



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

**Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων
και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως
στοιχεία αίσθησης αερίων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βασιλεία Γ. Γεωργίου

Επιβλέπων : Δημήτρης Μ. Τσαμάκης
Καθηγητής Σ.Η.Μ.Μ.Υ. Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Νοέμβριος 2009



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

**Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων
και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως
στοιχεία αίσθησης αερίων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βασιλεία Γ. Γεωργίου

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την /11/2009.

.....
Δ. Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ι. Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Μ. Κομπίτσας
Ερευνητής Ε.Ι.Ε

Αθήνα, Νοέμβριος 2009

.....
Βασιλεία Γ. Γεωργίου
Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Βασιλεία Γ. Γεωργίου
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων εναπόθεσης με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) στις ηλεκτρικές και μορφολογικές ιδιότητες λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων, καθώς και η μελέτη των παραμέτρων αίσθησης σε περιβάλλον αναγωγικών αερίων.

Στην αγορά αλλά και στην έρευνα έχουν μελετηθεί αρκετά τα οξείδια μετάλλων αγωγιμότητας n-τύπου και τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στρέφεται έντονα προς τα οξείδια p-τύπου. Για τον λόγο αυτό, προσπαθήσαμε εδώ να μελετήσουμε τα οξείδια του Νικελίου (NiO), και του Χαλκού (Cu_xO), τα οποία εμφανίζουν ενδογενή αγωγιμότητα p-τύπου, και το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO) του οποίου η αγωγιμότητα προσπαθείται τελευταίως να γίνει επίσης p-τύπου.

Αρχικά, γίνεται αναφορά στις ιδιότητες και τις χρήσεις των λεπτών υμενίων οξειδίων των μετάλλων και στις μεθόδους ανάπτυξής τους. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μέθοδο PLD και στις μεθόδους χαρακτηρισμού των υμενίων. Γίνεται, επίσης, αναφορά στις ιδιότητες των οξειδίων που επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν.

Στη συνέχεια γίνεται γενική αναφορά στους αισθητήρες αερίων, εστιάζοντας στους αισθητήρες τύπου αντίστασης από ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων και μελετάται η λειτουργία και οι παράμετροί τους.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των υμενίων με χρήση της μεθόδου των 4 επαφών (Van der Pauw) και ο μορφολογικός χαρακτηρισμός τους με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). Ακολουθεί η μελέτη της δυναμικής απόκρισης των οξειδίων του Χαλκού σε περιβάλλον τριών διαφορετικών αναγωγικών αερίων (CH_4 , CO, H_2). Η επιλογή των οξειδίων του Χαλκού ως πιθανούς αισθητήρες αερίων έγινε γιατί: α) εμφανίζουν p-τύπου ενδογενή αγωγιμότητα (και, όπως αναφέραμε, προς εκεί στρέφεται τώρα πια το ερευνητικό ενδιαφέρον) και β) από τις ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές που έχουμε, πιστεύεται ότι αποκρίνονται καλά στην παρουσία αναγωγικών αερίων. Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.

Λέξεις Κλειδιά

Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO), οξείδιο του Νικελίου (NiO), οξείδια του Χαλκού (Cu_xO), λεπτά υμένια, παλμική εναπόθεση με laser (PLD), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), αισθητήρες αερίων, ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, αναγωγικά αέρια, Μεθάνιο (CH_4), Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO), Υδρογόνο (H_2)

Abstract

The present work deals with the study of the effects of the PLD parameters in the electric and morphological properties of metal oxide thin films, and their sensing properties.

Initially, the basic properties and uses of the metal oxides with emphasis to the electrical properties of thin films are given. It follows the description of the common techniques for depositing thin films. The PLD setup and the parameters that effect the growth of thin films are described in detail.

The next section of this diploma thesis is about the use of gas sensors. The basic parameters of a sensor are also referred. The operation principle of gas sensors based on metal oxides is described.

Next is the experimental section, where one can find details describing the growth of thin films and the procedure of electrical and morphological characterization and dynamic response test that is followed in the lab.

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

Keywords

Zinc Oxide (Zn), Nickel Oxide (NiO), Copper Oxides (Cu_xO), thin films, pulsed laser deposition (PLD), Van der Pauw, atomic force microscopy (AFM), gas sensors, semiconducting metal oxides, Methane (CH_4), Carbon Monoxide (CO), Hydrogen (H_2)

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια διπλωματικής εργασίας για την απόκτηση διπλώματος από τη Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Μ.Π. Δημήτρη Τσαμάκη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η εργασία αυτή, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Δημήτρη Τσαμάκη. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την υπόδειξη ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος εργασίας, την ουσιαστική καθοδήγηση και τη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Σταματάκη για τη συμβολή της στην ανάπτυξη των υμενίων, τη βοήθεια στις μετρήσεις, για την άψογη συνεργασία και για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά την πειραματική και συγγραφική διαδικασία. Οφείλω να ευχαριστήσω και τον τεχνικό υπεύθυνο του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Κώστα Κονιδάρη για την βοήθεια στην προετοιμασία των πειραμάτων και την αποτελεσματική αντιμετώπιση όλων των προβλημάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή στο Πανεπιστήμιο του Maryland, Άγη Ηλιάδη για την ανάπτυξη των υμενίων ZnO. Τέλος, τον Ερευνητή του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών Μιχάλη Κομπίτσα, Δρ Φυσικό, για την κατασκευή των υμενίων NiO και Cu_xO με την μέθοδο PLD.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	5
Ευχαριστίες	7
Περιεχόμενα	9
Πίνακας Περιεχομένων	9
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο Λεπτά Υμένια	15
1.1 Εισαγωγή	15
1.2 Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων	17
1.2.1 Χημική Εναπόθεση από Ατμό - CVD.....	19
1.2.2 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό - PVD.....	20
1.2.2.1 Παλμική Εναπόθεση με Laser –(PLD)	21
1.3 Εφαρμογές Λεπτών Υμενίων	26
1.4 Μελλοντικές προκλήσεις για την εναπόθεση Λεπτών Υμενίων.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο Ηλεκτρικές και Μορφολογικές Μετρήσεις Λεπτών Υμενίων	27
2.1 Ηλεκτρικές Μετρήσεις	27
2.1.1 Μέθοδος δύο- και τεσσάρων - σημείων	27
2.1.2 Μέθοδος Van der Pauw.....	30
2.1.3 Γεωμετρία του δείγματος	33
2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	34
Κεφάλαιο 3^ο Οξειδία των Μετάλλων Zn, Ni, Cu	39
3.1 Εισαγωγή	39
3.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου	39
3.3 Οξείδιο του Νικελίου	41
3.4 Οξείδια του Χαλκού.....	43
Κεφάλαιο 4^ο Εφαρμογή των Οξειδίων ως στοιχεία Αίσθησης Αερίων	45
4.1 Εισαγωγή	45
4.2 Κατηγορίες Αισθητήρων	46
4.3 Οξείδια Μετάλλων ως Αισθητήρες Αερίων	49
4.3.1 Αρχή Λειτουργίας των Αισθητήρων Αερίων βασισμένων στη Μεταβολή της Αγωγιμότητας Ημιαγωγίμων Οξειδίων Μετάλλων.....	50
4.3.1.1 Απορρόφηση	52
4.3.1.2 Αποβολή απρροφημένων σωματιδίων	53

4.3.1.3 Μοντέλο μεταφοράς φορτίου	54
4.3.1.4 Πολυκρυσταλλικά οξείδια μετάλλων	55
4.3.1.5 Μεταβολή της αντίστασης παρουσία αναγωγικών αερίων	56
4.3.1.6 Επίδραση μικροδομών	58
4.3.1.7 Επίδραση καταλυτών	60
4.3.1.8 Επιλεκτικότητα στους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων.....	61
4.4 Οι Βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την ποιότητα ενός αισθητήρα ...	63
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	65
Κεφάλαιο 5^ο Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων	67
5.1 Εισαγωγή.....	67
5.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου	70
5.2.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός.....	70
5.2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	73
5.3 Οξείδιο του Νικελίου	78
5.3.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός.....	78
5.3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	79
5.4 Οξείδια του Χαλκού.....	82
5.4.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός.....	82
5.4.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	83
Κεφάλαιο 6^ο Χρήση Οξειδίων του Χαλκού ως Στοιχεία Αίσθησης Αερίων.....	89
6.1 Εισαγωγή.....	89
6.2 Πειραματική Διάταξη Μετρήσεων Απόκρισης Λεπτών Υμενίων σε Περιβάλλον Αερίων	89
6.3 Αίσθηση Μεθανίου (CH ₄)	91
6.3.1 Δείγματα πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο	92
6.3.1.1 Επαναληψιμότητα	99
6.3.2 Σύγκριση απόκρισης δειγμάτων οξειδίου του Χαλκού πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο και πάνω σε γυαλί	100
6.4 Αίσθηση Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO).....	102
6.5 Αίσθηση Υδρογόνου (H ₂)	108
Κεφάλαιο 7^ο Συμπεράσματα και Προοπτικές	113
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	115

...στην οικογένειά μου...

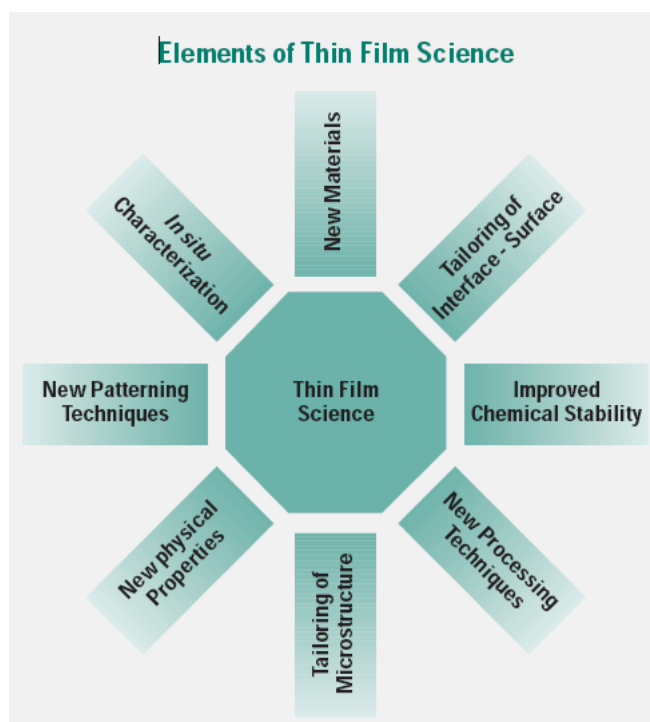
A. Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο

Λεπτά Υμένια

1.1 Εισαγωγή

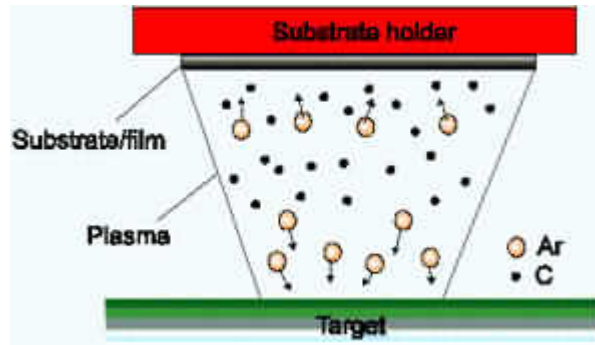
Τα τελευταία χρόνια η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει εξελιχθεί παγκοσμίως σε μια σημαντική ερευνητική περιοχή. Η σπουδαιότητα της επίστρωσης και της σύνθεσης νέων υλικών για τη βιομηχανία οδήγησε σε μια εκπληκτική ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Η εξέλιξη αυτή συμβαδίζει με την αλματώδη επιστημονική και τεχνολογική ανάπτυξη στην μικροηλεκτρονική, την οπτο-ηλεκτρονική και τη νανοτεχνολογία. [1]



Σχήμα 1.1 Παράγοντες Επιστήμης Λεπτών Υμενίων

Η εξέλιξη της επιστημονικής έρευνας έδειξε ότι η σύνθεση και ο έλεγχος των υλικών σε διαστάσεις νανομέτρων αναδεικνύει νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά των υλικών και των συστημάτων. Έτσι, η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες δίνει “τροφή” στην Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων.

Ως βάση της τεχνολογίας αυτής θεωρείται η διαδικασία και οι μηχανισμοί της εναπόθεσης των ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού [2].



Σχήμα 1.2 Εναπόθεση λεπτού υμενίου πάνω σε επίπεδο υπόστρωμα [2]

Ως **λεπτό υμένιο** ορίζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (**bulk**) υλικού, του οποίου η μία διάστασή είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. [3]

Τα λεπτά υμένια, με πάχη που κυμαίνονται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων της αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου στερεού υλικού ενώ η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials).

Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων, θα προσδώσει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση του αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών του και τη διάρκεια ζωής του.

Η **Τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων** έχει γίνει το μέσο και το κατάλληλο εργαλείο για τη παραγωγή προηγμένων υλικών και συστημάτων που παρουσιάζουν νέες, άγνωστες μέχρι σήμερα ιδιότητες και συμπεριφορές, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με τη σειρά τους, καθιστούν τα Λεπτά Υμένια ιδανικά για πλήθος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Αυτή η τεχνολογία ανάπτυξης και εναπόθεσης λεπτών υμενίων (film) διαφόρων υλικών σε μεταλλικές και μη επιφάνειες, είναι ταχύτατα αναπτυσσόμενη σε εμπορικό, βιομηχανικό και κυρίως ερευνητικό επίπεδο. Τέτοια υλικά απόθεσης είναι τα διάφορα μέταλλα, τα κράματα μετάλλων, τα οξειδία μετάλλων, διάφορα είδη πηκτών (gels) κ.α. Τα οξειδία μετάλλων παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον εξαιτίας μιας σειράς χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν όπως η μηχανική αντοχή, οι ημιαγώγιμες ή μονωτικές ιδιότητες, η υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, οι φωτοηλεκτροχημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες και η χαμηλή τοξικότητά τους. Με τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων τους, έχουν αποδειχθεί ελπιδοφόροι υποψήφιοι για μελλοντικές εφαρμογές ναοκλίμακας στην ηλεκτρονική, την οπτο-ηλεκτρονική και σε εφαρμογές αίσθησης.

