρισης παρουσία υδρογόνου παρακάτω, όπου η μόνη μεταβλητή παράμετρος μεταξύ των δειγμάτων ήταν το είδος του υποστρώματος. Αντίθετα το πυρίτιο (λόγω της αυξημένης κρυσταλλικότητάς του σε σχέση με το γυαλί) δεν ευνοεί τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που συμβαίνουν και αυτό επίσης φαίνεται και στις μετρήσεις παρουσία υδρογόνου: **τα δείγματα σε πυρίτιο είχαν κακές επιδόσεις αίσθησης**, εκτός από το δείγμα ZA2D2 στο οποίο είχε εμφυτευτεί υδρογόνο κατά την εναπόθεσή του. Σχετικά με την καλύτερη ευαισθησία των δειγμάτων σε γυαλί, δεν αποκλείεται επίσης να υπάρχει μεταφορά ανιόντων οξυγόνου από το υπόστρωμα (γυαλί) προς το film του οξειδίου, κάτι τέτοιο όμως δεν αναφέρεται πουθενά στην βιβλιογραφία που εξετάστηκε. Η καλή ευαισθησία του δείγματος ZA2D2 (σε Si) μπορεί τέλος να οφείλεται στη διάχυση οξυγόνου προς το πυρίτιο, οπότε σχηματίζεται λεπτό στρώμα SiO<sub>2</sub> και το στρώμα ZnO αποκλίνει περισσότερο από την στοιχειομετρία. Κάτι τέτοιο ως γνωστόν θα δημιουργούσε περισσότερους φορείς αγωγιμότητας και θα βελτίωνε την ευαισθησία στην αίσθηση αερίων.

Το «γόνατο» κάθε καμπύλης διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Το δείγμα ZA2D2 (Si) παρουσίασε απότομη μείωση της αντίστασης μόλις στους 410K, ενώ τα δείγματα Z8E2 και ZA10F2 στους 470K. Τα τελευταία έδειξαν μεγάλη αναισθησία στη μεταβολή της θερμοκρασίας, αλλά και στην αίσθηση υδρογόνου, αντίθετα με το πρώτο που είχε πολύ καλές επιδόσεις αίσθησης. Η συμπεριφορά λοιπόν των δειγμάτων στις μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης εν κενώ είναι ένας δείκτης της συμπεριφοράς στη χρήση τους ως αισθητήρες αερίων. Στο δείγμα ZA2D2, το υδρογόνο που έχει εμφυτευθεί, πρέπει να βοηθά στον ιονισμό των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου και για το λόγο αυτό η αγωγιμότητα μεταβλήθηκε σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα. Επίσης,

το δείγμα ZA15C2 που η μέτρησή του έγινε σε σχετικά πιο χαμηλό κενό από ότι στα άλλα δείγματα, αρχικά παρουσίασε μείωση της αντίστασης με τάση σταθεροποίησής της στους 440K, ενώ με παραπέρα θέρμανση η μείωση ήταν απότομη. Αυτό εξηγείται βάσει της διαφοράς του είδους των κενών θέσεων που ιονίζονται με κρίσιμο σημείο περίπου τους 200°C. Έτσι, πριν τους 440K (περίπου 170°C) κυριαρχεί ο πρώτος ιονισμός των κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου που δημιουργούνται από την αποβολή πλεγματικού ή επιφανειακού οξυγόνου, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3:



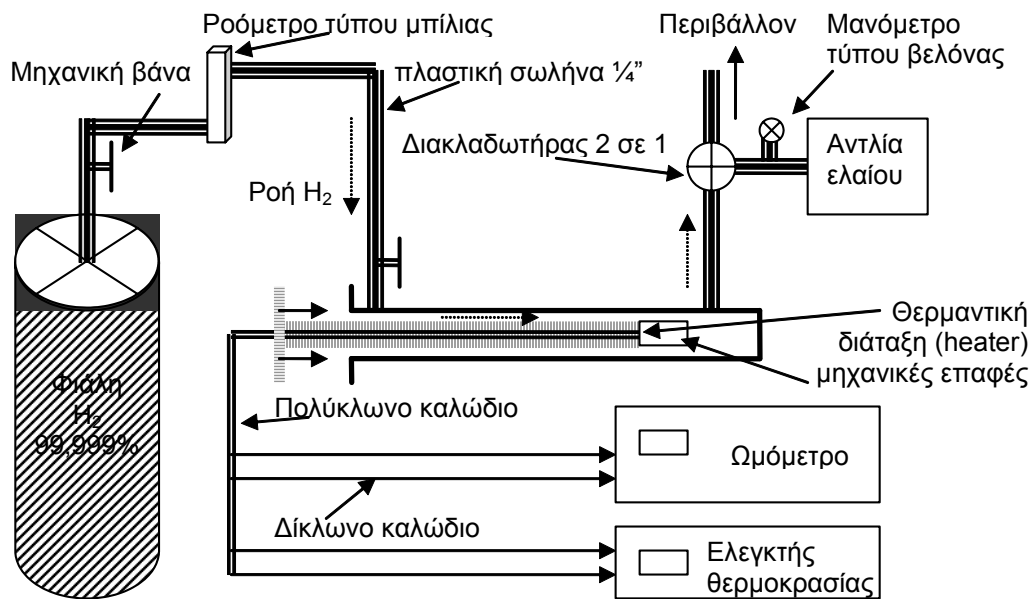
Το χαμηλό σχετικά κενό αφήνει περισσότερο οξυγόνο στο χώρο σε σχέση με τις μετρήσεις των άλλων δειγμάτων που επίσης συνεισφέρει στον κορεσμό στους 440K, καθώς αναπληρώνει κενές θέσεις οξυγόνου και τείνει έτσι να αυξήσει την αντίσταση. Μετά τους 440K κυριαρχεί ο δεύτερος ιονισμός των κενών θέσεων οξυγόνου:



που εισάγει νέους φορείς στη ζώνη αγωγιμότητας. Ωστόσο γύρω στους 500K φαίνεται ότι και αυτοί οι δότες απογυμνώνονται εντελώς και έτσι η αντίσταση δείχνει να σταθεροποιείται ξανά (ενισχυτικά στον κορεσμό δρα και η αυξημένη παρουσία δοτών και φορέων που εμποδίζουν λόγω απώσεων την δημιουργία νέων φορέων αγωγιμότητας καθώς οι ηλεκτροστατικές απώσεις αυξάνουν).

## 5.4 Δυναμική απόκριση της αγωγιμότητας των λεπτών υμενίων ZnO παρουσία υδρογόνου

Το πιο ενδιαφέρον ίσως (και ο τελικός σκοπός) τμήμα της εργασίας αυτής είναι οι μετρήσεις της δυναμικής απόκρισης των υμενίων που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους IBICVD και PLD κατά την έκθεσή τους σε ρεύμα υδρογόνου που οδηγείται κατόπιν στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 5.4.1 : Πειραματική διάταξη για τις μετρήσεις δυναμικής απόκρισης της ηλεκτρικής αντίστασης των υμενίων παρουσία υδρογόνου

Μετά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό που περιγράφηκε παραπάνω, ακολούθησαν μετρήσεις της δυναμικής απόκρισης της ηλεκτρικής αντίστασης ( $R(t)$ ) των λεπτών υμενίων σε ροή του προς ανίχνευση αερίου H<sub>2</sub>. Εξακριβώθηκε δηλαδή η δυνατότητα ή μη των υμενίων να χρησιμοποιηθούν ως στοιχεία αίσθησης αερίων. Για το σκοπό αυτό το προς εξέταση υμένιο τοποθετήθηκε σε ειδικό οριζόντια τοποθετημένο σωληνοειδή θάλαμο στον οποίο διοχετεύονται από το ένα ακροφύσιο (ακροφύσιο εισόδου) μέσω διακλαδωτήρα 2-προς -1 το προς ανίχνευση



αέριο H<sub>2</sub> και κατά βούληση αδρανές αέριο (N<sub>2</sub>). Αντί του αδρανούς αερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ατμοσφαιρικός αέρας, η παροχή του οποίου εξασφαλίζεται αφήνοντας τη μια είσοδο του διακλαδωτήρα εισόδου ελεύθερη στην ατμόσφαιρα και αντλώντας το αέριο μίγμα με μηχανική αντλία συνδεδεμένη με το άλλο ακροφύσιο του θαλάμου (ακροφύσιο εξόδου).

Το προς εξέταση υμένιο τοποθετήθηκε στον θάλαμο μέτρησης συρόμενο επάνω στο άκρο μεταλλικού κυλινδρικού εξαρτήματος (holder), όπου βρίσκεται διάταξη θέρμανσης με ηλεκτρική αντίσταση (micro-oven) και θερμοστοιχείο καθώς και τέσσερις μηχανικές επαφές που εφάπτονται στα άκρα των (τυποποιημένου μεγέθους) υμενίων και οδηγούνται μαζί με τις καλωδιώσεις της θερμαντικής διάταξης στα όργανα μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης και θερμορύθμισης αντίστοιχα. Ο ακριβής εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται στο Παράρτημα.

Με τη διάταξη αυτή είναι δυνατή η αποτύπωση της δυναμικής συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αντίστασης των υμενίων σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας και για διάφορες αναλογίες αέριων μιγμάτων και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός της ευαισθησίας  $\Delta R/R_0$  (όπου  $R_0$  η τιμή της αντίστασης του υμενίου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία πριν την εφαρμογή του προς ανίχνευση αερίου). Η γραφική αναπαράσταση των δεδομένων (τιμών αντίστασης) ως προς το χρόνο, παρέχει ευκολία στην εύρεση του χρόνου απόκρισης ( $t_r$ ) μετά την εφαρμογή του προς ανίχνευση αερίου και του χρόνου επαναφοράς ( $t_{rc}$ ) από την απομάκρυνσή του.