1.2 Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων

Τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία καθημερινά αναπτύσσονται, χρησιμοποιούνται και εξελίσσονται διάφορες μέθοδοι για την ανάπτυξη δομών οξειδίων διαφόρων μετάλλων σε πλήθος υποστρωμάτων.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία διαδικασιών και τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι οποίες βασίζονται καθαρά σε φυσικές ή χημικές διαδικασίες. Οι πιο σημαντικές από αυτές βασίζονται σε χημικές τεχνικές υγρής φάσης, χημικές διεργασίες αέριας φάσης, διαδικασίες απόλυσης φλόγας και μεθόδους εξάτμισης.

Πρόσφατα, έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος νέων διαδικασιών οι οποίες χρησιμοποιούν συνδυασμό διαφορετικών μεθόδων. Αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει έναν πιο ακριβή έλεγχο των μικρο-δομών και των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων. [1]

Γενικά, οι διαδικασίες ανάπτυξης 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. [5]

Modes of Thin Film Growth

(1) Volmer-Weber: (island growth):



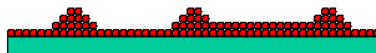
M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* 119, p. 277 (1926).

(2) Frank-Van der Merwe: (layer growth; ideal epitaxy):



F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 198, p. 205 (1949).

(3) Stranski-Krastanov: (layers + islands):



J. N. Stranski and L. Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien* 146, p. 797 (1938).

Σχήμα 1.3 Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Οι μέθοδοι ανάπτυξης των λεπτών υμενίων μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη σύνθεση του περιβάλλοντος της ανάπτυξης [6]:

α. Ανάπτυξη φάσης με εξάτμιση

Η ανάπτυξη με τη μέθοδο αυτή γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός φούρνου. Είναι ακριβώς η διαδικασία η οποία ελέγχει την αντίδραση μεταξύ της πηγής εξατμιζόμενου μετάλλου και αέριου οξυγόνου. Για να ελέγξουμε τη διάμετρο, το λόγο των διαστάσεων και την κρυσταλλικότητα έχουν αξιοποιηθεί διάφορες τεχνικές όπως CVD (θερμική χημική εναπόθεση με εξάτμιση), άμεση θερμική εξάτμιση, PLD (παλμική εναπόθεση με Laser), MOCVD (μέταλλο-οργανική χημική εναπόθεση με εξάτμιση), καθοδικός θρυμματισμός (sputtering), πυρόλυση, κλπ.

β. Ανάπτυξη υγρής φάσης

Είναι ευέλικτη διαδικασία σύνθεσης. Η διαδικασία αυτή απαιτεί θερμοκρασία περιβάλλοντος, πράγμα το οποίο μειώνει το κόστος.

γ. Ηλεκτρολυτικές Μέθοδοι

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μία ήπια διεργασία, που εφαρμόζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (υδατικά διαλύματα), εμφανίζοντας έτσι μειωμένο ενεργειακό κόστος. Στον χαρακτηρισμό της ως οικονομική τεχνική συντελεί και η δυνατότητα της, να παράγει υλικό με ελάχιστες ή μηδενικές απώλειες, ενώ οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό των αντιδραστηρίων επιτρέποντας έτσι τη χρήση μη υπερκαθαρών πρώτων υλών. Παράλληλα, η ηλεκτρολυτική απόθεση επιτρέπει την παραγωγή δειγμάτων μεγάλης επιφάνειας με την χρήση τεχνολογίας που εφαρμόζεται εύκολα σε βιομηχανική κλίμακα[52].

Για κάθε τεχνική εναπόθεσης, υπάρχει ένα πλήθος βασικών παραμέτρων οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι: (i) η

θερμοκρασία του υποστρώματος T_s , (ii) ο ρυθμός εναπόθεσης R , (iii) η πίεση στον θάλαμο P , και (iv) η πυκνότητα ενέργειας J . [4]

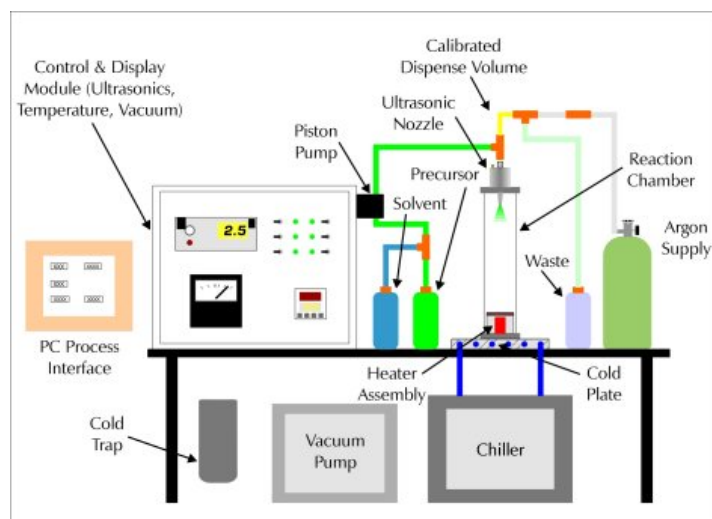
Οι μέθοδοι ανάπτυξης με εξάτμιση χωρίζονται με τη σειρά τους σε Χημική Εναπόθεση από Ατμό - Chemical Vapor Deposition (CVD) και Φυσική Εναπόθεση από Ατμό - Physical Vapor Deposition (PVD).

Τα λεπτά στρώματα μπορούν δηλαδή να εναποτεθούν είτε με φυσικές είτε με χημικές μεθόδους. Κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης δημιουργείται αρχικά ατμός του προς εναπόθεση υλικού, που στη συνέχεια μεταφέρεται και συμπυκνώνεται πάνω στο επιλεγμένο 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 φυσική μέθοδος Εναπόθεσης από Ατμό-PVD. Τέτοιες μέθοδοι είναι η εξάχνωση (evaporation) και ο καθοδικός θρυμματισμός (sputtering). Αντίθετα, αν κατά τη μεταφορά του ατμού ή την εναπόθεση του λεπτού στρώματος συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις τότε έχουμε Χημική Εναπόθεση από Ατμό-CVD.

1.2.1 Χημική Εναπόθεση από ατμό – Chemical Vapor deposition (CVD)

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). 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 CVD λειτουργούν συνήθως σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα φαινόμενα μεταφοράς καθορίζουν το ρυθμό ανάπτυξης.

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την CVD μπορεί να ενεργοποιηθούν με διάφορους τρόπους όπως: με θέρμανση του υποστρώματος (CVD), υπεριώδη ακτινοβολία ή laser (photo-CVD), δημιουργία πλάσματος (plasma-enhanced CVD), βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια κλπ. Εάν η διεργασία γίνεται σε χαμηλή πίεση (περίπου 0.001 atm) ή σε ατμοσφαιρική πίεση, ονομάζεται χαμηλής πίεσης (low pressure) CVD (LPCVD) ή ατμοσφαιρικής πίεσης (atmospheric pressure) CVD (APCVD) αντίστοιχα. [5]



Σχήμα 1.4 Διάταξη CVD [11]

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι [7] – [10]:

- το ομοιόμορφο πάχος των παραγόμενων υμενίων
- η δυνατότητα ελέγχου της στοιχειομετρίας ή και της κρυσταλλικής δομής των επιστρώσεων
- ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης
- η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλων επιφανειών με λεπτά υμένια
- η εξαιρετική πρόσφυση

Ωστόσο, η μέθοδος αυτή, όπως και όλες οι άλλες, έχει και κάποια αξιολογούμενα μειονεκτήματα:

- εμφάνιση σημαντικών μεταβολών τόσο στις διαστάσεις, όσο και στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των επιφανειών εναπόθεσης
- υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης
- μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των επιφανειών
- παρουσία τοξικών και εύφλεκτων αερίων

1.2.2 Φυσική Εναπόθεση από Ατμό – Physical Vapor deposition (PVD)

Χημικές αντιδράσεις δεν συμβαίνουν κατά την εναπόθεση με αυτή τη μέθοδο. Το πρόδρομο και το εναποτιθέμενο υλικό είναι συνήθως το ίδιο. Εξαιρεση αποτελούν κάποιες τεχνικές που εμπεριέχουν και αντίδραση (reactive PLD), στις οποίες εντός του αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα αντίδραση του πλάσματος με το δραστικό αέριο που το περιβάλλει. Η μέθοδος PVD διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

➤ Εξάχνωση στο κενό

Οι ατμοί που προέρχονται από ένα θερμαινόμενο στερεό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια ψυχρού υποστρώματος σε χαμηλή πίεση παρέχοντας ένα ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης. Το προς εξάχνωση

υλικό θερμαίνεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης, ηλεκτρικού τόξου, ή με έκθεση σε ακτινοβολία ή σε δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων.[12]

➤ **Sputtering (ιοντοβολή)**

Η μέθοδος αυτή απαιτεί χαμηλό-μέσο κενό. Χρησιμοποιείται πλάσμα (σωματίδια υψηλής ενέργειας) για την απομάκρυνση των ατόμων από την επιφάνεια του στόχου.

Από το πλάσμα αυτό δημιουργούνται υψηλής πυκνότητας ευκίνητα ιονισμένα σωματίδια. Χρησιμοποιείται ένα μαγνητικό πεδίο για τον περιορισμό του πλάσματος και ένα ηλεκτρικό πεδίο για την επιτάχυνση των σωματιδίων. Επίσης γίνεται χρήση ενός τυπικά αδρανούς αερίου για το σχηματισμό των προσπίπτοντων ιόντων. [13]

➤ **Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE)**

Είναι μια μέθοδος ανάπτυξης μονοκρυσταλλικών, επιταξιακών υμενίων σε υψηλό κενό (10-11 torr), απόλυτα ελεγχόμενη. Τα υμένια σχηματίζονται πάνω σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα, με αργή εξάχνωση των επιθυμητών συστατικών του υμενίου από κυψέλες τύπου Knudsen ύστερα από πρόσπτωση ηλεκτρονικής δέσμης που παράγεται εντός της διάταξης. Το υπόστρωμα διατηρείται σε μια θερμοκρασία κατάλληλη για χημική αντίδραση, επιταξία και εκ νέου εξάχνωση της περίσσειας των αντιδρώντων. Μεταξύ του υποστρώματος και των κυψελών εξάχνωσης παρεμβάλλονται διαφράγματα που ανοιγοκλείνουν ελεγχόμενα. [10], [13]

➤ **Εναπόθεση με παλμικό laser (PLD)**

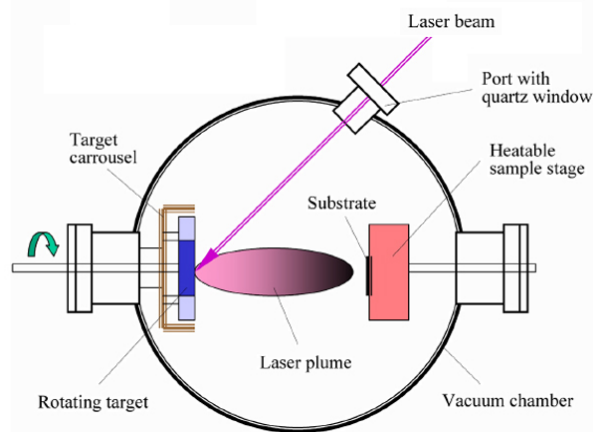
Στην παρούσα εργασία, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αναπτύχθηκαν με την μέθοδο PLD, για αυτόν το λόγο και θα αναφερθούμε εκτενώς σε αυτή τη μέθοδο.

1.2.2.1 Παλμική Εναπόθεση με Laser Pulsed Laser Deposition (PLD)

Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Smith και Turner το 1965 για την παρασκευή ημιαγωγών και λεπτών διηλεκτρικών υμενίων και επαληθεύτηκε από τη δουλειά του Dijkkamp και των συνεργατών του σε υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας το 1987. Η εργασία τους ανέδειξε αρκετά βασικά χαρακτηριστικά της PLD, όπως τη μεταφορά της στοιχειομετρίας μεταξύ στόχου και εναποτιθέμενου φιλμ, τον υψηλό ρυθμό εναπόθεσης περίπου 0.1nm ανά παλμό και την εμφάνιση σταγονιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μετά την εργασία του Dijkkamp και των συνεργατών του, η τεχνική αυτή

εναπόθεσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για όλων των ειδών τα οξείδια, νιτρίδια, ή καρβίδια, αλλά και για την παρασκευή μεταλλικών συστημάτων, ακόμη και πολυμερών. [14]

Η PLD είναι μία από τις πιο ευέλικτες μεθόδους.