Τα υμένια ZnO δοκιμάστηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 300-450K, παρ' όλο που η διάταξη μπορεί να λειτουργήσει σε θερμοκρασίες άνω των 650K, κι αυτό λόγω των συμβιβασμών που πρέπει να γίνουν σχετικά με τις ακόλουθες παραμέτρους αίσθησης: (1) μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας (άρα και της κατανάλωσης ισχύος) (2) επίτευξη ικανοποιητικών χρόνων απόκρισης και αποκατάστασης (3) χαμηλή

ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα αερίου και (4) ικανοποιητική ευαισθησία. Στα γραφήματα που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν οι εξής ορισμοί:

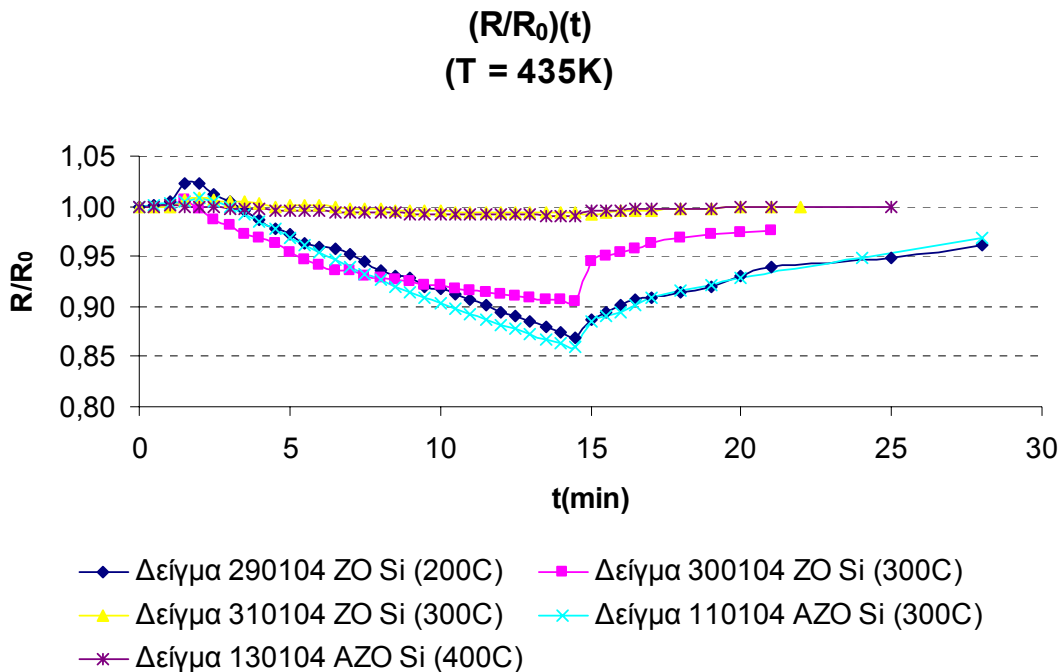
**Ευαισθησία**  $S = (R_o - R)/R_o$ , όπου R η τιμή της αντίστασης που μετράται και R<sub>o</sub> η τιμή της αντίστασης πριν την εισαγωγή του υδρογόνου.

**t<sub>90</sub>**: χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να ανέλθει στο 90% της τελικής της τιμής S<sub>max</sub> στον κορεσμό

**t<sub>30</sub>**: χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να κατέλθει στο 30% της τελικής της τιμής στον κορεσμό, αφού δηλ. πάψει η έκθεση του υμενίου στο υδρογόνο

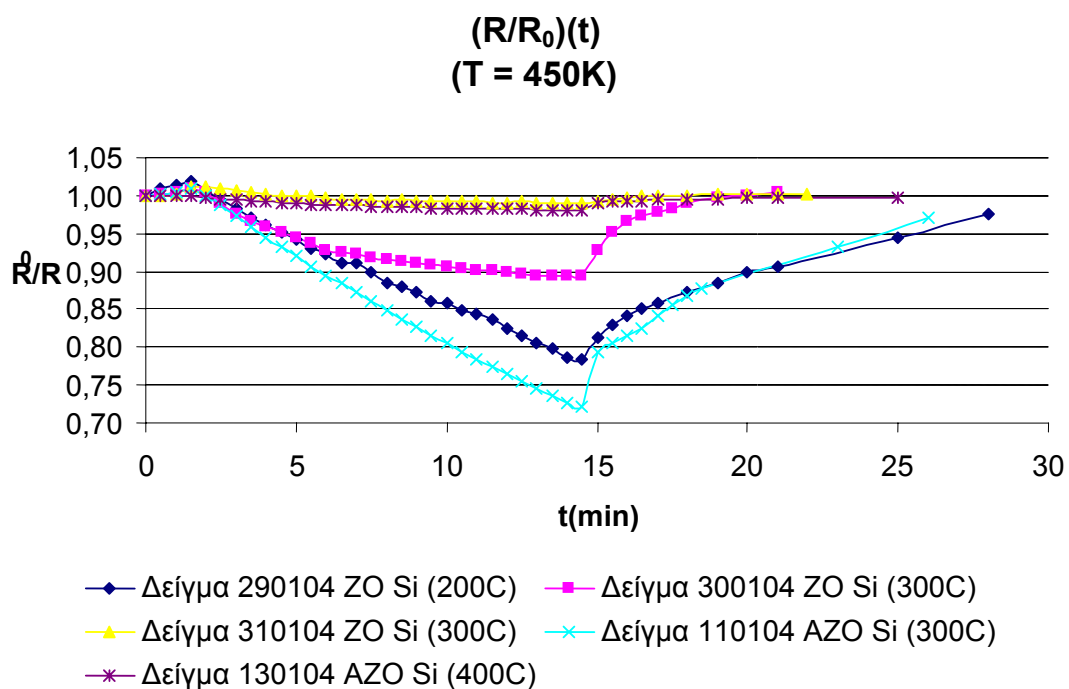
**AZO,ZO**: ZnO με dopant Al και χωρίς dopants αντίστοιχα.

Η ροή υδρογόνου σε όλες τις μετρήσεις ήταν 30 ml/min μέσα από σωλήνα από Teflon εσωτερικής διατομής ¼ της ίντσας που κατέληγε στο περιβάλλον. Λόγω της πολύ μικρής ροής του υδρογόνου, στην περιοχή του υμενίου μπορούμε να ισχυριστούμε ότι υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας και διατηρείται ισορροπία των συγκεντρώσεων. Σε επόμενη εργασία θα γίνει προσπάθεια εύρεσης της σύστασης των αερίων στην περιοχή αυτή.



**Σχήμα 5.4.2**: Συγκριτικό γράφημα της δυναμικής απόκρισης της dc αγωγιμότητας πέντε δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Si στη ροή υδρογόνου στους 435K

Τα δείγματα θερμάνθηκαν αργά (3°C/min) μέχρι τη θερμοκρασία μέτρησης. Αφού η αντίστασή τους σταθεροποιήθηκε, εισήχθη στο θάλαμο υδρογόνο και μετρήθηκε η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης μεταξύ των δύο επαφών που εφάπτονταν μηχανικά στην επιφάνεια των υμενίων. Κατόπιν, διακόπηκε η παροχή υδρογόνου και με τη βοήθεια αντλίας ελαίου εισήχθη στο θάλαμο ατμοσφαιρικός αέρας που απομάκρυνε το υδρογόνο και τα τυχόν προϊόντα των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής (π.χ. υδρατμοί) από το χώρο. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα θερμάνθηκε ως την επόμενη θερμοκρασία μέτρησης, οπότε ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία. Στο τέλος των ηλεκτρικών μετρήσεων, το δείγμα ψύχθηκε ελεγχόμενα στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος με αργό ρυθμό (4-5 °C/min).

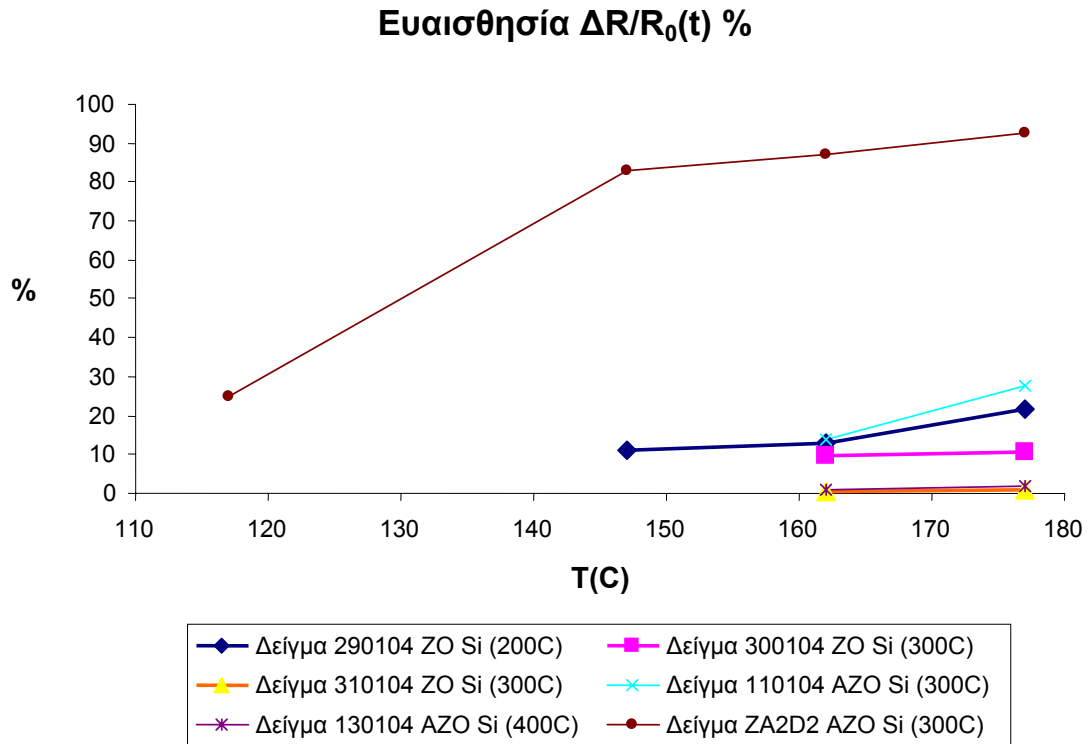


**Σχήμα 5.4.3 :** Συγκριτικό γράφημα της δυναμικής απόκρισης της dc αγωγιμότητας πέντε δειγμάτων ZnO σε υπόστρωμα Si στη ροή υδρογόνου στους 450K

Από τις μετρήσεις αυτές εξήχθη η μέγιστη ευαισθησία του κάθε δείγματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία (Σχήμα 5.4.4). Τονίζεται ότι σε όλα ανεξαιρέτως τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα

διπλωματική εργασία ακολουθήθηκε κατά το ανθρωπίνως δυνατόν η ίδια διαδικασία, ώστε να προκύψουν αξιόπιστα συγκριτικά αποτελέσματα.