Σχήμα 1.5 Σχηματικό διάγραμμα διάταξης PLD [15]

Η διάταξη για την εναπόθεση υμενίων με την μέθοδο PLD περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία:

1. Θάλαμος με δυνατότητα δημιουργίας υψηλού κενού
2. Ισχυρό παλμικό Laser
3. Φακός εστίασης της δέσμης του Laser
4. Παροχή οξυγόνου με σταθερή πίεση
5. Κινούμενος στόχος (ως προς τους άξονες xy) του προς εναπόθεση υλικού
6. Φούρνος θέρμανσης του υποστρώματος

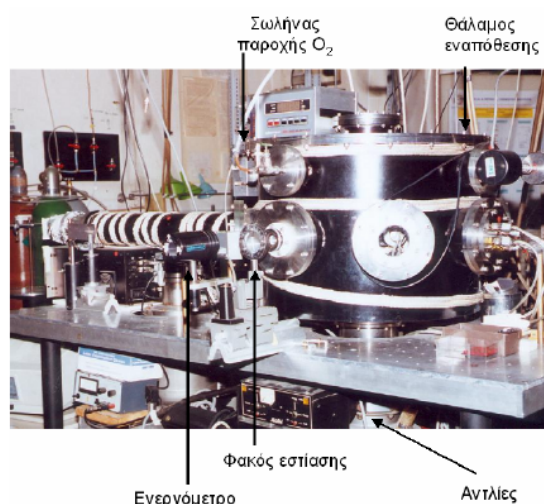
Με το ισχυρό παλμικό laser δημιουργείται πλάσμα από το υλικό του στόχου εντός του θαλάμου. Το πλάσμα αυτό εναποτίθεται διαδοχικά πάνω σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα.

Το υλικό λιώνει, εξατμίζεται και ιονίζεται γρήγορα από έναν στόχο της τάξεως των cm, μέσα σε ένα θάλαμο κενού εστιάζοντας ένα παλμικό laser υψηλής ισχύος πάνω στην επιφάνειά του.

Η εστιασμένη δέσμη παράγει ένα αρκετά μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο, τέτοιο ώστε κάποια από τα ηλεκτρόνια μέσα στο οπτικό βάθος απορρόφησης του υλικού μετακινούνται από τα άτομά τους με μη-γραμμικές διαδικασίες, συγκεκριμένα με πολυφωτονικό ιονισμό (MPI).

Το βάθος της οπτικής απορρόφησης των περισσότερων υλικών κυμαίνεται σε μια περιοχή των 10nm, γι'αυτό το λόγο ο επηρεαζόμενος όγκος είναι της τάξεως των 10^{-8}cm^3 για εστίαση laser 1mm^2 , το οποίο μπορεί να περικλείει ακόμη και 10^{15} ηλεκτρόνια σθένους. Είναι γνωστό ότι η απομάκρυνση του πλάσματος προκαλείται από αυτά τα δημιουργούμενα ηλεκτρόνια τυπικά μέσα σε 10ps για παλμούς laser

περιόδου μερικών ns. Καθώς το μπροστινό μέρος του παλμικού laser περιέχει μόνο $\sim 10^{14}$ UV-φωτόνια, μπορεί κάποιος να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο MPI είναι αρκετά μη-αποτελεσματικός. Ωστόσο, ο στόχος είναι εμπλουτισμένος με μικροσκοπικές επιφανειακές ρωγμές και κενά, τα οποία αυξάνουν το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο κατά n^4 , όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης στο αντίστοιχο μήκος κύματος του laser. Τα ηλεκτρόνια ταλαντεύονται μέσα στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser και συγκρούονται με γειτονικά άτομα ή ιόντα, με αυτό τον τρόπο μεταφέρεται μέρος της ενέργειάς τους στην επιφάνεια του στόχου. Αφού δημιουργηθεί μια ικανοποιητική πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων, αυτή η βασική διαδικασία ακολουθείται από επιβραδυνόμενη ακτινοβολία από τους απομείνοντες παλμούς laser, για διακυμάνσεις ισχύος πάνω από $\sim 10^8 \text{Wcm}^{-2}$. [4]



Σχήμα 1.6 Θάλαμος PLD στο ΕΙΕ

Η γρήγορη και υψηλή θέρμανση της επιφάνειας του στόχου από την έντονη δέσμη του laser (θερμοκρασίες τυπικά πάνω από 5000K σε μερικά ns, με σχετικό ρυθμό θέρμανσης γύρω στα 1012K/s) επιβεβαιώνει ότι όλα τα συστατικά του στόχου, άσχετα από τη μερική ενέργεια δέσμησης, εξατμίζονται την ίδια χρονική στιγμή. Όταν ο ρυθμός αποκόλλησης είναι ικανοποιητικά υψηλός, ένα Knudsen (όπως ονομάζεται) στρώμα αναπτύσσεται και η περαιτέρω θέρμανση αναπτύσσει ένα υψηλής θερμοκρασίας πλάσμα, το οποίο επεκτείνεται αδιαβατικά σε μια κατεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου. [14]

Με κάθε παλμό εναποτίθεται ένα μονο-μοριακό στρώμα (monolayer) οξειδίου, καθιστώντας έτσι εφικτό τον ακριβή έλεγχο του πάχους του.

Σε αυτή τη μέθοδο εναπόθεσης ο στόχος είναι τοποθετημένος σε μια κινητή ως προς τους άξονες xy βάση υπό γωνία 45° ως προς τη δέσμη του

laser. Η κινητή βάση ελέγχεται από υπολογιστή με κατάλληλο πρόγραμμα και εκτελεί έτσι 37 διαφόρων ειδών κινήσεις. Σκοπός της κινητής βάσης είναι να μην χτυπάει η δέσμη του laser το στόχο συνέχεια στο ίδιο σημείο γιατί θα δημιουργείται κρατήρας ο οποίος επιδρά αρνητικά στα χαρακτηριστικά του φιλμ λόγω της μείωσης του ρυθμού εναπόθεσης και της παραγωγής συσσωματωμάτων και σταγονιδίων. Σκοπός είναι να χτυπά κάθε φορά νέα περιοχή του στόχου. [16]

Κατά τη διαδικασία PLD, πολλές πειραματικές παράμετροι μπορεί να αλλαχθούν και να επηρεάσουν αρκετά τις ιδιότητες του υμενίου. Τέτοιες παράμετροι είναι η ένταση και το μήκος κύματος του laser, η διάρκεια του παλμού και ο βαθμός επανάληψης. Ακόμη, οι συνθήκες παρασκευής, συμπεριλαμβανομένης της απόστασης μεταξύ στόχου και υποστρώματος, τη θερμοκρασία υποστρώματος, το αέριο που υπάρχει εντός του θαλάμου καθώς και η μερική πίεση μπορεί επίσης να επηρεάσουν την ανάπτυξη και τις ιδιότητες του υμενίου. [14]

Όπως κάθε τεχνική εναπόθεσης, έτσι και η PLD έχει δυνατά σημεία και αδυναμίες οι οποίες καθορίζουν το αν θα χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση.

Πλεονεκτήματα της PLD

- i. Η δυνατότητα για στοιχειομετρική μεταφορά του υλικού από τον στόχο, στο υπόστρωμα. Αυτό μας επιτρέπει την εναπόθεση όλων των ειδών των υλικών, όπως οξειδίων, νιτριδίων υπεραγωγών, καρβιδίων, ημιαγωγών, μετάλλων ακόμη και πολυμερών. [16]
- ii. Οι σχετικά υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης μπορούν να ελέγξουν το πάχος του υμενίου απλώς κλείνοντας ή ανοίγοντας το laser. [16]
- iii. Η πηγή ενέργειας για τη μεταφορά του υλικού (π.χ. το laser) βρίσκεται έξω από το θάλαμο. Αυτό ελαχιστοποιεί τις ακαθαρσίες που προκαλούνται από τα “εντός του θαλάμου” εξαρτήματα ισχύος τα οποία εκπέμπουν διάφορα σωματίδια, ενώ κάνει επίσης πιο ευέλικτο το σύστημα, καθώς πολλά διαφορετικά υλικά μπορούν να εξατμιστούν χρησιμοποιώντας την ίδια συσκευή, και μια μεγάλη ποικιλία μηκών κύματος του laser είναι διαθέσιμη. Η απομόνωση του τοπικού θερμαντικού από το σημείο του laser σημαίνει ότι αρκετά υλικά διαφορετικών τύπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον ίδιο θάλαμο χρησιμοποιώντας είτε ένα περιστροφικό σύστημα ή ένα τμηματικό στόχο-ράβδο ώστε να παραχθούν ετεροδομές με μικρά ή καθόλου προβλήματα από την “μόλυνση” του υλικού στόχου. Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα για το ερευνητικό περιβάλλον, όπου το να έχεις διαφορετικούς θαλάμους

- για το κάθε υλικό, διασυνδεδεμένους με μηχανισμούς διασύνδεσης υπό κενό, δεν είναι πρακτικό. [16]
- iv. Παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης υμενίων από οποιοδήποτε υλικό, ανεξάρτητα από το σημείο τήξης του. Έτσι είναι δυνατή η χρήση μη πτητικών στόχων, καθώς επίσης και στόχων που αποτελούνται από πολλά συστατικά. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότεροι του ενός στόχοι, πράγμα που οδηγεί στην ανάπτυξη πολυκρυσταλλικών ή κρυσταλλικών υμενίων. [17]
 - v. Η PLD έχει το μεγαλύτερο εύρος πιέσεων από οποιαδήποτε άλλη τεχνική εναπόθεσης, από υψηλό κενό σε κάποιες χιλιάδες ατμόσφαιρες. [16]
 - vi. Ακόμη, δεν έχει κάποια προβλήματα που έχουν οι τεχνικές που βασίζονται σε ηλεκτρόνια ή ιόντα, όπως η εναπόθεση με sputtering. [16]
 - vii. Οι τεχνικές PLD είναι επίσης ευέλικτες λόγω του μικρού μεγέθους της δέσμης του εστιασμένου laser, συνεπώς, η επιφάνεια του στόχου μπορεί να είναι μικρότερη από 1cm^2 . Αυτό επιτρέπει την παρασκευή σύνθετων δειγμάτων εμπλουτισμένων με ισότοπα μέσα στο εναποτιθέμενο φιλμ. [14]
 - viii. Η χρήση ενός περιστροφικού εξαρτήματος καθιστά ικανή την εναπόθεση πολυστρωματικών υμενίων χωρίς την απαίτηση να διακοπεί το κενό κατά την αλλαγή μεταξύ των υλικών. [14]

Μειονεκτήματα της PLD

- i. Το πρώτο είναι η απομάκρυνση μικροσκοπικών σωματιδίων από τον στόχο τα οποία μπορεί να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο υμένιο. [16]
- ii. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι το δημιουργούμενο πλάσμα είναι πολύ στενό, περιορίζοντας έτσι την περιοχή όπου μπορεί να γίνει ομογενής εναπόθεση. [16], [17]
- iii. Το υψηλό κόστος της απαιτούμενης οργανολογίας αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου. [16]

Αν και τα δύο πρώτα προβλήματα έχουν αντιμετωπιστεί χρησιμοποιώντας ένα πλήθος από προσεγγίσεις, παρ'όλα αυτά ο μέσος ρυθμός εναπόθεσης με PLD σε μεγάλες περιοχές είναι πραγματικά μικρός.

1.3 Εφαρμογές Λεπτών Υμενίων

Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα Λεπτά Υμένια είναι οι εξής [2] :

- α. *Μικροηλεκτρονική*,
- β. *Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές*,
- γ. *Τηλεπικοινωνίες*,
- δ. *Αισθητήρες* (sensors),
- ε. *Βιοϋλικά* (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις),
- στ. *Οπτοηλεκτρονική, Οπτική* (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ),
- ζ. *Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών* (surface engineering-materials protection),
- η. *Χημικώς ενεργά υλικά* (καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.),
- ι. *Συσκευασία τροφίμων* (food packaging),
- ια. *Κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων* (επίπεδες οθόνες απεικόνισης, φωτοβολταϊκά στοιχεία),
- ιβ. *Glass buildings*,
- ιγ. *Διακοσμητική*, κ.α.

1.4 Μελλοντικές προκλήσεις για την εναπόθεση λεπτών υμενίων

Η σύνθεση νέων λεπτών υμενίων και δομών έχει κυρίως δύο στόχους [4] :

1. την πολυπλοκότητα των εναποτιθέμενων υλικών και
2. την μείωση των τυπικών διαστάσεών τους.

Ως γενικός κανόνας, κάθε δομή η οποία έχει μία ή περισσότερες διαστάσεις μικρότερες των 100nm χαρακτηρίζεται ως νανο-υλικό.

Κεφάλαιο 2^ο

Ηλεκτρικός και μορφολογικός Χαρακτηρισμός των Λεπτών Υμενίων

2.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Επιφανειακή αντίσταση λεπτού υμενίου:

Ορίζεται ως η έμφυτη επιφανειακή αντίσταση του υλικού σε πολλαπλάσια ροή ρεύματος. Η επιφανειακή αντίσταση δεν εξαρτάται από τις φυσικές διαστάσεις του υλικού. [18] Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm για τη θεωρία των κυκλωμάτων, η αντίσταση ενός υλικού είναι η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού διαιρεμένη με το ρεύμα που ρέει στο υλικό δια μέσου δύο ηλεκτροδίων.

$$R = V/I \quad (2.1)$$

Όπου R: αντίσταση (Ω)
V: τάση (V)
I: ρεύμα (A)

Αυτή η ηλεκτρική αντίσταση είναι ανάλογη του μήκους του δείγματος και της ειδικής αντίστασής του και αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας του δείγματος.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2.2)$$

Όπου ρ : ειδική αντίσταση
l: μήκος
A: επιφάνεια

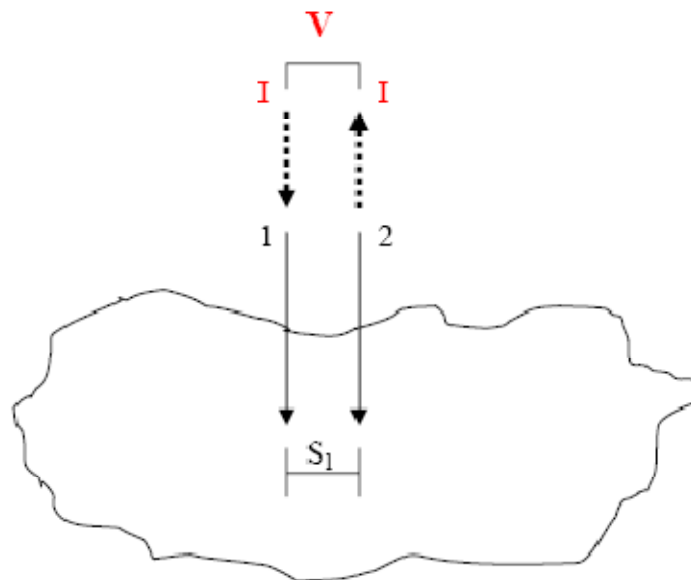
2.1.1 Μέθοδος δύο- και τεσσάρων-σημείων

Μία από τις πιο κοινές μεθόδους μέτρησης της επιφανειακής ειδικής αντίστασης ενός υλικού είναι χρησιμοποιώντας είτε τη μέθοδο των δύο ή των τεσσάρων σημείων. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί probes γραμμικά ευθυγραμμισμένα ή ένα τετράγωνο υπόδειγμα που εφάπτεται στο προς μέτρηση δείγμα. Η μέτρηση της επιφανειακής ειδικής αντίστασης με 4 σημεία χρονολογείται από το 1916 όταν ο Wenner πραγματεύτηκε τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης της γης. Και οι δύο μέθοδοι (των 2 και 4 ηλεκτροδίων μέτρησης) είναι οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι μέτρησης της ειδικής αντίστασης λόγω της ικανότητας να ελαχιστοποιούν τις παρασιτικές επιδράσεις της αντίστασης επαφής, R_c . Για να

διευκρινίσουμε γιατί χρησιμοποιούνται γενικά τις τέσσερις ακίδες (probes), η μέθοδος των δύο ακίδων θεωρείται κατάλληλη για σκοπούς σύγκρισης.

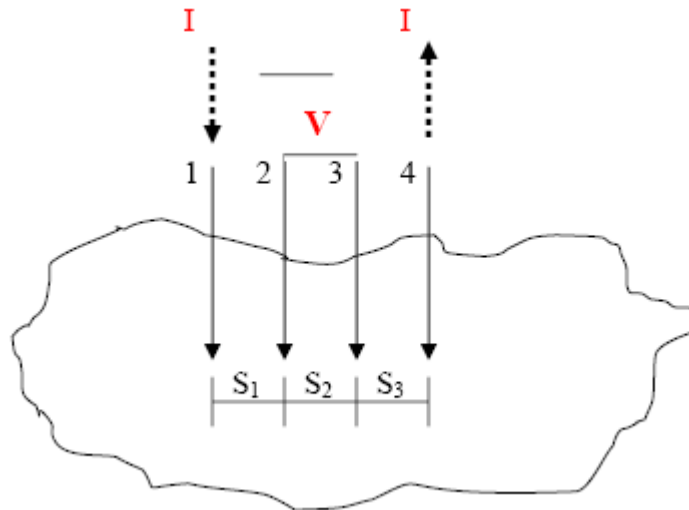
Στη μέθοδο των δύο σημείων, δύο ακίδες τάσης βρίσκονται σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους και μετακινούνται μαζί στην επιφάνεια του υλικού. Ρεύμα διοχετεύεται διαμέσω της μίας επαφής και εξέρχεται από την άλλη. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο επαφές μετρείται είτε με ποτενσιόμετρο ή με βολτόμετρο. Συνδυάζοντας τις μετρήσεις της τάσης και του ρεύματος στις δύο επαφές, είναι δυνατό να υπολογίσουμε την ειδική αντίσταση της επιφάνειας του υλικού, χρησιμοποιώντας των επόμενο τύπο:

$$R_{\text{total}} = \text{Voltage}(V)/\text{Current}(I) = 2R_c + 2R_{\text{sp}} + R_s . \quad (2.3)$$



2.1 Μέθοδος 2-σημείων[18]

Όπου η μεταβλητή R_c είναι η παρασιτική αντίσταση επαφής μεταξύ της επιφάνειας του υλικού και του probe που εφάπτεται στην επιφάνεια. R_{sp} είναι η αντίσταση εξάπλωσης, ή αλλιώς η παρασιτική αντίσταση που δημιουργείται από ρεύμα που ρέει στην επιφάνεια του δείγματος και τέλος, R_s είναι η επιφανειακή αντίσταση του συγκεκριμένου υλικού. Αν και η μέθοδος των δύο σημείων είναι ικανή να υπολογίσει την επιφανειακή ειδική αντίσταση, η μέθοδος των τεσσάρων σημείων είναι ανώτερη εξαιτίας της χρήσης των δύο επιπλέον επαφών. Σε αντίθεση με την μέθοδο δύο-σημείων, η μέθοδος των τεσσάρων επαφών χρησιμοποιεί δύο επιπλέον probes για να μετρήσει την τάση στην επιφάνεια του υλικού. Αυτές οι δύο επαφές δεν μεταφέρουν ρεύμα, γι' αυτό το λόγο εξαλείφονται οι παρασιτικές αντιστάσεις R_c και R_{sp} που υπεισέρχονται στη μέτρηση με τη μέθοδο των δύο επαφών.



Σχήμα 2.2 Μέθοδος 4-σημείων[18]

Στην τεχνική των τεσσάρων σημείων, η τάση V που γειτονεύει με την επαφή που φέρει ρεύμα μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$V = \rho I / 2\pi r \quad (2.4)$$

Όπου ρ είναι η επιφανειακή ειδική αντίσταση ενός ημι-άπειρου υλικού, I το ρεύμα στην επαφή και r η απόσταση μεταξύ των επαφών που φέρουν ρεύμα και εκείνων που μετρούν την τάση.

Η τάση στην επαφή 2 του παραπάνω σχήματος είναι:

$$V_2 = \rho I / 2\pi \left\{ (1/S_1) - (1/(S_2+S_3)) \right\}. \quad (2.5)$$

Η τάση στην επαφή 3 είναι:

$$V_3 = \rho I / 2\pi \left\{ (1/(S_1+S_2)) - (1/S_3) \right\}. \quad (2.6)$$

Για να πάρουμε τη συνολική διαφορά δυναμικού υπολογίζουμε τη διαφορά $V_2 - V_3$:

$$V = \rho I / 2\pi \left\{ (1/S_1) + (1/S_3) - (1/(S_2+S_3)) - (1/(S_1+S_2)) \right\}. \quad (2.7)$$

Επανακαθορίζοντας την ειδική αντίσταση:

$$\rho = 2\pi V / I / \left\{ (1/S_1) + (1/S_3) - (1/(S_2+S_3)) - (1/(S_1+S_2)) \right\}. \quad (2.8)$$

Ωστόσο, αν όλες οι επαφές έχουν ίδιο μέγεθος s , τότε η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$\rho = 2\pi s(V/I). \quad (2.9)$$

Οι περισσότερες μετρήσεις ειδικής αντίστασης γίνονται πάνω σε λεπτά δίσκια ημιαγωγών ή σε λεπτά υμένα πάνω σε μια μικρή επιφάνεια υποστρώματος.

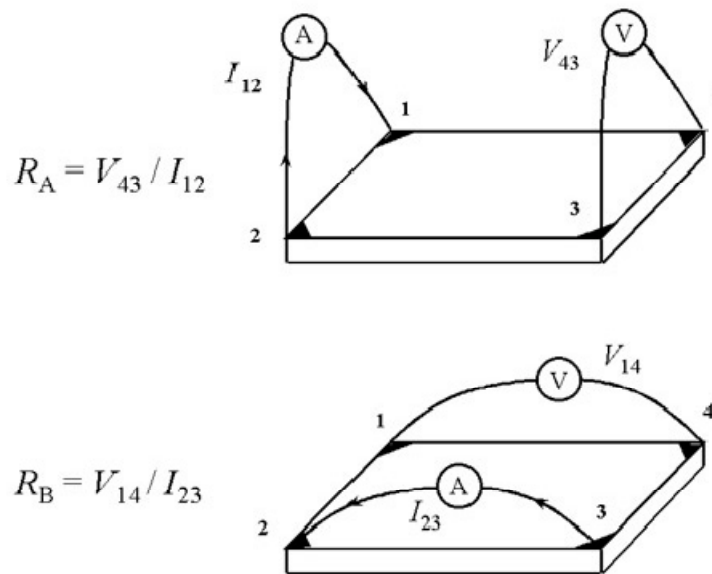
Από τη στιγμή που οι μετρήσεις έγιναν σε πεπερασμένες επιφάνειες, παράγοντες διόρθωσης πρέπει να χρησιμοποιηθούν βασισμένοι στη γεωμετρία του δείγματος. Ο παράγοντας διόρθωσης εξαρτάται από το πάχος του δείγματος, επιδράσεις των άκρων, επιδράσεις του πάχους και τη θέση της επαφής στο δείγμα.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει πάνω στον παράγοντα διόρθωσης, με τις απαραίτητες γενικές προσαρμογές. Για την ακρίβεια της μεθόδου των

τεσσάρων επαφών πρέπει να ληφθούν υπόψη η θέση και οι διαστάσεις των επαφών και η επίδραση της θερμοκρασίας. Μικρές αλλαγές στην διάταξη των επαφών μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες μεταβολές στην τιμή της ειδικής αντίστασης στην επιφάνεια του δείγματος. Η ποιότητα του συστήματος θεωρείται υψηλή αν οι τιμές της ειδικής αντίστασης είναι συνεπείς και επαναλήψιμες. Όταν γίνονται μετρήσεις σε δείγματα με χαμηλή ειδική αντίσταση, απαιτούνται υψηλά ρεύματα για να έχουμε αξιοσημείωτες τιμές τάσης. [18]

2.1.2 Μέθοδος Van der Pauw

Η τεχνική αυτή, λόγω της ευκολίας της, χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθορισμό της ειδικής αντίστασης όμοιων δειγμάτων[18]. Όπως, αρχικά, σχεδιάστηκε από τον Van der Pauw, χρησιμοποιείται αυθαίρετα το εξής σχήμα, ένα λεπτό δείγμα με τέσσερις πολύ μικρές ωμικές επαφές τοποθετημένες στην περιφέρειά του, προτιμότερο στις γωνίες. Ένα σχηματικό διάγραμμα ορθογώνιου σχηματισμού της μεθόδου Van der Pauw φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 2.3 Σχηματικό διάγραμμα ορθογώνιου σχηματισμού μεθόδου Van der Pauw[5]

Ο αντικειμενικός σκοπός της μέτρησης της ειδικής αντίστασης είναι ο καθορισμός της αντίστασης φύλλου R_s . Ο Van der Pauw απέδειξε ότι υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές αντιστάσεις R_A και R_B , συνδεδεμένες με τους ακροδέκτες που φαίνονται στο παραπάνω σχήμα. R_A και R_B συνδέονται με την αντίσταση φύλλου μέσω της εξίσωσης:

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1 \quad (2.10)$$

Η οποία μπορεί να λυθεί ως προς R_S .

Το μέγεθος της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

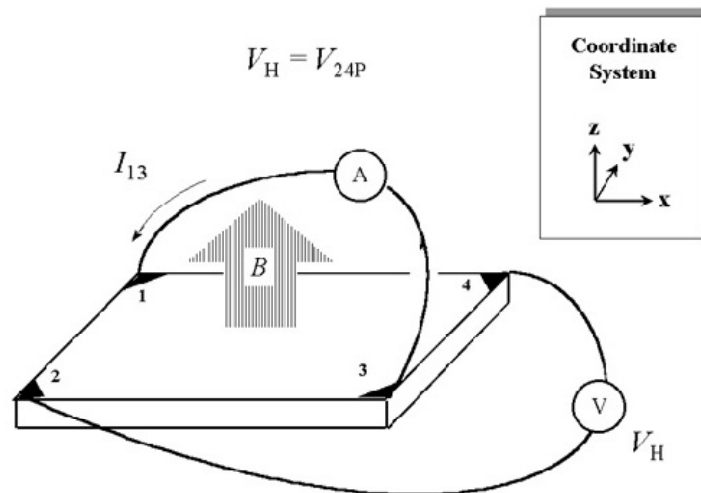
$$\rho = R_S d. \quad (2.11)$$

Για να πάρουμε τις δύο χαρακτηριστικές αντιστάσεις, η μία προκύπτει αν εφαρμόσουμε ένα dc ρεύμα να ρέει από την επαφή 1 προς την επαφή 2 και μετρήσουμε την διαφορά τάσης V_{43} από την επαφή 4 στην 3, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Για την άλλη αντίσταση, εφαρμόζουμε ένα dc ρεύμα να ρέει από την επαφή 2 προς την επαφή 3 και μετράμε την διαφορά τάσης V_{14} από την επαφή 1 στην 4. Οι R_A και R_B υπολογίζονται από τις επόμενες σχέσεις:

$$R_A = V_{43}/I_{12} \text{ και } R_B = V_{14}/I_{23}. \quad (2.12)$$

Ο αντικειμενικός σκοπός της μέτρησης Hall με την τεχνική Van der Pauw είναι ο καθορισμός της επιφανειακής πυκνότητας φορέων n_s μετρώντας την τάση Hall V_H . Η μέτρηση της τάσης Hall αποτελείται από μια σειρά μετρήσεων τάσης με σταθερό ρεύμα I και ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο B εφαρμοζόμενο κάθετα στο δείγμα.