Από τις παραπάνω μετρήσεις σε συνδυασμό με τις μετρήσεις XRD που εξετάστηκαν στην ενότητα 5.2 προκύπτουν πολύ βασικά συμπεράσματα. Επιβεβαιώνεται ότι η παρουσία πολλών ανωμαλιών στην επιφάνεια των υμενίων διευκολύνει τις αντιδράσεις αίσθησης κατά τον τρόπο που περιγράφηκε στην ενότητα 3.3 (στις άκρες των βαθμίδων). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως τώρα ως στοιχεία αίσθησης έχουν υλοποιηθεί σε υπόστρωμα Si (Πίνακας 5.4.1) και όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα, πολύ καλή ευαισθησία ακόμα και σε χαμηλή θερμοκρασία επέδειξε το δείγμα ZA2D2 (IBICVD). Η κυριότερη κατασκευαστική διαφορά (πέρα από τις διαφορές των μεθόδων PLD και IBICVD) είναι η εμφύτευση υδρογόνου στο σώμα του υμενίου. Το υδρογόνο, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3, διευκολύνει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής παρέχοντας ηλεκτρόνια τα οποία απορροφώνται από το οξυγόνο που συνδέεται στην επιφάνεια, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των μορίων ή ατόμων οξυγόνου που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με αυτήν.



**Σχήμα 5.4.4 :** Γράφημα της μεταβολής της (%) ευαισθησίας των προηγούμενων δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας μέτρησης (λειτουργίας)

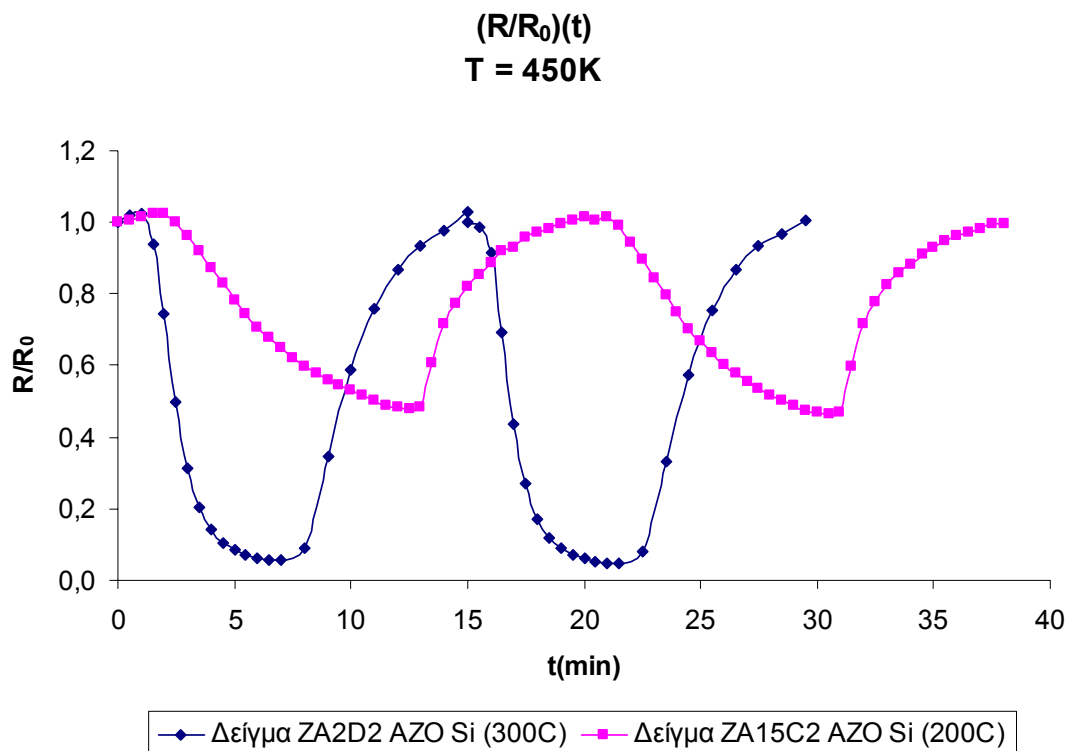
Ο Πίνακας 5.4.1 περιέχει τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δείγματα των οποίων εξετάστηκε η ικανότητα αίσθησης υδρογόνου.

Πίνακας 5.4.1

Σύγκριση ηλεκτρικών παραμέτρων και ευαισθησίας στην αντίδραση H<sub>2</sub> για όλα τα δείγματα που εκτέθηκαν στη ροή υδρογόνου

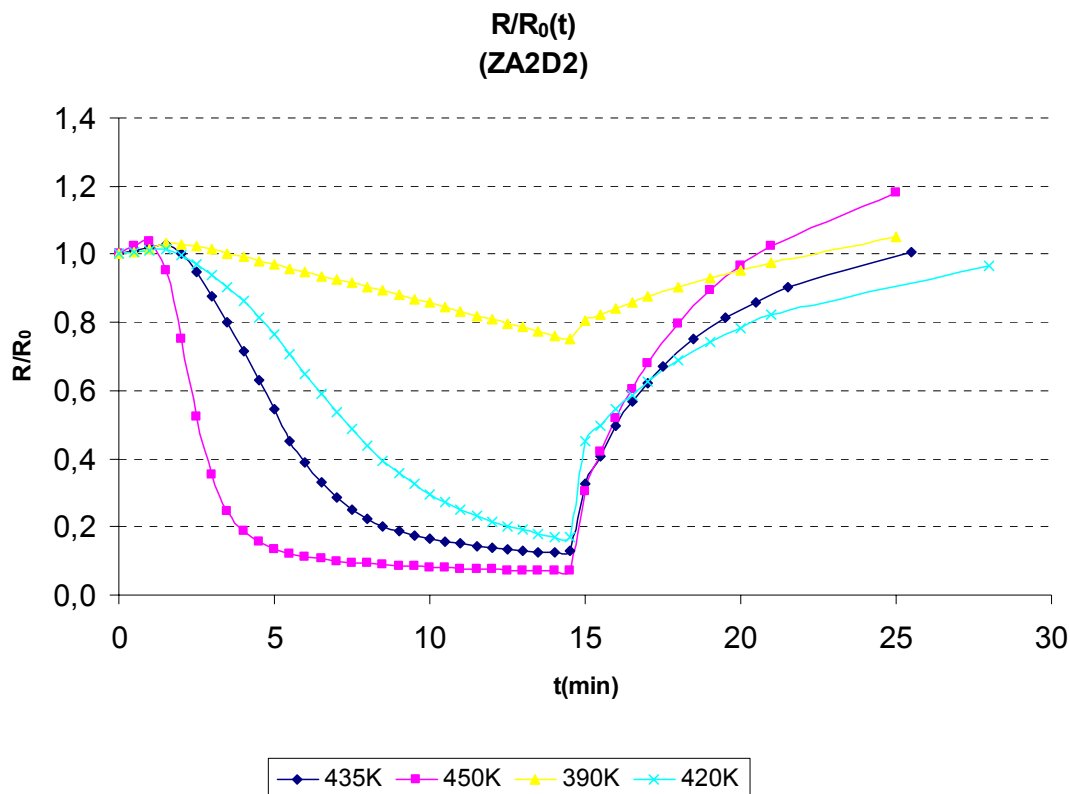
Κωδ.Δείγματος	ZA2D2	ZA15C2	ZA10F2	EIE 290104	EIE 300104	EIE 310104	EIE 110104	EIE 130104
Κατασκευαστική μέθοδος	IBICVD	IBICVD	IBICVD	PLD	PLD	PLD	PLD	PLD
Στοιχείο πρόσμιξης	Al	Al	Al				Al	Al
Τύπος υποστρώματος	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Πάχος στρώματος ZnO (nm)	750	800	1470	220	220	220	200	200
<b>Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)</b>	<b>300</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>400</b>
Πίεση αερίου εναπόθεσης	10 <sup>-3</sup> torr	10 <sup>-3</sup> torr	10 <sup>-3</sup> torr	0,2mbar	0,2mbar	0,1mbar	0,2mbar	0,2mbar
Περιβάλλον αέριο	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 1	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
ειδική ηλεκ. αντίσταση <b>ρ(Ω.cm)</b>	1,44	3,96	0,07	1,86	0,98	0,07	0,09	0,002
ειδική ηλεκ. αγωγιμότητα <b>σ(Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)</b>	0,69	0,25	15,12	0,54	1,02	13,61	10,60	454,63
αντίσταση φύλλου <b>R<sub>s</sub> (kΩ/□)</b>	19,2	49,5	0,45	84,5	44,6	3,3	4,7	0,11
συγκέντρωση φορέων <b>(cm<sup>-3</sup>)</b>	1,33E+17	5,55E+16	5,02E+17	3,69E+16	2,50E+16	2,60E+19	5,42E+18	1,66E+20
κινητικότητα φορέων <b>(cm<sup>2</sup>/V.sec)</b>	32,6	28,4	188,4	91,2	255,4	3,3	12,2	17,1
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>117</b>							
<b>(Smax) %</b>	24,86							
<b>(t90) (min)</b>	13,35							
<b>(t30) (min)</b>	5,34							
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>147</b>			<b>147</b>				
<b>(Smax) %</b>	83,01			11,18				
<b>(t90) (min)</b>	10,98			13,84				
<b>(t30) (min)</b>	5,72							
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>162</b>		<b>162</b>	<b>162</b>	<b>162</b>	<b>162</b>	<b>162</b>	<b>162</b>
<b>(Smax) %</b>	87,25		0,03	13,11	9,50	0,65	13,99	0,90
<b>(t90) (min)</b>	8,31		13	13,25	11,37	11,44	12,85	11,26
<b>(t30) (min)</b>	4,87		6	14,35	5,30	5,13	12,46	3,59
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>	<b>177</b>
<b>(Smax) %</b>	92,72	53	0,33	21,57	10,70	0,95	27,85	1,92
<b>(t90) (min)</b>	4,37	9,04	13	12,96	10,66	11,26	12,78	11,14
<b>(t30) (min)</b>	3,87	4,29	8	10,48	2,67	2,44	8,17	3,65

Με τις μετρήσεις αίσθησης υδρογόνου επιβεβαιώθηκε σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ότι η συμπεριφορά των υμενίων ως στοιχείων αίσθησης είναι αντιστρεπτή, δηλ. ότι το στοιχείο αίσθησης ανακτά τις αρχικές ιδιότητές του και επαναλήψιμη, παρουσιάζει δηλαδή την ίδια συμπεριφορά σε διαδοχικές εκθέσεις του στο προς ανίχνευση αέριο. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 5.4.5 για δύο δείγματα. Επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας είναι εμφανής για το δείγμα ZA2D2 στο Σχήμα 5.4.6. Η υπέρψωση της τιμής της αντίστασης σε σχέση με την αρχική της τιμή ( $R_0$ ) και η επιστροφή στην  $R_0$  (που δεν φαίνεται στο Σχήμα 5.4.6), οφείλεται στο γεγονός ότι μετά την απομάκρυνση του υδρογόνου, στην επιφάνεια απορροφάται μεγάλη ποσότητα οξυγόνου που υπερκαλύπτει τις κενές πλεγματικές θέσεις και αποσπά ηλεκτρόνια, ενώ η αυξανόμενη αυτή κάλυψη εμποδίζει το επιπλέον οξυγόνο να διατηρηθεί στην επιφάνεια, το οποίο αποβάλλεται και αποδίδει τα ηλεκτρόνια που απέσπασε στο οξείδιο.



Σχήμα 5.4.5

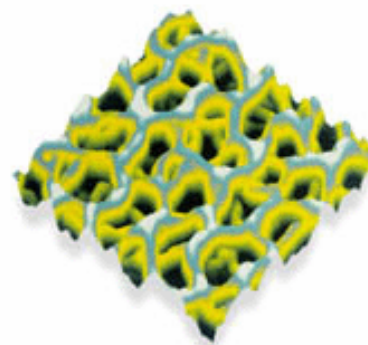
Από τα δείγματα που παρατίθενται στον Πίνακα 5.4.1 και κρίνοντας βάσει της συνολικής επίδοσης που προκύπτει από τα επιμέρους στοιχεία α) μέγιστη ευαισθησία, β) θερμοκρασία λειτουργίας, γ) χρόνος απόκρισης και δ) χρόνος επαναφοράς, τα καλύτερα για χρήση ως στοιχεία αίσθησης είναι κατά φθίνουσα επίδοση τα ZA2D2, ZA15C2, EIE 300104, EIE 110104 και EIE 290104. Ας σημειωθεί όμως ότι τα δείγματα EIE 300104 και EIE 290104 δεν περιέχουν κάποια πρόσμιξη, που γενικά μειώνει την ειδική αντίσταση και ακολούθως την κατανάλωση ισχύος, για αυτό και τα δύο αυτά δείγματα έδειξαν τη μεγαλύτερη ειδική αντίσταση από τα υπόλοιπα.



Σχήμα 5.4.6 : Δυναμική απόκριση της dc αγωγιμότητας κατά την έκθεση σε υδρογόνο για διάφορες θερμοκρασίες. Η παροχή  $H_2$  διακόπτεται 12 min μετά την εισαγωγή του. Διακρίνεται εύκολα η μείωση των χρόνων απόκρισης καθώς η θερμοκρασία αυξάνει.



Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε - εκτός των άλλων που προαναφέρθηκαν – η επίδραση του υποστρώματος στο οποίο γίνεται η εναπόθεση των λεπτών υμενίων στις ιδιότητες αίσθησης υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό, εναποτέθηκαν με τη μέθοδο R-PLD του E.I.E. τρία film ZnO χωρίς προσμίξεις στις ίδιες συνθήκες και μόνη μεταβλητή παράμετρο μεταξύ τους το είδος του υποστρώματος. Συγκεκριμένα τα λεπτά υμένια εναποτέθηκαν σε Si, SiO<sub>2</sub> και γυαλί. Η ιδέα πίσω από την εξέταση αυτή ήταν ότι αφού ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας του οξειδίου επηρεάζει αρνητικά της επιδόσεις αίσθησης, εναπόθεση σε διαφορετικής κρυσταλλικότητας υποστρώματα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες θα επηρεάσει τις ιδιότητες των film. Όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν προηγουμένως είχαν εναποτεθεί σε Si το οποίο είναι και το πιο κρυσταλλικό σε σχέση με το SiO<sub>2</sub> και το γυαλί. Στο Σχήμα 5.4.7 φαίνεται πορώδες υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> που θεωρητικά βοηθά τις αντιδράσεις αίσθησης αερίων, καθώς εμφανίζει μεγαλύτερη επιφάνεια ανά όγκο υλικού – μια ιδιότητα πολύ σημαντική στις αντιδράσεις κατάλυσης (Κεφάλαιο 2).



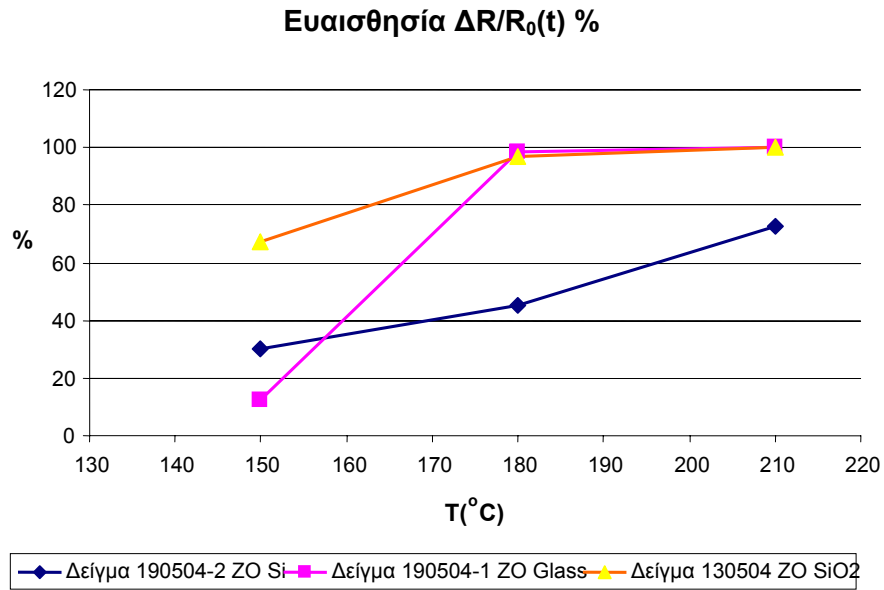
Σχήμα 5.4.7 : πορώδες υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> σχηματισμένο με ιοντική εγχάραξη (ion etching) © ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Στον Πίνακα 5.4.2 είναι συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των μετρήσεων αίσθησης υδρογόνου για τα τρία δείγματα σε διαφορετικά υποστρώματα. Αμέσως προκύπτει ότι το Si ως υπόστρωμα δεν ευνοεί τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που οδηγούν στην ανίχνευση του υδρογόνου. Τα δείγματα σε γυαλί και SiO<sub>2</sub> έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά ως στοιχεία αίσθησης με καλύτερο από τα δύο υποστρώματα το SiO<sub>2</sub>, μιας και το film σε γυαλί έδειξε μεγάλη αστάθεια στους 150°C και σχεδόν

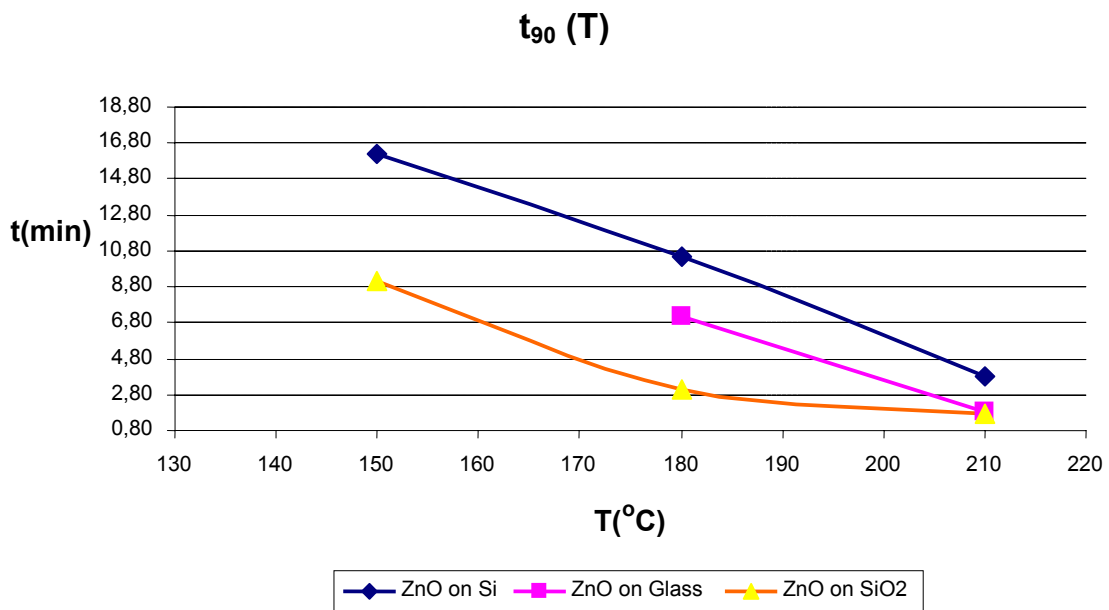
καθόλου αντιστρεπτή μεταβολή. Η μέγιστη ευαισθησία ήταν περίπου 99,99% με πολύ μικρούς χρόνους απόκρισης. Αυτό φαίνεται και στα σχήματα που ακολουθούν, όπου διακρίνεται εύκολα ότι το film σε SiO<sub>2</sub> είχε τα καλύτερα χαρακτηριστικά ως στοιχείο αίσθησης, αφού επέδειξε μεγάλη σταθερότητα ιδιοτήτων σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Ειδικότερα, οι επιδόσεις του στην αίσθηση του υδρογόνου φάνηκαν να σταθεροποιούνται μετά τους 180°C, οπότε συμπεραίνει κανείς ότι **το δείγμα αυτό έχει βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 180°C.**