Παρακάτω παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα για τη μέτρηση της τάσης Hall:



Σήμα 2.4 Σχηματικό διάγραμμα για τη μέτρηση Hall[5]

Το 1879 ο Edwin Hall ανακάλυψε ότι όταν θέσουμε σε μαγνητικό πεδίο ένα αγώγιμο έλασμα που διαρρέεται από ρεύμα, τότε αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού σε διεύθυνση που είναι κάθετη στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως φαινόμενο Hall, το προξενεί η μονομερής απόκλιση των φορέων φορτίου, λόγω της αλληλεπίδρασης με το μαγνητικό πεδίο. Η σωστή ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων δίνει πληροφορίες για το πρόσημο του

φορτίου των φορέων και για την πυκνότητα τους. Το φαινόμενο Hall χρησιμοποιείται επίσης για τη μέτρηση μαγνητικών πεδίων.

Για να μετρήσουμε την τάση Hall V_H , ένα ρεύμα εφαρμόζεται στο ζευγάρι των αντικρινών ακροδεκτών 1 και 3 και η τάση $V_H (=V_{24})$ μετριέται μεταξύ των άλλων δύο ακροδεκτών 2 και 4.

Η επιφανειακή πυκνότητα των φορέων μπορεί, τώρα, να υπολογιστεί με τη σχέση[50]:

$$n_s = IB/q|V_H| \quad (2.13) \quad \text{με γνωστές τις τιμές των } I, B, \text{ και } q.$$

Ο συντελεστής Hall ορίζεται από την σχέση:

$$R_H = \pm \frac{r}{n \cdot q_e} \quad (2.14)$$

όπου η r είναι παράμετρος σκέδασης και μπορεί να θεωρηθεί $r = 1$ για ασθενή μαγνητικά πεδία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Και από τις δύο προηγούμενες σχέσεις προκύπτει:

$$V_H = \frac{R_H I_x B_y}{d} \quad (2.15)$$

Από το πρόσημο της μετρούμενης τάσης Hall είναι δυνατός ο προσδιορισμός του τύπου του ημιαγωγού. Όταν ισχύει $V_H < 0$ ο ημιαγωγός είναι τύπου n , ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι τύπου p .

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού δίνεται από την σχέση:

$$\sigma = n\mu q = \frac{1}{\rho} \quad (2.16)$$

Από την τελευταία σχέση προσδιορίζεται η ευκινησία των φορέων:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.17)$$

Η παράμετρος μ_H καλείται ευαισθησία Hall σε αντιδιαστολή με την ευκινησία αγωγιμότητας μ . Μεταξύ τους υπάρχει η σχέση $\mu_H = r \cdot \mu$ (2.18).

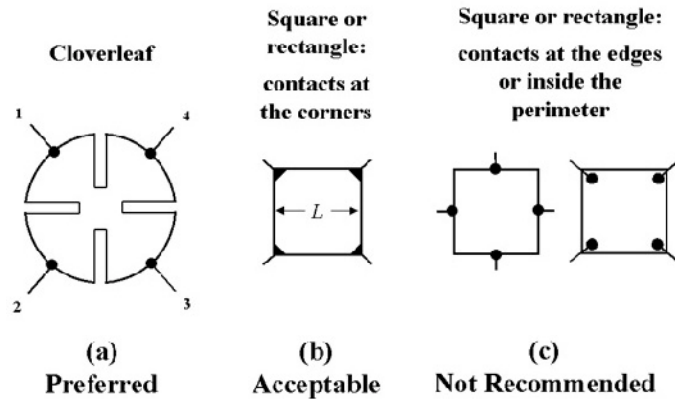
Η συγκέντρωση φορέων δίνεται από τη σχέση:

$$n = \frac{1}{\mu \cdot \rho \cdot q} \quad (\text{m}^{-3}) \quad (2.19)$$

Υπάρχουν κάποιοι πρακτικοί παράγοντες που πρέπει να σκεφτούμε όταν εκτελούμε μετρήσεις Hall και ειδικής αντίστασης. Κυριότεροι είναι οι εξής: (α)η ποιότητα και το μέγεθος της ωμικής επαφής, (β)ομοιομορφία και ακριβής προσδιορισμός του πάχους του δείγματος, (γ)θερμομαγνητική και (δ)φωτοπαραγωγικές και φωτοβολταϊκές επιρροές οι οποίες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν κάνοντας τις μετρήσεις σε σκοτεινό περιβάλλον. Επίσης, οι πλευρικές διαστάσεις του δείγματος πρέπει να είναι μεγάλες σε σχέση με το μέγεθος των επαφών και το πάχος του δείγματος. Τέλος, πρέπει να μετρώνται με ακρίβεια η θερμοκρασία του δείγματος, η ένταση του μαγνητικού πεδίου, το ηλεκτρικό ρεύμα και η τάση[18].

2.1.3 Γεωμετρία του Δείγματος

Είναι προτιμότερο να κατασκευάζουμε τα δείγματα από λεπτό έλασμα ημιαγώγιμου υλικού και να υιοθετείται μία κατάλληλη γεωμετρία, όπως αυτές που απεικονίζονται στο επόμενο σχήμα[18].



Σχήμα 2.5 Γεωμετρία επαφών δείγματος [18]

Η μέση διάμετρος (D) των επαφών και το πάχος του δείγματος (d) πρέπει να είναι κατά πολύ μικρότερες από την απόσταση μεταξύ των επαφών (L).

Ο ακόλουθος εξοπλισμός είναι απαραίτητος:

- i. Μόνιμος μαγνήτης ή ηλεκτρομαγνήτης
- ii. Σταθερή πηγή ρεύματος με εύρος ρεύματος $10\mu\text{A}$ - 100mA
- iii. Βολτόμετρο με υψηλή αντίσταση εισόδου με εύρος $1\mu\text{V}$ - 1V

Διαφοροποιήσεις μεθόδου Van der Pauw:

α. Μετρήσεις εξαρτώμενες από την θερμοκρασία.

Αυτή η μέθοδος μπορεί να δώσει την κινητικότητα των ηλεκτρονίων όπου οι μιάψεις έχουν ανομοιόμορφη κατανομή ανάλογα με τη θερμοκρασία.

β. Διαφορικές μετρήσεις Van der Pauw.

Χρησιμοποιείται για να καθοριστεί η κινητικότητα των ηλεκτρονίων όπου οι προσμίξεις έχουν ανομοιόμορφη κατανομή ανάλογα με το βάθος από την επιφάνεια.

γ. Τροποποιημένη μέθοδος Van der Pauw για μικροπεριοχές.

Η μέθοδος αυτή σχεδιάστηκε για να μετρά μικροπεριοχές διασταυρωμένου σχήματος.

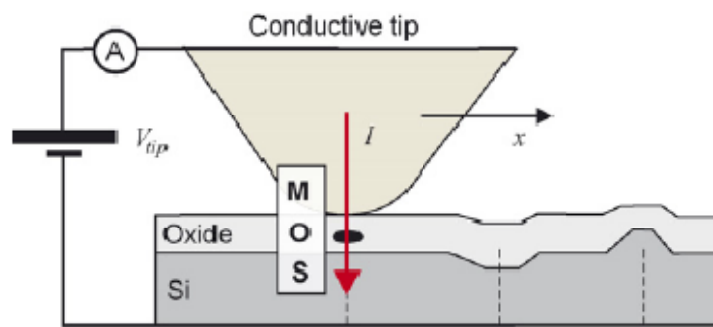
2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Η μέτρηση του πάχους ενός άκρως λεπτού υμενίου σε κλίμακα κάτω από 50 nm αποτελεί μία πρόκληση για την οποία δεν υπάρχει καμία καλά διατυπωμένη πειραματική διαδικασία. Έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι όπως XRD (περίθλαση ακτινών X), ελλειψομετρία, επιφανειακός συντονισμός πλάσματος, συμβολομετρία λευκού φωτός, μετρήσεις χωρητικότητας και μηχανική προφίλομετρία μέχρι τώρα, αλλά είτε χάνουν σταδιακά την μικροσκοπική ευαισθησία και/ή απαιτούν την μέτρηση άλλων φυσικών ποσοτήτων.

Για παράδειγμα, οπτικές τεχνικές όπως η ελλειψομετρία και ο επιφανειακός συντονισμός πλάσματος έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι μη-καταστρεπτικές αλλά μετρούν το οπτικό πάχος (ή οπτικό μήκος μονοπατιού) το οποίο είναι ίσο με το μετρικό πάχος πολλαπλασιασμένο με τον δείκτη διάθλασης. Η χρήση συμβολομετρίας λευκού φωτός για πολυμερή φιλμ έχει μια ανεπαρκή ανάλυση. Οι μετρήσεις χωρητικότητας ενός μετάλλου/μονωτή/μεταλλικής δομής ως μια συνάρτηση των μονοστρωμάτων αποδίδει το διηλεκτρικό πάχος.

Συνδυασμός τεχνικών έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί, όπου το πάχος του πολυστρωματικού υμενίου λαμβάνεται από την φασματοσκοπική ελλειψομετρία (SE) στην ανακλώμενη και μεταφερόμενη κατάσταση και την μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) για τις μετρήσεις τραχύτητας. Μια τέτοια διαδικασία είναι περιορισμένη σε διαφανή υμένια και απαιτεί ένα οπτικό θεωρητικό μοντέλο για το πάχος ώστε να υπολογιστεί από τα πειραματικά δεδομένα.

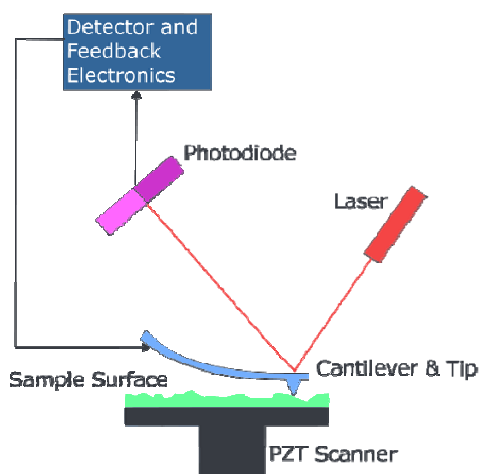
Η κάθετα προσπίπτουσα μέτρηση της φασματικής ακτινοβολίας (SR) σε συνδυασμό με της μετρήσεις AFM της τραχύτητας χρησιμοποιήθηκαν για να καθορίσουν το πάχος του φιλμ και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις της μικροσκοπίας με μεταφορά ηλεκτρονίων (TEM). Τα δεδομένα της SR μπορούν να αποδώσουν με μεγάλη ακρίβεια την επιφανειακή τραχύτητα και το συνολικό πάχος του υμενίου. Οι μετρήσεις TEM απαιτούν προεργασία των δειγμάτων και έχουν και δυσκολία καθορισμού των ορίων του φιλμ. Μέσα από τον ακρίβεια του ορίου που υπαγορεύεται από τις αναφερθείσες ασάφειες, οι μετρήσεις SE και TEM βρίσκονται γενικά σε συμφωνία. Υπάρχει επίσης μια καλή σχέση μεταξύ των αποτελεσμάτων SE για την τραχύτητα και της rms τιμής για όλα τα σκαναρισμένα τμήματα με AFM. Το μειονέκτημα της χρήσης των τιμών τραχύτητας του AFM έγκειται στην εξάρτηση της μορφής της ακμής και στο μέγεθος της περιοχής που σκανάρεται. Σημαντικές αποκλίσεις παρατηρούνται και μεταξύ των τιμών πάχους με τη μέθοδο της ελλειψομετρίας και TEM. Συνήθως τα δεδομένα με τη μέθοδο TEM θεωρείται ότι δίνουν τις πιο αξιόπιστες τιμές.



Σχήμα 2.6 Κύκλωμα ακίδας του AFM με το προς μέτρηση δείγμα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος AFM για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό και τον υπολογισμό της τραχύτητας των υμενίων.

Το μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) είναι ένα μικροσκόπιο σάρωσης υψηλής ανάλυσης με περιγραφόμενη ανάλυση κλασμάτων νανομέτρου, δηλαδή 1000 φορές καλύτερη από το όριο της οπτικής περίθλασης. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM), ο πρόδρομος του AFM, αναπτύχθηκε από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Για αυτήν την εφεύρεση κέρδισαν το Nobel Φυσικής το 1986. Οι Binnig, Quate και Gerber εφηύραν τον AFM το 1986. Το AFM είναι ένα από τα γνωστότερα εργαλεία μέτρησης, απεικόνισης και διαχείρισης υψομετρικών διαφορών σε νανοκλίμακα [19]. Οι πληροφορίες συλλέγονται με ένα μηχανικό probe το οποίο “νιώθει” την επιφάνεια.



Σχήμα 2.7 Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας του AFM [20]

Κατά τη λειτουργία ενός AFM μικροσκοπίου μετρούνται διαφορές στις δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας. Οι δυνάμεις αυτές εμφανίζονται ανεξαρτήτως από το αν η μελετώμενη

επιφάνεια είναι αγωγήμη ή μη. Η ακίδα βρίσκεται στο άκρο ενός ελάσματος. Όπως γνωρίζουμε από το νόμο του Hooke η σχέση μεταξύ δύναμης F και παραμόρφωσης Δx ενός ελατηρίου δίνεται από τη σχέση:

$$F = - K \Delta x \quad (2.20)$$

Η κίνηση του ελάσματος παρακολουθείται καθώς μια δέσμη laser ανακλάται από την πίσω επιφάνεια του και ανιχνεύεται από μία φωτοδίοδο. Για διαφορετικές θέσεις του ελάσματος το φως προσπίπτει και σε διαφορετικές περιοχές στη φωτοδίοδο. Η δίοδος αυτή είναι σε θέση να ανιχνεύσει τις χωρικές μεταβολές της έντασης του προσπίπτοντος φωτός (position - sensitive detector, PSD). Ο ανιχνευτής αποτελείται από δύο μέρη, το "πάνω" (top) και το "κάτω" (bottom). Καθώς το φως προσπίπτει σε αυτόν, η διαφορά τάσης μεταξύ των δύο αυτών περιοχών αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης του ελάσματος.

Ένα AFM έχει διάφορους τρόπους λειτουργίας. Καταρχήν, με τη χρήση του μηχανισμού ανάδρασης μπορούμε να διατηρήσουμε τη δύναμη σταθερή σε μία τιμή καθώς η παραμόρφωση του ελάσματος διατηρείται επίσης σταθερή λόγω της προηγούμενης σχέσης. Ο μηχανισμός ανάδρασης εξυπηρετεί στο να διατηρεί την τάση που δίνεται από τη φωτοδίοδο σταθερή με το να μετακινεί το έλασμα κατά τον κατακόρυφο άξονα με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου. Κατά αυτόν τον τρόπο, καθώς η ακίδα μετακινείται στο παράλληλο της επιφάνειας επίπεδο, αυτή ακολουθεί την τοπογραφία της επιφάνειας. Ο τρόπος λειτουργίας αυτός ονομάζεται λειτουργία σταθερής ανάκλασης (constant cantilever deflection mode) ή αλλιώς λειτουργία σταθερής δύναμης (constant force mode). Ένας άλλος τρόπος λειτουργίας είναι να διατηρείται σταθερή η απόσταση της ακίδας από την επιφάνεια ενώ μετρώνται οι αλλαγές στη δύναμη (ισοδύναμα, αλλαγές στην παραμόρφωση του ελάσματος) και ονομάζεται λειτουργία σταθερού ύψους (constant height mode).

Ένας τρίτος τρόπος είναι να τεθεί η ακίδα σε ταλάντωση καθώς αυτή σαρώνει την επιφάνεια. Κατά την κίνηση αυτή είναι πιθανό το πλάτος και η φάση της ταλάντωσης αυτής να μεταβληθεί. Προκειμένου, για παράδειγμα, να παρατηρήσουμε τη χημική σύσταση σε ένα δείγμα, μπορούμε να διατηρήσουμε σταθερό το πλάτος με τη βοήθεια του μηχανισμού ανάδρασης, ενώ οι μεταβολές στη φάση θα μας δίνουν πληροφορίες για τα χημικά είδη τα οποία αποτελούν την επιφάνεια. Εξάλλου, η χημική σύσταση μπορεί να μελετηθεί και παρακολουθώντας την κίνηση της ακίδας καθώς αυτή βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια (contact mode). Τότε το έλασμα παραμορφώνεται ανάλογα με τη δύναμη τριβής η οποία αναπτύσσεται και είναι διαφορετική για κάθε χημικό είδος. Για αυτή τη λειτουργία, ωστόσο, απαιτείται η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Στην AFM μικροσκοπία, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην κατασκευή του ελάσματος αφού θα πρέπει να επιτρέπει

ικανοποιητική παραμόρφωση για πάρα πολύ μικρές τιμές της ατομικής δύναμης (της τάξης των nN) κι επομένως η σταθερά ελατηρίου θα πρέπει να είναι όσο μικρότερη γίνεται. Ταυτόχρονα όμως θα πρέπει η συχνότητα συντονισμού ω_0 να είναι αρκετά υψηλή προς αποφυγή κραδασμών. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές απαιτήσεις και λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2.21)$$

βλέπουμε ότι αυτές ικανοποιούνται για πολύ μικρή μάζα, κι επομένως πολύ μικρές γεωμετρικές διαστάσεις. [21]

Κεφάλαιο 3^ο

Οξειδία των μετάλλων Zn, Ni και Cu

3.1 Εισαγωγή

Στην τεχνολογία αισθητήρων αερίων μελετώνται κυρίως οξειδία μετάλλων n-τύπου. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει αρχίσει να στρέφεται προς ημιαγώγιμα υλικά p-τύπου. Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO), το οξείδιο του Νικελίου (NiO) και το οξείδιο του Χαλκού (Cu_xO). Τα δύο τελευταία είναι p-τύπου οξειδία στην ενδογενή τους μορφή. Το ZnO είναι n-τύπου αλλά χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για να γίνει τύπου p. Η προσπάθεια αυτή γίνεται κυρίως με τη βοήθεια προσμίξεων, ωστόσο εδώ θα αναφερθούν μελέτες που δείχνουν πως επιδρά το διαφορετικό υπόστρωμα, η πίεση του οξυγόνου και η θερμοκρασία υποστρώματος κατά την εναπόθεση με τη μέθοδο PLD (απουσία προσμίξεων) στη μετατροπή αυτή της αγωγιμότητας [47].

3.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου

Μια σημαντική κατηγορία οξειδίων είναι αυτή 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 ομοιοπολικότητα των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου (όπως συμβαίνει στην περίπτωση του SiO_2).

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου έχει μελετηθεί έντονα λόγω των ευμετάβλητων φυσικών ιδιοτήτων του και του ελπιδοφόρου ενδεχόμενου τόσο για ηλεκτρονικές όσο για οπτοηλεκτρονικές και πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές. Είναι μία μη οργανική ένωση με μοριακό τύπο ZnO. Συχνά βρίσκεται στη μορφή λευκής πούδρας, σχεδόν αδιάλυτης στο νερό. Χρησιμοποιείται ευρέως ως προσθετικό σε πλήθος υλικών και προϊόντων όπως τα πλαστικά, τα κεραμικά, το γυαλί κόλλες, λιπαντικών, σεγανοτικά, μπαταρίες, και άλλα. Το ZnO εμφανίζεται στη φύση ως ορυκτό οξείδιο του ψευδαργύρου, ωστόσο, το ZnO που χρησιμοποιείται είναι κυρίως συνθετικό. Στην επιστήμη των υλικών, το ZnO θεωρείται συχνά ως II-VI ημιαγωγός επειδή ο ψευδάργυρος και το οξυγόνο ανήκουν στη 2^η και 6^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, αντίστοιχα. Αυτός ο

ημιαγωγός έχει διάφορες αξιοσημείωτες ιδιότητες: καλή διαφάνεια, υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, μεγάλο ενεργειακό διάκενο, δυνατή φωτοβολία σε θερμοκρασία δωματίου, κλπ.

Κρυσταλλική δομή

ZnO εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: εξαγωνική, κυβική σφαλερίτη και κυβική άλατος. Η πρώτη δομή είναι πιο σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος και κατά συνέπεια η πιο κοινή. Στο XRD έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες εργασίες ότι εμφανίζει συνήθως κορυφή στις 34 μοίρες και την (0 0 2) διεύθυνση [47].

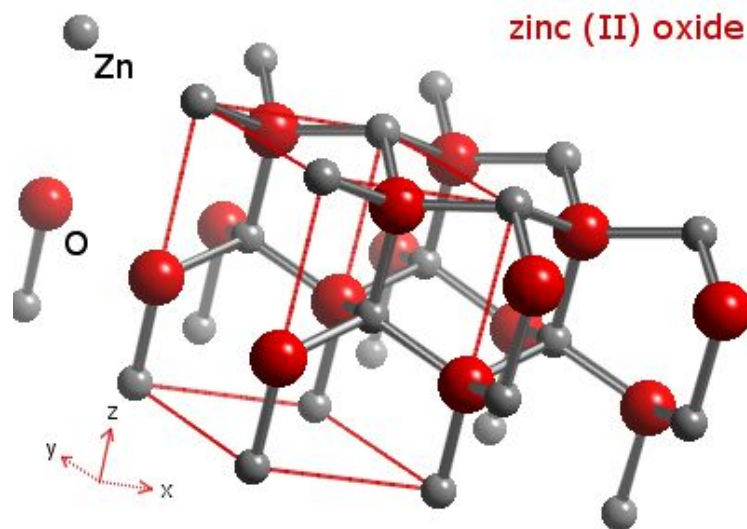
Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Το ZnO έχει ένα σχετικά μεγάλο άμεσο ενεργειακό διάκενο, περίπου 3.3eV σε θερμοκρασία δωματίου. Έχει υψηλή ενέργεια διέγερσης δεσμών, περίπου 60meV σε θερμοκρασία δωματίου. Εξ' αιτίας του μεγάλου ενεργειακού διακενου και της μεγάλης ενέργειας διέγερσης, είναι κατάλληλο για μικροκυματικές οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Το ZnO θεωρείται υλικό του μέλλοντος για συσκευές εκπομπής UV και μπλε φωτός. Το καθαρό ZnO είναι άχρωμο και διαυγές. Εμφανίζει υψηλή τάση κατάρρευσης, ικανότητα αντοχής σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία, χαμηλό ηλεκτρονικό θόρυβο ενώ εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή ισχύ είναι πλεονεκτήματα που σχετίζονται με το μεγάλο ενεργειακό διάκενο. Το ZnO είναι ημιαγωγός τύπου-n (το οποίο οφείλεται στις ενδογενείς ατέλειες όπως η έλλειψη οξυγόνου και η παρουσία ψευδαργύρου μέσα στο διάκενο), ακόμα και απουσία προσμείξεων. Η ανάπτυξη p-τύπου ZnO με τη βοήθεια προσμείξεων παραμένει δύσκολο να επιτευχθεί. Αυτό το πρόβλημα οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητα των δοτών p-τύπου και η αντιστάθμισή τους με τις άφθονες n-τύπου ατέλειες. Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων του ενδογενούς ZnO επηρεάζεται αρκετά από τη θερμοκρασία και έχει ένα μέγιστο στα $\sim 2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ στους 80K[48].

Λόγω του μεγάλου ενεργειακού του διακενου, το ZnO χρησιμοποιείται σε διόδους laser και σε LEDs. Κάποιες οπτοηλεκτρονικές του εφαρμογές είναι κοινές με αυτές του GaN, το οποίο έχει παρόμοιο ενεργειακό διάκενο ($\sim 3.4\text{eV}$ σε θερμοκρασία δωματίου). Κάποιες άλλες ευνοϊκές ιδιότητες του ZnO για ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι η σταθερότητα σε ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και στην υγρή χημική εγχάραξη.

Το ZnO ντοπαρισμένο με Αλουμίνιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτροδίων μεταφοράς. Το ZnO έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται εμπορικά ως η εμπρόσθια επαφή ηλιακών κυψελών λόγω της διαφάνειάς του με ταυτόχρονη μεγάλη αγωγιμότητα.

Το ZnO χρησιμοποιείται και ως αισθητήρας. Αντιλαμβάνεται αλλαγές του ηλεκτρικού ρεύματος που περνά μέσα από nanowires, λόγω της προσρόφησης αερίου. Επιλεκτικότητα στο υδρογόνο έχει επιτευχθεί με εναπόθεση παλλαδίου (Pd) στην επιφάνειά του. Η προσθήκη του Pd φαίνεται να επιδρά ως καταλύτης στην αποσύνδεση των μορίων του υδρογόνου σε άτομα, αυξάνοντας την ευαισθησία του όταν χρησιμοποιείται ως αισθητήρας. Ο αισθητήρας ανιχνεύει συγκεντρώσεις υδρογόνου κάτω από 10/1000000 σε θερμοκρασία δωματίου, δεδομένου ότι δεν αντιδρά στο οξυγόνο. [20]



Σχήμα 3.1 Κρυσταλλική δομή του ZnO (τύπου wurtzite) [22]

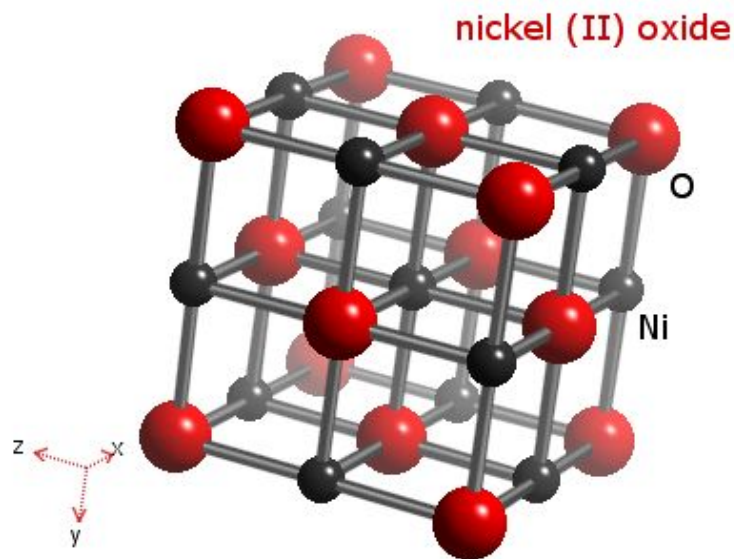
Η δυσκολία παρασκευής p-τύπου ZnO φαίνεται να οφείλεται σε πολλούς συνδεδεμένους μεταξύ τους λόγους. Μια πιθανή αιτία είναι η αντιστάθμιση των εισαγόμενων καταστάσεων των δοτών από βαθιές καταστάσεις αποδεκτών (deep level traps) που εισάγουν οι ενδογενείς ατέλειες (κενές πλεγματικές θέσεις) ή προσμίξεις 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.