Πίνακας 5.4.2

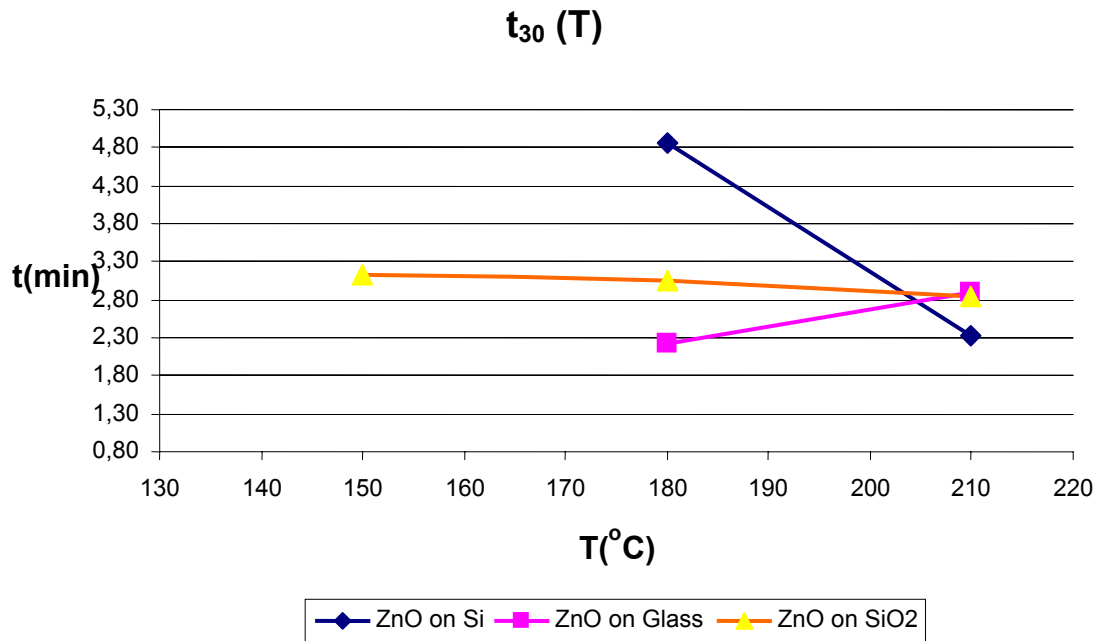
Κωδ.Δείγματος	EIE 130504	EIE 190504-1	EIE 190504-2
Κατασκευαστική μέθοδος	PLD	PLD	PLD
Τύπος προσμίξεων			
Τύπος υποστρώματος	SiO <sub>2</sub>	GLASS	Si
Πίεση αερίου εναπόθεσης	0,2mbar	0,2mbar	0,2mbar
Περιβάλλον αέριο	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>150</b>
Μέγιστη ευαισθησία ( <b>S<sub>max</sub></b> ) %	67,49	12,52	29,92
Χρόνος ανύψωσης ευαισθησίας στο 90% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>90</sub></b> ) (min)	9,17		16,15
Χρόνος πτώσης ευαισθησίας στο 30% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>30</sub></b> ) (min)	3,12		
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>180</b>	<b>180</b>	<b>180</b>
Μέγιστη ευαισθησία ( <b>S<sub>max</sub></b> ) %	96,91	98,53	44,96
Χρόνος ανύψωσης ευαισθησίας στο 90% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>90</sub></b> ) (min)	3,12	7,19	10,44
Χρόνος πτώσης ευαισθησίας στο 30% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>30</sub></b> ) (min)	3,04	2,21	4,85
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)</b>	<b>210</b>	<b>210</b>	<b>210</b>
Μέγιστη ευαισθησία ( <b>S<sub>max</sub></b> ) %	99,96	99,99	72,45
Χρόνος ανύψωσης ευαισθησίας στο 90% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>90</sub></b> ) (min)	1,76	1,87	3,83
Χρόνος πτώσης ευαισθησίας στο 30% της S <sub>max</sub> ( <b>t<sub>30</sub></b> ) (min)	2,84	2,90	2,32



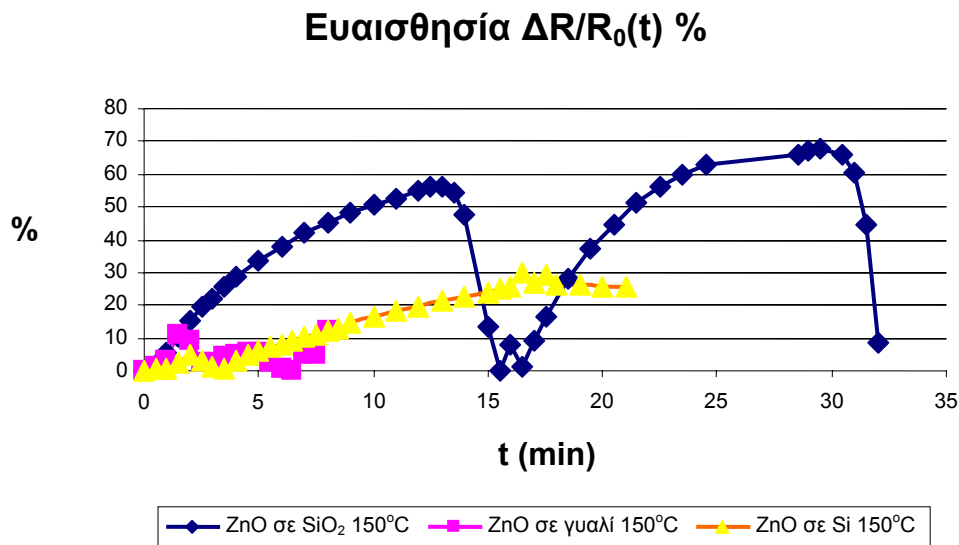
**Σχήμα 5.4.8 :** Μέγιστη ευαισθησία στην ανίχνευση H<sub>2</sub> για τα τρία film σε διαφορετικά υποστρώματα.



**Σχήμα 5.4.9 :** Απαιτούμενος χρόνος (από την εισαγωγή H<sub>2</sub>) ανόδου της ευαισθησίας στο 90% της μέγιστης τιμής της



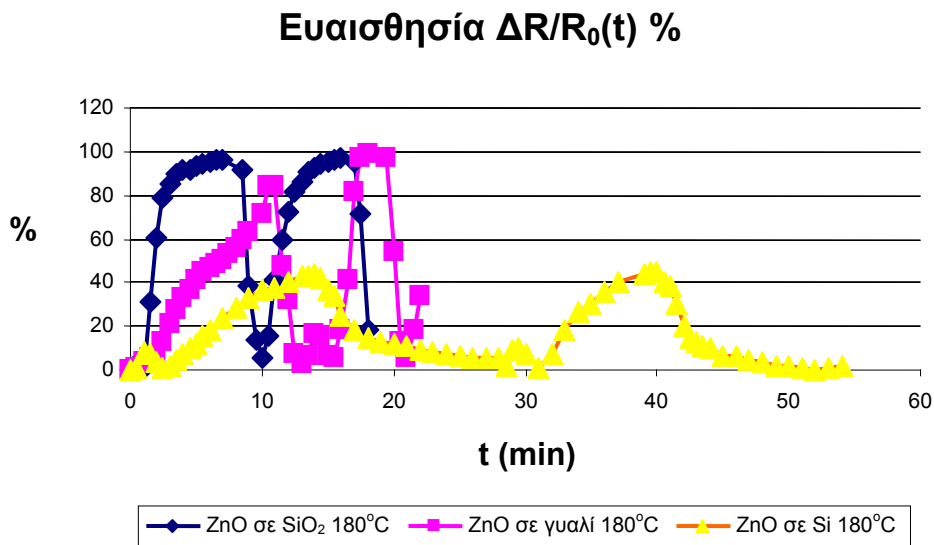
Σχήμα 5.4.10 : Απαιτούμενος χρόνος (από την εισαγωγή H<sub>2</sub>) καθόδου της ευαισθησίας στο 30% της μέγιστης τιμής της.



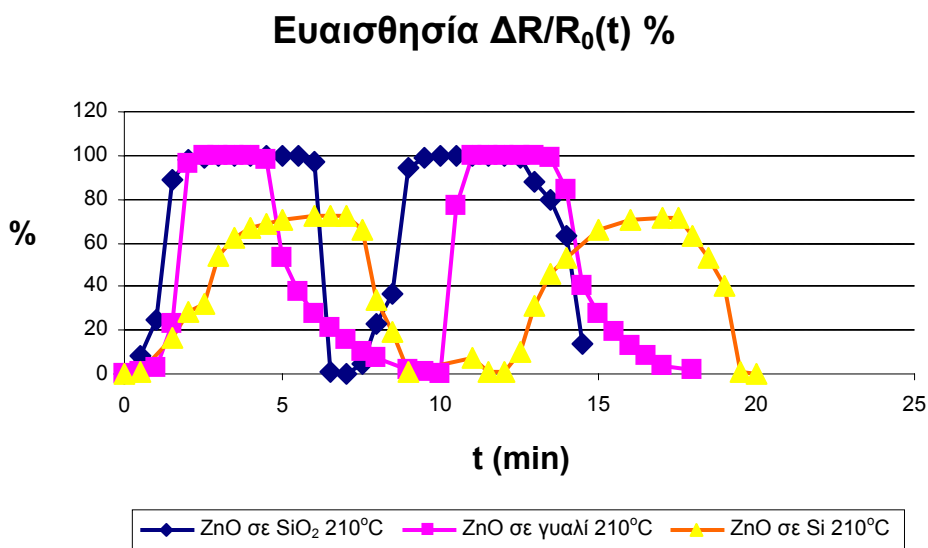
Σχήμα 5.4.11 : Μεταβολή ευαισθησίας κατά την έκθεση των δειγμάτων στη ροή H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία λειτουργίας 150°C

Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι εργασίες άλλων ερευνητών σχετικά με τους αισθητήρες υδρογόνου που βασίζονται σε λεπτά υμένια ZnO έχουν δώσει συγκρίσιμους ή και καλύτερους χρόνους

απόκρισης και τιμές ευαισθησίας με αυτούς που προέκυψαν από τη διπλωματική αυτή εργασία[4][5].