3.3 Οξείδιο του Νικελίου

Το οξείδιο του Νικελίου είναι μία ένωση με μοριακό τύπο NiO. Η ορυκτή του μορφή συναντάται σπάνια. Χαρακτηρίζεται ως ένα από τα βασικά οξείδια μετάλλων. Το NiO είναι ένα αντιφερρο-μαγνητικό υλικό, του οποίου η θερμοκρασία Néel (θερμοκρασία στην οποία, δηλαδή,

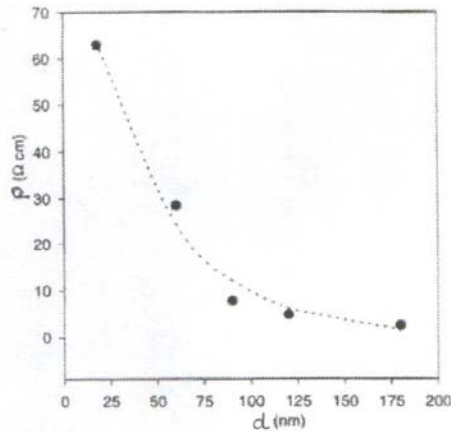
γίνεται παρα-μαγνήτης από αντιφερρο-μαγνήτης) είναι 523K. Έχει κρυσταλλική δομή ίδια με αυτή του NaCl και εμφανίζει ενδογενή αγωγιμότητα p-τύπου. Η γενική συμπεριφορά του είναι παρόμοια με αυτή του $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Το NiO έχει ένα ευρύ ενεργειακό διάκενο, 3.6-4.0eV. Ιδιαίτερη αντοχή και ηλεκτροχημική σταθερότητα, χαμηλό κόστος, μεγάλη οπτική πυκνότητα και δυνατότητα παραγωγής από ένα πλήθος τεχνικών, είναι κάποια από πλεονεκτήματα του NiO. Η μέθοδος PLD έχει αποδειχθεί ότι είναι μια επιτυχής μέθοδος ανάπτυξης. [20]



Σχήμα 3.2 Κρυσταλλική δομή του NiO [22]

Η αγωγιμότητα του οξειδίου του νικελίου είναι ανεξάρτητη των ατελειών για συγκεντρώσεις μικρότερες των 10^{18}cm^{-3} . Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από την κινητικότητα των οπών κατά ένα παράγοντα περίπου δύο δεκάδων. Η ειδική αντίσταση του οξειδίου του νικελίου εξαρτάται από το πάχος του υμενίου. Η ειδική αντίσταση αυξάνεται γρήγορα για υμένια με πάχος μικρότερο των 100nm. Ξεκινά από $2\Omega\text{cm}$ και φτάνει στα $60\Omega\text{cm}$ όταν το πάχος του υμενίου πλησιάζει τα 25nm. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η εξάρτηση αυτή.



Σχήμα 3.3 Ειδική αντίσταση υμενίου NiO συναρτήσει του πάχους του [23]

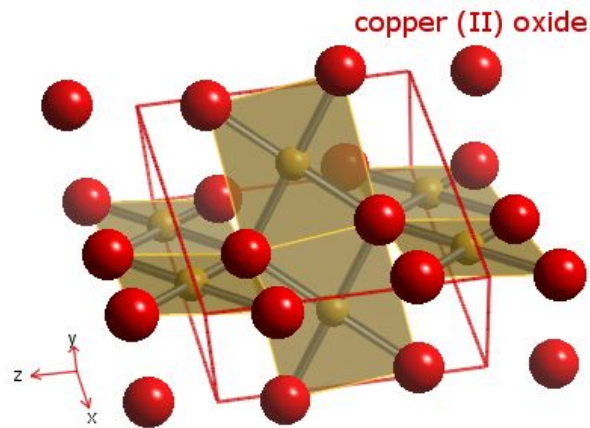
Τα λεπτά υμένια του οξειδίου του νικελίου χρησιμοποιούνται [24], [25] :

- 1) ως υλικά για ηλεκτροχρωμικές διατάξεις
- 2) ως λειτουργικά στρώματα αίσθησης στους αισθητήρες αερίων
- 3) ως επιταξιακά στρώματα τεχνητών υπερδομών με κάποιες πολύ σημαντικές μαγνητικές και δομικές ιδιότητες
- 4) για την κατασκευή κεραμικών με ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες όπως thermistors και varistors
- 5) για την κατασκευή πρόσθετων κεραμικών, γυαλιών και glazes
- 6) για την κατασκευή ηλεκτροδίων για χρήση τους σε οπτο-ηλεκτρονικές διατάξεις
- 7) p-ημιαγώγιμα διαφανή υμένια [26]
- 8) λόγω της ηλεκτρονικής δομής τους, εμφανίζουν σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. Πολύ συχνά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οξείδωσης [27]
- 9) ως ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας. Έχουν επίσης δοκιμαστεί με επιτυχία για την ανίχνευση ακτινοβολίας γάμμα [28]

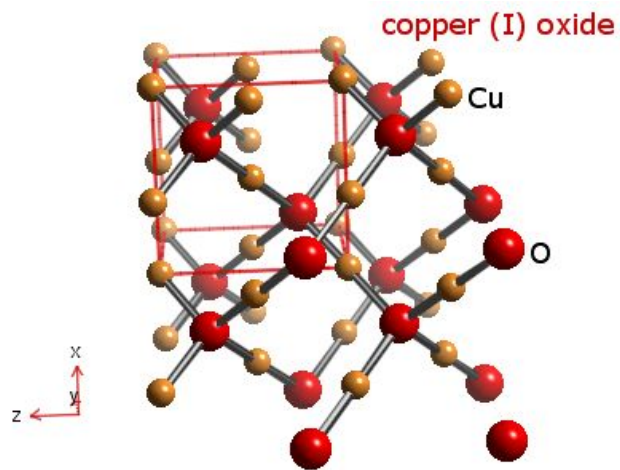
3.4 Οξείδια του Χαλκού

Τα οξείδια του Χαλκού (Cu_2O και CuO) είναι ημιαγωγοί τύπου p με στενό ενεργειακό διάκενο (1.2eV) το οποίο αναδεικνύει ένα πλήθος σημαντικών ιδιοτήτων. Έχει μελετηθεί ευρέως λόγω της στενής του σχέσης με τους υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας (high- T_c) για διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως οι μπαταρίες, οι μετατροπείς ηλιακής ενέργειας, τα φωτοβολταϊκά υλικά, οι ετερογενείς καταλύτες για να μετατρέψουν υδρογονάνθρακες πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό και οι **αισθητήρες αερίων**. Οι μονοδιάστατες δομές του αποτελούν αποτελεσματικούς πομπούς ηλεκτρικού πεδίου. [29]

Τα χαρακτηριστικά του Cu_xO ($x=1,2$) οδηγούν σε μεγάλη ευαισθησία και γρήγορη απόκριση στο πεδίο της αίσθησης αερίων.



Σχήμα 3.4 Κρυσταλλική δομή του CuO [22]



Σχήμα 3.5 Κρυσταλλική δομή του Cu_2O [22]

Να σημειώσουμε ότι το Cu_2O είναι ο πρώτος γνωστός ημιαγωγός. Οι ανορθωτικές δίοδοι που βασίζονταν σε αυτό το υλικό χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία από το 1924, πολύ πριν πάρει τη θέση του το πυρίτιο.

Κεφάλαιο 4^ο

Εφαρμογή των Οξειδίων ως στοιχεία Αίσθησης Αερίων

4.1 Εισαγωγή

Τα αέρια είναι υλικά αποτελούμενα από άτομα ή μόρια σε συνεχή κίνηση με τυχαίο προσανατολισμό. Η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων σε αέρια φάση είναι πολύ μεγαλύτερη από τις τυπικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα σε ένα μόριο, έτσι οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι πολύ μειωμένες. Στο ιδανικό αέριο, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι τέλεια ελαστικές συγκρούσεις.

Ο αέρας, για παράδειγμα, είναι ένα μείγμα από διάφορα αέρια με βασικά συστατικά το άζωτο και το οξυγόνο. Άλλα συστατικά του αέρα σε μικρές συγκεντρώσεις είναι το αργό και άλλα αδρανή αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο.

Ο αέρας αποτελεί την πηγή για κάποιες βιολογικές διεργασίες, για αυτό τον λόγο η απουσία κάποιου από αυτά τα συστατικά ή η παρουσία αυξημένης ποσότητας μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις διεργασίες αυτές. Αυτό συμβαίνει όταν το οξυγόνο έχει μειωθεί αρκετά στην περιοχή αυτή λόγω κάποιας διαδικασίας καύσης ή όταν ένα τοξικό συστατικό διαχέεται στον αέρα. Επειδή το οξυγόνο είναι άοσμο, η έλλειψή του από την ατμόσφαιρα μπορεί να γίνει αντιληπτή από την επίδρασή της στην αναπνευστική διαδικασία. Κάποια άλλα αέρια γίνονται αντιληπτά από την οσμή, εάν δεν είναι άοσμα και αυτά.

Το οσφρητικό σύστημα του ανθρώπου είναι υψηλά ευαίσθητο, επιλεκτικό και ανεκτικό σε λάθη.

Στη σύγχρονη εποχή έχει γίνει αντιληπτό ότι η ποιότητα της ζωής επηρεάζεται άμεσα από το περιβάλλον. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ενδιαφέροντος για την προστασία του περιβάλλοντος και, με τη σειρά του, σε αύξηση της έρευνας πάνω στους αισθητήρες αερίων λόγω βιομηχανικών ρύπων.

Σήμερα η ανάλυση σε έκθεση αερίων γίνεται κυρίως με χρήση επαληθευμένων αναλυτικών μεθόδων, όπως η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας.

Ο πρώτος εμπορικός χρωματογράφος αερίων εμφανίστηκε 50 χρόνια πριν. Από τότε η χρωματογραφία αερίων εξελίχθηκε ραγδαία και σύντομα έγινε η σημαντικότερη μέθοδος για το διαχωρισμό και την ανάλυση μιγμάτων αιωρούμενων συστατικών. Φορητοί φασματογράφοι

αερίων είναι διαθέσιμοι πολλά χρόνια αλλά είναι αρκετά πολύπλοκοι και το κόστος τους είναι πολύ υψηλό.

Κάτι που δεν συμβαίνει και με τα συστήματα αίσθησης αερίων.

Οι αισθητήρες αερίων συχνά καλούνται και ως *ηλεκτρονικές μύτες*. Είναι συσκευές οι οποίες είναι ικανές να αντιληφθούν και να επεξεργαστούν σήματα δημιουργημένα από συγκεκριμένες και εν δυνάμει επαναλήψιμες διαδικασίες αλληλεπίδρασης με αέρια μόρια σε ένα ή περισσότερα ενσωματωμένα ευαίσθητα στρώματα. Η εξέλιξη αυτού του είδους των συσκευών είναι δυνατή μέσα από την συστηματική παραγωγή και τον χαρακτηρισμό νέων υλικών αίσθησης, την διαθεσιμότητα γρήγορων και ευαίσθητων συστημάτων ηλεκτρονικών μετρήσεων και γρήγορη εξέλιξη της γνώσης στην θεωρία ανάλυσης πολυδιάστατων πολύπλοκων δεδομένων. Όταν το στρώμα αίσθησης και το ηλεκτρονικό κύκλωμα είναι ολοκληρωμένα στο ίδιο chip, η συσκευή μπορεί να είναι πολύ μικρή και το κόστος παραγωγής πραγματικά μικρό.

Τα συστήματα αισθητήρων θέλουμε να είναι φορητά, μικρά, φθηνά, να έχουν χαμηλή ισχύ λειτουργίας, αν είναι δυνατόν να είναι συμβατά με την μικροηλεκτρονική τεχνολογία, να έχουν επαναλήψιμες αποκρίσεις, να έχουν υψηλή ευαισθησία, μικρό χρόνο απόκρισης και να μην επηρεάζονται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Τέλος, θα πρέπει να έχουν ικανοποιητική αντοχή σε φαινόμενα γήρανσης και μεγάλο χρόνο ζωής [30].

Όπως λέει ο Jacob Frade στο *Handbook of modern sensors*, ένας αισθητήρας είναι μια συσκευή η οποία λαμβάνει ένα σήμα ή ένα ερέθισμα και ανταποκρίνεται με ένα ηλεκτρικό σήμα.