Σχήμα 5.4.12 : Μεταβολή ευαισθησίας κατά την έκθεση των δειγμάτων στη ροή H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία λειτουργίας 180°C



Σχήμα 5.4.13 : Μεταβολή ευαισθησίας κατά την έκθεση των δειγμάτων στη ροή H<sub>2</sub> σε θερμοκρασία λειτουργίας 210°C

Πρέπει να τονιστεί ότι τα δείγματα που δοκιμάστηκαν ως στοιχεία αίσθησης (ειδικά η τελευταία σειρά με μεταβλητή παράμετρο το υπόστρωμα) δεν περιείχαν προσμίξεις και καταλύτες, είτε στην επιφάνεια,

είτε ενδοκρυσταλλικά. Άλλωστε, οι παράγοντες αυτοί βελτιώνουν αποφασιστικά την ικανότητα αίσθησης αερίων, αυξάνοντας την ευαισθησία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (βλέπε Κεφάλαιο 2).

### **Αναφορές**

1. J.C. Simpson and J.F. Cordaro. *J. Appl. Phys.* 63 (1988), p. 1781
2. M.K. Sukker, H.L. Tuller, in: M.F. Yan, A.H. Heuer (Eds.), *Advances in Ceramics*, vol. 7, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1983, p. 71
3. O. Dulub et al. / *Surface Science* 519 (2002) 201–217
4. S. Basu, A. Dutta, Room-Temperature Hydrogen Sensors based on ZnO, *Materials Chemistry & Physics* 47 (1997) 93-96
5. P. Mitra et al., ZnO thin film sensor, *Materials Letters* Volume 35, Issues 1-2, April 1998, Pages 33-38

## Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα – Προοπτικές

### 6.1 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των λεπτών film ZnO ως στοιχείων αίσθησης υδρογόνου που παρασκευάστηκαν για το πειραματικό σκέλος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και από τη λεπτομερή έρευνα στην υπάρχουσα έντυπη και ηλεκτρονική βιβλιογραφία, προέκυψαν αρκετά συμπεράσματα για τους μηχανισμούς που διέπουν το φαινομενικά απλό φαινόμενο της ανίχνευσης αερίων από αισθητήρες βασισμένους σε λεπτά ημιαγώγιμα υμένα οξειδίων μετάλλων και ειδικά στο ZnO.

Η μελέτη της διεθνούς έντυπης και ηλεκτρονικής βιβλιογραφίας αποκάλυψε ότι δεν υπάρχει συμφωνία μεταξύ των ερευνητών για την προέλευση της ενδογενούς αγωγιμότητας στα λεπτά υμένα οξειδίων μετάλλων και ειδικά για την προτίμηση που δείχνουν τα οξείδια να εμφανίζουν τον ένα ή τον άλλο τύπο αγωγιμότητας μόνο. Γενικά πάντως οφείλεται σε ατέλειες που εμφανίζουν τα οξείδια αυτά. Οι ατέλειες αυτές ευθύνονται και για άλλες σημαντικές ιδιότητες των οξειδίων μετάλλων, όπως είναι η μεγάλη διαπερατότητα στο ορατό φως. Κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου ( $V_o$ ), κενές πλεγματικές θέσεις ( $Zn_o$ ) ή ενδοπλεγματικά άτομα μετάλλου ( $Zn_i$ ) και κατάληψη πλεγματικών ή ενδοπλεγματικών θέσεων από ξένα άτομα είναι πιθανές ατέλειες που μπορούν μόνες τους ή συνεργητικά να δρουν ως δότες φορέων αγωγιμότητας. Η συνέργεια μεταξύ τους μεταφράζεται σε αντιστάθμιση μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών, και άρα τα οξείδια μετάλλων θεωρούνται αντισταθμισμένοι ημιαγωγοί, καθώς κάθε τύπος ατέλειας δρα ως δότης ή αποδέκτης ηλεκτρονίων μόνο. Π.χ. δότες ηλεκτρονίων φαίνεται πως είναι οι ατέλειες ( $V_o$ ) και ( $Zn_i$ ) και αποδέκτες οι ( $Zn_o$ ). Τελευταία γίνεται λόγος για

κυρίαρχη επίδραση ξένων ατόμων στην εμφάνιση αγωγιμότητας και βασικός υποψήφιος για την θέση αυτή είναι το υδρογόνο, που είναι σχεδόν πάντα παρόν στις κυριότερες κατασκευαστικές μεθόδους (φέρουν άεριο στην MOCVD, υδρατμοί στην MBE ή στην υγρή εναπόθεση CVD ή ενεργό αέριο στις μεθόδους R-PLD και θρυμματισμό) και καταλαμβάνει έτσι ενδοκρυσταλλικές θέσεις (λόγω της μικρής ενέργειας που απαιτείται για την ενδοπλεγματική του διάχυση – 0,91 eV στο ZnO). Υποστηρίζεται επίσης ότι το ενδοπλεγματικό υδρογόνο ενεργοποιεί ή απενεργοποιεί τις άλλες πιθανές ατέλειες ως δότες ή αποδέκτες ηλεκτρονίων, καθώς στο ZnO έχει αποδειχθεί θεωρητικά ότι το υδρογόνο εμφανίζεται ως ηλεκτραρνητικό ( $H^+$ ) και συσσωρεύεται σε περιοχές υψηλής πυκνότητας φορτίου.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας κατά την παρουσία οξυγόνου οφείλεται στην υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του τελευταίου που απογυμνώνει την επιφάνεια (άμεση επίδραση) και το σώμα (έμμεσα μέσω της αργής σχετικά διάχυσής του) από ηλεκτρόνια. Το υδρογόνο (γενικά τα αναγωγικά αέρια) ανάγουν το απορροφημένο οξυγόνο σχηματίζοντας υδροξύλια, επιστρέφουν ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στο οξείδιο και τα προϊόντα των αντιδράσεων (συνήθως νερό,  $CO_2$  και άλλες σύνθετες ενώσεις στην περίπτωση παρουσίας υδρογονανθράκων) αποβάλλονται από την επιφάνεια. **Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ενοούνται σε ανώμαλες επιφάνειες**, όπως αποδεικνύεται και στην παρούσα εργασία με μελέτες XRD λεπτών film ZnO που μελετήθηκαν ως στοιχεία αίσθησης υδρογόνου.

Ηλεκτρικές μετρήσεις των λεπτών film έδειξαν ότι **η εισαγωγή προσμίξεων επηρεάζει τη συγκέντρωση φορέων, αλλά όχι ιδιαίτερα την κινητικότητα και την ειδική αντίσταση**, που εξαρτώνται από τη μορφολογία του film. Επίσης η μεταβολή της πίεσης του ενεργού αερίου κατά την ανάπτυξη των υμενίων (στη μέθοδο R-PLD), που στην



περίπτωση αυτή ήταν το οξυγόνο, δεν επηρεάζει πολύ τις ηλεκτρικές παραμέτρους, όταν η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στις υψηλές. Αυτό εξηγείται βάσει της μεταβολής του μεγέθους των κρυσταλλιτών με τη θερμοκρασία, δηλ. της μορφολογίας του film, που όπως αναφέρθηκε πριν, επιδρά κυρίως στην κινητικότητα φορέων και την ειδική αντίσταση. Γενικά ισχύει ότι αύξηση θερμοκρασίας εναπόθεσης = πιο ομαλή επιφάνεια = αύξηση μεγέθους κρυσταλλιτών = λιγότερο έντονη αραίωση φορέων στα σύνορα γειτονικών κρυσταλλιτών = λιγότερο πολύπλοκο δίκτυο αγωγιμων δρόμων = δύσκολη διάχυση οξυγόνου στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών = κυρίαρχη επίδραση στην αγωγιμότητα του film από το μονωτικό εσωτερικό των κρυσταλλιτών = χειρότερη απόκριση στην αίσθηση αερίων, συμπεριλαμβανομένου του οξυγόνου.

Με μετρήσεις ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, επιβεβαιώθηκε *η στάθμη δοτών και πρώτου ιονισμού κενής πλεγματικής θέσης οξυγόνου* (0,07 eV και 0,3 eV κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, αντίστοιχα) που υπάρχει στη βιβλιογραφία.

*Ο ρόλος του κρυσταλλικού οξυγόνου* μελετήθηκε με μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε χαμηλό κενό και φάνηκε ότι film ZnO που έχει εναποτεθεί σε άμορφο υλικό (γυαλί) ευνοεί την απορρόφηση και αποβολή οξυγόνου, ακόμα και σε συνθήκες χαμηλού κενού, αντίθετα με το κρυσταλλικό πυρίτιο που δεν ευνοεί τη διάχυση κρυσταλλικού οξυγόνου προς την επιφάνεια και αποβολή του. Δεν αποκλείεται να επεμβαίνει και το οξυγόνο του υποστρώματος στην πλήρωση των κενών θέσεων που δημιουργεί η αποβολή οξυγόνου του οξειδίου, κάτι τέτοιο όμως δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Στις ίδιες μετρήσεις φάνηκε ότι τα καλύτερα (από την άποψη επιδόσεων αίσθησης υδρογόνου) υμένια μειώνουν την ενέργεια δεύτερου ιονισμού κενής πλεγματικής θέσης

οξυγόνου και ότι το *εμφυτευμένο υδρογόνο* μπορεί να βοηθά προς την κατεύθυνση αυτή.

Ο *ρόλος του υποστρώματος* φάνηκε και στις μετρήσεις δυναμικής απόκρισης της dc αγωγιμότητας των υμενίων παρουσία ροής υδρογόνου σε αέρα, οπότε το SiO<sub>2</sub> έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά ως υπόστρωμα αισθητήρων, το Si τη χειρότερη, ενώ το γυαλί έδειξε μεγάλη αστάθεια στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η *θερμοκρασία* φυσικά επηρεάζει την ικανότητα ανίχνευσης υδρογόνου, καθώς επιταχύνει τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και επιτρέπει τον ιονισμό κενών πλεγματοκινητικών θέσεων, δηλ. την εισαγωγή ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας.

## 6.2 Προοπτικές

Μετά τη μελέτη της επίδρασης της μορφολογίας του film, της θερμοκρασίας λειτουργίας, των προσμίξεων (Al, H) και του υποστρώματος (που επιδρά στη μορφολογία) στην ικανότητα αίσθησης υδρογόνου από τα λεπτά υμένια ZnO, διαφαίνονται προοπτικές για την εφαρμογή τους ως στοιχείων αίσθησης. Η απόδειξη ότι το υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>, η ανώμαλη μορφολογία της επιφάνειας, το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών και ίσως το εμφυτευμένο υδρογόνο βελτιώνουν δραματικά τις επιδόσεις αίσθησης, μπορεί να οδηγήσει σε κατασκευή διατάξεων αισθητήρων υδρογόνου που θα λειτουργούν σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες – ίσως και σε κανονικές συνθήκες. Ώθηση στον τομέα αυτό μπορεί να δώσει η μελέτη της επίδρασης των καταλυτών (Pt, Pd, Au) στην ικανότητα αίσθησης, αλλά και στην χαμηλή επιλεκτικότητα που παραμένει το κυριότερο πρόβλημα που εμφανίζουν οι αισθητήρες λεπτών ημιαγώγιμων στρωμάτων οξειδίων μετάλλων. Χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, εκτός της χαμηλής απαιτούμενης ισχύος της αισθητήριας

διάταξης, μπορεί να οδηγήσει στην επικάλυψη της επιφάνειας του αισθητήρα με οργανικά film που θα βελτιώνουν την επιλεκτικότητα.

Εκτός του τομέα του υλικού που αλληλεπιδρά με τα προς ανίχνευση αέρια, σημαντική πρόοδος έχει γίνει στον τομέα της επεξεργασίας του ωφέλιμου σήματος από τον εντοπισμό μετρήσιμης ποσότητας αερίου στο περιβάλλον του film. Στον τομέα της ποσοτικής και ποιοτικής ταυτοποίησης των ανιχνευόμενων αερίων, προβάδισμα έναντι των κλασσικών στατιστικών μεθόδων έχει η χρήση συστημάτων ασαφούς λογικής. Νευρωνικά δίκτυα (π.χ. A.R.T.) που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση προτύπων, έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία σε διατάξεις αισθητήρων αερίων, παρόλο που το πρόβλημα της φτωχής επιλεκτικότητας του υλικού δεν έχει επιλυθεί.

Τέλος, πολύ σημαντική έρευνα γίνεται παγκοσμίως στον τομέα των διατάξεων αίσθησης μικρομετρικής και νανομετρικής κλίμακας. Μικρομηχανικές διατάξεις αίσθησης παρουσιάστηκαν ενδεικτικά στο Κεφάλαιο 2, ενώ νανομετρικής κλίμακας αισθητήρες βασισμένοι στο ZnO βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας διαφόρων δομών που θα βελτιστοποιήσουν τις ιδιότητές τους.

## Παράρτημα

### **Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων οξειδίων με τη**

#### **μέθοδο τεσσάρων επαφών του Van der Pauw**

Έστω ένας ημιαγωγός τύπου n (Fig.1) παραλληλεπίπεδου σχήματος. Στον ημιαγωγό αυτό κυρίαρχο είδος φορέων είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια – έστω συγκέντρωσης  $n$ . Αν υποθέσουμε ότι ένα σταθερό ρεύμα έντασης  $I$  ρέει κατά μήκος του άξονα  $x$  όπως στο σχήμα και η διάταξη βρίσκεται σε χώρο με μαγνητικό πεδίο με ροή κάθετη στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Η δύναμη Lorentz αναγκάζει τα κινούμενα ηλεκτρόνια να παρεκκλίνουν από την ευθύγραμμη πορεία τους προς τις αρνητικές τιμές του άξονα  $y$ , με αποτέλεσμα την εμφάνιση περίσσειας επιφανειακού ηλεκτρικού φορτίου στη μια πλευρά του δείγματος. Αυτή η περίσσεια αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου δημιουργεί την τάση Hall – μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος των απέναντι πλευρών του δείγματος. (Η ασκούμενη δύναμη στις οπές έχει φορά προς την ίδια κατεύθυνση, λόγω της αντίρροπης ταχύτητάς τους και του θετικού τους φορτίου. Η εγκάρσια αυτή διαφορά δυναμικού είναι η τάση Hall ( $V_H$ ) και το μέτρο της ισούται με  $IB/qnd$ , όπου  $I$  η ένταση του ρεύματος,  $B$  η μαγνητική επαγωγή,  $d$  το πάχος του δείγματος, και  $q$  ( $1.602 \times 10^{-19}$  Cb) το στοιχειώδες φορτίο. Πολλές φορές αντί της χωρικής πυκνότητας φορέων χρησιμοποιείται η επιφανειακή ( $n_s = n*d$ ). Έτσι προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$n_s = I*B/q*|V_H|. \quad (1)$$

Μετρώντας την τάση Hall και γνωρίζοντας τις τιμές των  $I$ ,  $B$ ,  $q$ , μπορεί κανείς να προσδιορίσει την επιφανειακή πυκνότητα  $n_s$  ελεύθερων φορέων στους ημιαγωγούς. Αν η διάταξη μέτρησης συνδεθεί όπως θα φανεί παρακάτω, η τάση Hall είναι αρνητική για ημιαγωγούς τύπου  $n$  και θετική για τύπου  $p$ . Η επιφανειακή αντίσταση (ή αντίσταση φύλλου)  $R_S$  του ημιαγωγού μπορεί εύκολα να προσδιορισθεί μέσω της μεθόδου προσδιορισμού της ειδικής αντίστασης του Van der Pauw. Αφού η επιφανειακή αντίσταση εμπλέκει επιφανειακή συγκέντρωση και κινητικότητα, η κινητικότητα κατά Hall υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\mu = |V_H|/R_S * I * B = 1/(q * n_s * R_S). \quad (2)$$

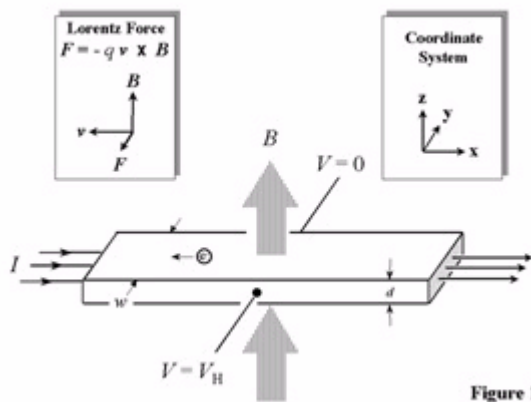


Figure 1

Αν το πάχος του αγωγίμου στρώματος ( $d$ ) είναι γνωστό, εύκολα υπολογίζεται η ειδική αντίσταση ( $\rho = R_S * d$ ) και η χωρική πυκνότητα ( $n = n_s/d$ ).

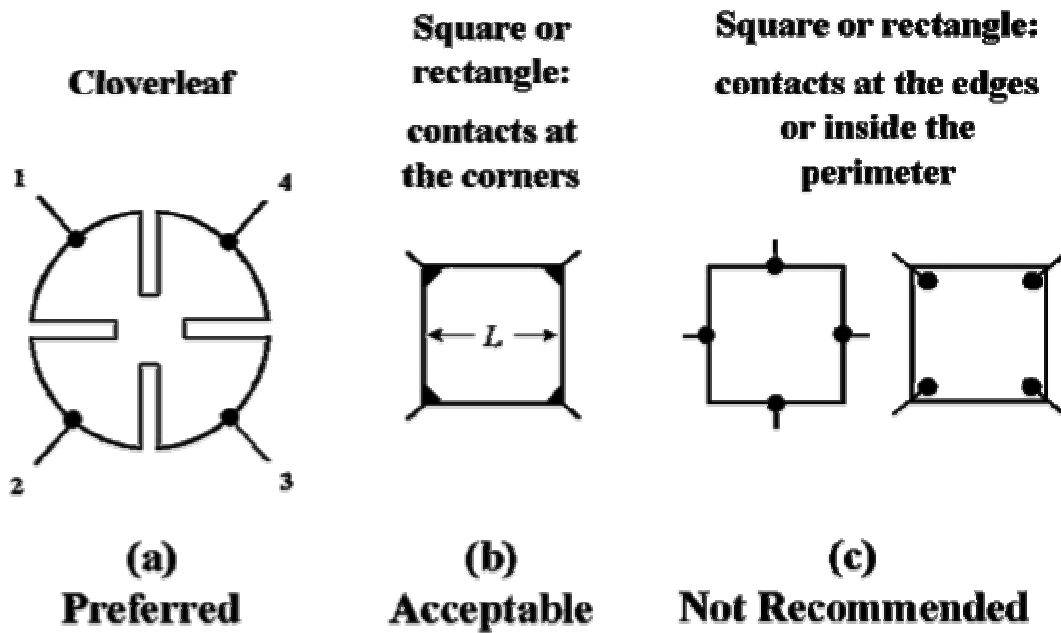


Fig. 2: Τύποι ημιαγωγικών δειγμάτων

Ο προσδιορισμός της κινητικότητας  $\mu$  και της συγκέντρωσης φορέων  $n$  μπορεί να γίνει με μετρήσεις ειδικής αντίστασης και μετρήσεις φαινομένου Hall. Η μέθοδος που προτάθηκε από τον Van der Pauw χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία ημιαγωγών για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης ομογενών δειγμάτων. Όπως προτάθηκε αρχικά από τον Van der Pauw, η μέτρηση μπορεί να γίνει σε αυθαίρετου σχήματος λεπτά δείγματα (χωρίς σπές ή μη αγωγίμες νησίδες), όπου υπάρχουν τέσσερις κατά το δυνατόν σημειακές ωμικές επαφές στην περιφέρειά τους (κατά προτίμηση στις γωνίες του δείγματος (Fig.2)). Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται στη μέτρηση της ειδικής αντίστασης στη μέθοδο Van der Pauw φαίνεται στο Fig. 3.

Ο σκοπός της μέτρησης της ειδικής αντίστασης είναι ο προσδιορισμός της αντίστασης φύλλου  $R_S$ . Ουσιαστικά προκύπτουν δύο τιμές αντίστασης  $R_A$  και  $R_B$ , που καθεμία αντιστοιχεί στα διαφορετικά στιγμιότυπα του Fig. 3.

Οι τιμές αυτές  $R_A$  και  $R_B$  σχετίζονται με την αντίσταση φύλλου μέσω της εξίσωσης του Van der Pauw:

$$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1 \quad (3)$$

### 1<sup>η</sup> ομάδα μετρήσεων (ειδική αντίσταση)

Η διαδικασία προσδιορισμού φαίνεται σχηματικά παρακάτω. Προσάγοντας ηλεκτρικό ρεύμα στον ακροδέκτη 1 το οποίο εξέρχεται από τον ακροδέκτη 2, παράγεται μετρήσιμη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών 4 και 3. Έτσι προκύπτει εύκολα η τιμή  $R_A$  ( $R_{12,43}$ ). Αντίστοιχα ισχύουν για την  $R_B$  ( $R_{23,41}$ ).

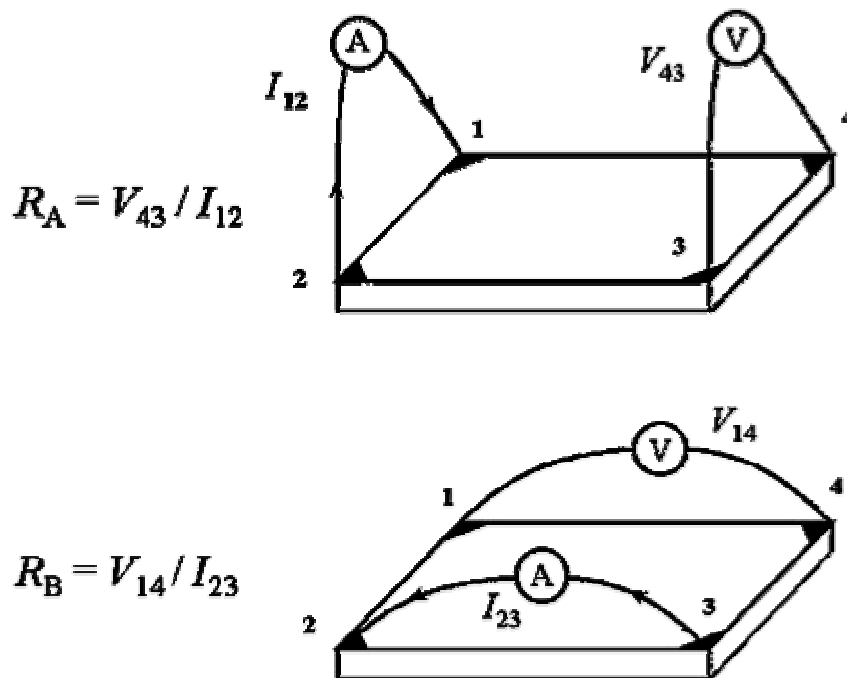


Fig 3: Determining resistances  $R_A$  and  $R_B$

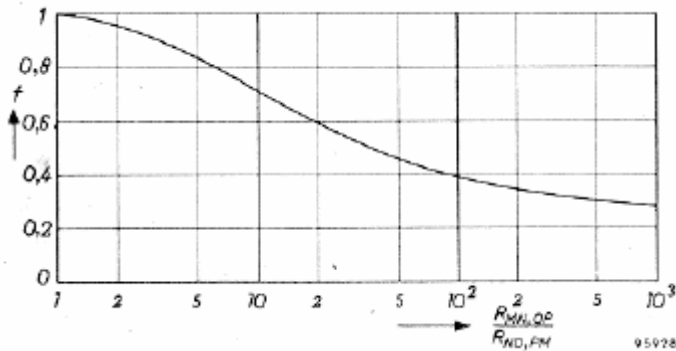
Η αντίσταση φύλλου (από την οποία προκύπτει η κινητικότητα των φορέων) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Van der Pauw:

$$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1$$

Για ομογενή δείγματα (σε ολόκληρη την επιφάνεια) η ειδική αντίσταση είναι:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_A + R_B) f \quad (\text{ohm.m}) \quad (4)$$

όπου ο παράγοντας  $f$  προκύπτει από το παρακάτω σχήμα για τις διάφορες τιμές του λόγου  $R_A/R_B$ .



(όπου  $R_{MN,OP}, R_{NO,PM} = R_A, R_B$  αντίστοιχα)

Η ειδική αντίσταση για ομογενή δείγματα μόνο δίνεται και από την ακόλουθη σχέση:  $\rho = R_s d$  (5)

όπου  $d$  = πάχος του αγωγίμου στρώματος (οξειδίου)

$R_s$  = αντίσταση φύλλου ( $\Omega/\square$ )

**Η αντίσταση φύλλου σχετίζεται με την ειδική αντίσταση μέσω της εξίσωσης (5), άρα μπορούμε να υπολογίσουμε την  $R_s$  από την εξίσωση (4).**

Επίσης, η ειδική αγωγιμότητα είναι:  $\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{ohm.m})^{-1}$ .



## 2<sup>η</sup> σειρά μετρήσεων (φαινόμενο hall)

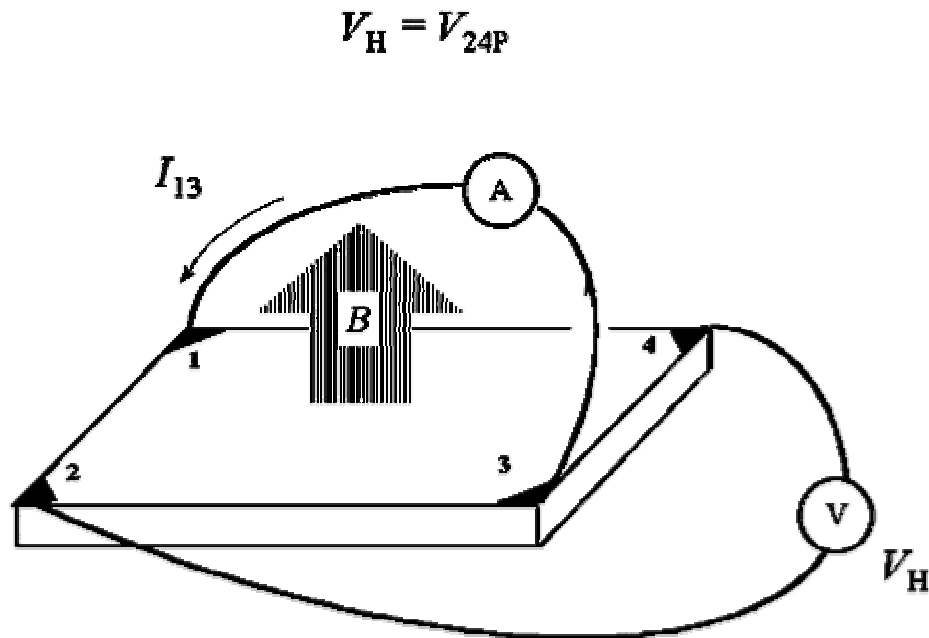


Fig.4:Κύκλωμα μέτρησης για το φαινόμενο Hall

Όπως φαίνεται παραπάνω, οι ακροδέκτες συνδέονται διαφορετικά με το εξωτερικό κύκλωμα μέτρησης για την πραγματοποίηση των μετρήσεων του φαινομένου Hall. Η ιδέα είναι ίδια με της πρώτης σειράς μετρήσεων, μόνο που το δείγμα τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο, όπου η μαγνητική ροή είναι κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος. Οι τιμές των αντιστάσεων  $R_0$  και  $R_B$  (πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο μαγνητικό πεδίο, αντίστοιχα) υπολογίζονται από τη σχέση  $V_{42}/I_{13}$ .

Ο συντελεστής Hall δίνεται τότε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_H = \frac{d}{B} |R_B - R_0| = \frac{d}{B} \left| \frac{V_B - V_o}{I_{23}} \right| \quad (\text{m}^3/\text{Cb})$$

Η κινητικότητα επίσης είναι:  $\mu = \frac{R_H}{\rho}$  (m<sup>2</sup>/V.sec)

και η συγκέντρωση φορέων (π.χ. για τύπου n ημιαγωγό) είναι:

$$n = \frac{1}{\mu \cdot \rho \cdot q} \text{ (m}^{-3}\text{)}$$

### **Εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τις μετρήσεις**

Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

Γεννήτρια ρεύματος: Keithley model 225

Ψηφιακό Βολτόμετρο: Agilent model 34401A

Ηλεκτρομαγνήτης: Leybold 562 13 (0,5 Tesla)

Για τις μετρήσεις αίσθησης αερίων χρησιμοποιήθηκε ο εξής εξοπλισμός:

Ρυθμιστής θερμοκρασίας: Oxford ITC-502 temperature controller  
σε συνδυασμό με θερμοζεύγος τύπου Cromel/Alumel

Ηλεκτρόμετρο/Ωμόμετρο: Keithley model 617

Μηχανική αντλία: AEG type AMEB 71 (αντλία λαδιού)

Μετρητής πίεσης: BALZERS TPG 252

Μηχανικά ροόμετρα τύπου μπίλιας: Kytola EK-3NR (N<sub>2</sub> ή αέρα)

AALBORG P16A2 Hydrogen flowmeter