4.2 Κατηγορίες αισθητήρων

1. Αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών

Αποτελούνται συνήθως από συστοιχίες πολύ λεπτών στρωμάτων οργανικών πολυμερών, που εμφανίζουν μικρή αγωγιμότητα, η μεταβολή της οποίας παρουσία ατμών της προς ανίχνευση ένωσης αποτελεί 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. [31]

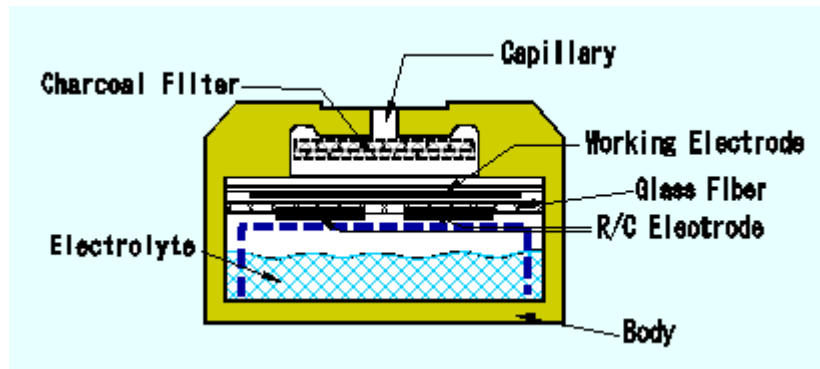
2. Αισθητήρες μηχανικού τύπου

Οι αισθητήρες μηχανικού τύπου είναι κατασκευασμένοι από συστοιχίες (arrays) που αποτελούνται από μικροδοκούς πυριτίου. Οι διαστάσεις των μικροδοκών αυτών είναι της τάξης των μερικών μικρομέτρων και το

πάχος του δεν ξεπερνά μερικά νανόμετρα. Η μία επιφάνεια των μικροδοκών είναι καλυμμένη με υλικά ευαίσθητα στο προς προσρόφιση αέριο, με αποτέλεσμα κατά την προσρόφιση του αερίου η μικροδοκός να κάμπτεται και να μεταβάλλονται έτσι οι μηχανικές ιδιότητές της. Η μέτρηση της κύρτωσης των μικροδοκών γίνεται με οπτικό τρόπο, από τη μεταβολή της εκτροπής μιας φωτεινής δέσμης που ανακλάται από τη συστοιχία. [32]

3. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Βασίζονται σε ηλεκτροχημικές κυψελίδες δύο ή τριών ηλεκτροδίων, τα οποία έρχονται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη στερεό ή υγρό. Η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία των ηλεκτροδίων διαφέρουν από αέριο σε αέριο. Για την ακρίβεια κάθε αέριο αλληλεπιδρά διαφορετικά με την ηλεκτροχημική κυψελίδα και παράγει διαφορετικό και συγκεκριμένο σήμα. [33]



Σχήμα 4.1 Ηλεκτροχημικός αισθητήρας [34]

Η φυσική ιδιότητα, η μεταβολή της οποίας μετράται μπορεί να είναι η χωρητικότητα της κυψελίδας, η αντίσταση, η τάση ή ακόμη και το ρεύμα. Με βάση τους ανωτέρω παράγοντες, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν ως αισθητήρες χωρητικότητας ή αγωγάι αισθητήρες, αισθητήρες αντίστασης και αισθητήρες ρεύματος αντίστοιχα. Για παράδειγμα ο αισθητήρας αντίστασης βασίζεται στη μεταβολή της συγκέντρωσης λόγω της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

4. Χρωματομετρικοί αισθητήρες

Σε αυτόν τον τύπο αισθητήρων εισάγουμε δείγμα αερίου με μορφή φυσαλίδων σε διάλυμα το οποίο περιέχει ουσίες που αντιδρούν με το προς ανίχνευση αέριο. Ανάλογα με την ποσότητα του αερίου που θα εισαχθεί στο διάλυμα αυτό μεταβάλλει το χρώμα του. Στη συνέχεια το

χρώμα συγκρίνεται με κάποια πρότυπα δεδομένα ή πραγματοποιείται φασματο-φωτομετρική ανάλυση.

5. Αισθητήρες Υπερύθρου

Η λειτουργία των αισθητήρων αυτών στηρίζεται στη διέλευση μονοχρωματικού φωτός στην περιοχή του υπερύθρου, μέσα από το αέριο που πρόκειται να ανιχνευθεί και μετρούμε την ενέργεια της δέσμης που απορροφά το αέριο. [35]



Σχήμα 4.2 Αισθητήρες υπερύθρου για την ανίχνευση CO₂ [36]

6. Θερμιδομετρικοί αισθητήρες

Αποτελούν θερμομετρικές διατάξεις ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μετρούν τη μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της έκλυσης θερμότητας κατά την καταλυτική οξείδωση καύσιμων αερίων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα σε μορφή σφαιριδίων, υμενίων ή συρμάτων σε θερμοκρασίες 500-600°C. Με την παρουσία του καύσιμου αερίου, απαιτείται η κατανάλωση λιγότερης ενέργειας για τη διατήρηση του καταλύτη σε σταθερή θερμοκρασία, λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων καύσης του αερίου και η μείωση αυτή στην κατανάλωση ισχύος μετράται εύκολα, υποδεικνύοντας τη συγκέντρωση του αερίου. [37]

7. Αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων

Η λειτουργία ως αισθητήρας είναι η πιο σημαντική και πιο γνωστή εφαρμογή των οξειδίων των μετάλλων. Εκτός από την ευαισθησία στο φως και την πίεση, τα οξείδια των μετάλλων ανιχνεύουν με υψηλή ευαισθησία τη μεταβολή σε χημικό περιβάλλον. Υπερτερούν έναντι των άλλων αισθητήρων λόγω ευαισθησίας, αξιοπιστίας και αντοχής.

4.3 Οξείδια Μετάλλων ως Αισθητήρες Αερίων τύπου Αγωγιμότητας

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους να μεταβάλλεται –με αντιστρεπτό τρόπο- σε σχέση με την ατμόσφαιρα των αερίων που τα περιβάλλει, ακόμη και σε θερμοκρασίες που πλησιάζουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για να επιτευχθεί, όμως, μέγιστη ευαισθησία, οι αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων λειτουργούν συχνά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει ότι μια συσκευή αίσθησης απαιτείται να έχει ενσωματωμένη μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πολυπλοκότητα της κατασκευής του αισθητήρα και η κατανάλωση ισχύος.

Ο μηχανισμός αίσθησης των οξειδίων των μετάλλων βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι τα κενά του οξυγόνου στην επιφάνεια των οξειδίων είναι ηλεκτρικά και χημικά ενεργά. Σε αυτή την περίπτωση, δύο είδη αντιδράσεων αίσθησης έχουν παρατηρηθεί. Μετά την προσρόφηση μορίων, όπως NO_2 και O_2 , στις κενές θέσεις, τα ηλεκτρόνια “συλλαμβάνονται” και είναι δραστικά μειωμένα στη ζώνη αγωγιμότητας, οδηγώντας σε μία **μείωση της αγωγιμότητας**.

Από την άλλη πλευρά, σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, τα μόρια του αερίου όπως των CO και H_2 , μπορούν να αντιδράσουν με το προσροφημένο στην επιφάνεια οξυγόνο και συνεπώς ελευθερώνουν τα αιχμαλωτισμένα ηλεκτρόνια πίσω στο κανάλι, με αποτέλεσμα την **αύξηση της αγωγιμότητας**.

Η εξαρτημένη αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ελέγχεται από τις ακόλουθες διαδικασίες:

- α. Η αλλαγή της συγκέντρωσης του προς αίσθηση αερίου οδηγεί σε μεταβολή της επιφανειακής κάλυψης οξυγόνου (“επιφανειακή χημεία”)
- β. Η συγκέντρωση του οξυγόνου της επιφάνειας προκαλεί αλλαγή της κατανομής των φορέων στο υλικό (“μοντέλο αλλαγής φορέων”)
- γ. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται άμεσα από την συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων (“ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών οξειδίων μετάλλων”)

Η επιλεκτικότητα ήταν πάντα ένα μεγάλο πρόβλημα των αισθητήρων αερίων στερεάς κατάστασης. Πλήθος προσεγγίσεων έχουν γίνει για να βελτιωθεί η επιλεκτικότητα των αισθητήρων, όπως πρόσμειξή τους με διάφορα μέταλλα, χρήση μετρήσεων σύνθετης αντίστασης, προσαρμογή της θερμοκρασίας λειτουργίας, επίχριση της επιφάνειας, κ.α. [6]

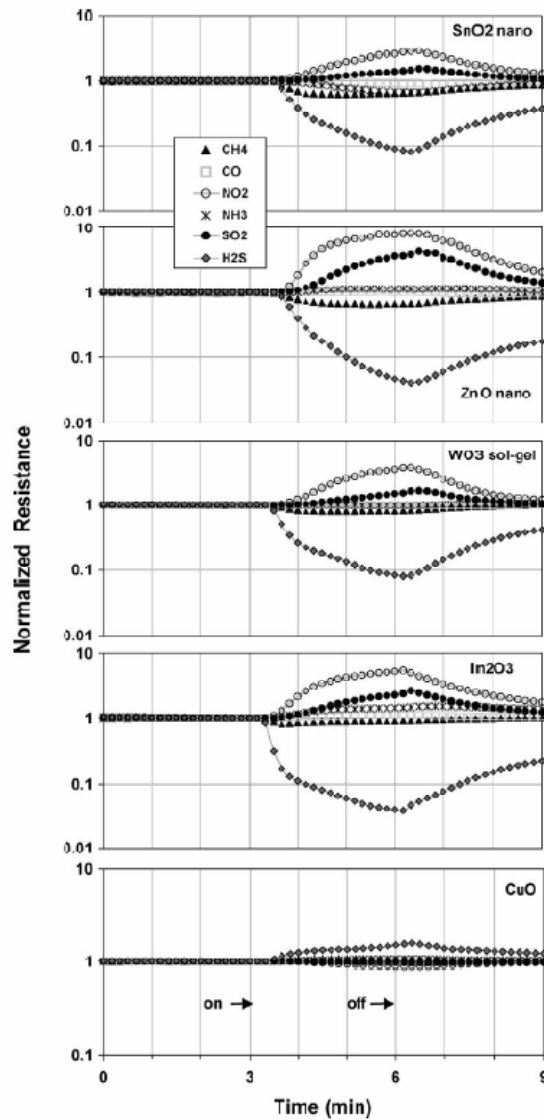
Στην επόμενη παράγραφο περιγράφεται αναλυτικά η λειτουργία των υμενίων των οξειδίων μετάλλων ως στοιχεία αίσθησης αερίων.

4.3.1 Αρχή λειτουργίας των αισθητήρων αερίων βασισμένων στην μεταβολή της αγωγιμότητας ημιαγωγικών οξειδίων μετάλλων

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων από οξείδια μετάλλων βασίζονται σε αντιστρεπτές αλλαγές των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων κατά την παρουσία ενός αερίου. Το φυσικό μέγεθος που μετράται είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης και για τον λόγο αυτό οι αισθητήρες οξειδίων των μετάλλων αναφέρονται και ως *τύπου αντίστασης*. Ανάλογα με το υλικό, αυτή η αλλαγή μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα που συμβαίνουν στο κύριο σώμα του ημιαγωγού (bulk effects), σε φαινόμενα που επιδρούν στην επιφανειακή αγωγιμότητα ή σε συνδυασμό των δύο παραπάνω.

Τα περισσότερα στοιχειομετρικά οξείδια μετάλλων είναι μονωτές, αλλά με την χρησιμοποίηση των κοινών μεθόδων εναπόθεσης υπάρχει περίσσεια οξυγόνου. Το οξυγόνο έχει ελεύθερους δεσμούς, γεγονός το οποίο οδηγεί σε μια βασική ηλεκτρική αγωγιμότητα στο κενό. Η αγωγιμότητα του ημιαγωγικού οξειδίου του μετάλλου οφείλεται στην παρουσία του οξυγόνου στο περιβάλλον αέριο (που μπορεί να είναι και ο αέρας). Εάν η συγκέντρωση του οξυγόνου στο περιβάλλον αέριο είναι διαφορετική από την συγκέντρωση ισορροπίας στο κύριο σώμα του οξειδίου του μετάλλου, τότε συμβαίνει διάχυση του οξυγόνου εντός του οξειδίου και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αλλάζει. Έτσι τα ημιαγωγικά οξείδια των μετάλλων ουσιαστικά αποτελούν αισθητήρες οξυγόνου τύπου αντίστασης όταν λειτουργούν στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 500°C και 750°C.

Στον αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου, το οξυγόνο απορροφάται από οποιαδήποτε επιφάνεια (συμπεριλαμβανομένης και της επιφάνειας των οξειδίων των μετάλλων). Έτσι, τα μόρια του οξυγόνου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του οξειδίου του μετάλλου με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων που οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας. Το ποσό του απορροφούμενου O₂ εξαρτάται από την μερική πίεση του οξυγόνου. Με την παρουσία κάποιου οξειδωτικού ή αναγωγικού αερίου το οποίο μπορεί να αντιδρά με το προσροφημένο οξυγόνο, η επιφανειακή συγκέντρωση του οξυγόνου θα αλλάξει. Γενικά, θα πρέπει να προσφερθεί ενέργεια εξωτερικά για να υπερνικηθεί η εσωτερική ενέργεια ενεργοποίησης.



Σχήμα 4.3 Απόκριση διαφόρων υμενίων σε διάφορα αέρια[41]

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων αερίων από ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων βασίζεται στους μηχανισμούς ρόφησης-εκρόφησης (adsorption/desorption) των μορίων των αερίων στην επιφάνεια του οξειδίου. Η όλη διαδικασία αντίδρασης μπορεί να περιλαμβάνει πέντε συνεχόμενα βήματα.

1. Διάχυση των αντιδρώντων στην ενεργή περιοχή
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων στην ενεργό περιοχή
3. Επιφανειακές αντιδράσεις
4. Αποβολή των προσροφηθέντων προϊόντων από την ενεργή περιοχή
5. Διάχυση των προϊόντων μακριά από την ενεργό περιοχή

Η επιφανειακή πυκνότητα (c_{surf}) των μορίων ορίζεται ως:

$$c_{surf} = \frac{\sum \text{μορίων}}{\text{επιφάνεια}} \quad (4.1)$$

Μια άλλη χρήσιμη παράμετρος για την περιγραφή της διαδικασίας ρόφησης/εκρόφησης είναι η επιφανειακή κάλυψη (Θ), η οποία εξαρτάται από την επιφανειακή συγκέντρωση και την επιφανειακή συγκέντρωση κορεσμού (c_{sat}). Η Θ ορίζεται ως:

$$\Theta = \frac{C_{surf}}{C_{sat}} \quad (4.2)$$

Η κάλυψη της επιφάνειας από ένα προσροφούμενο αέριο εξαρτάται από την πίεση του οξυγόνου πάνω από την επιφάνεια σε ορισμένη θερμοκρασία, και στην απλούστερη περίπτωση, από την ισοθερμική Langmuir.

Η διαφορά απορρόφησης (absorption) και προσρόφησης (adsorption) έγκειται στο γεγονός ότι ο όρος απορρόφηση χρησιμοποιείται όταν η αέρια ουσία εισχωρεί στο εσωτερικό του στερεού ή του υγρού ενώ η προσρόφηση είναι καθαρά φαινόμενο της επιφάνειας (όταν ένα μόριο προσροφάται πάνω στην επιφάνεια μιας άλλης φάσης)

4.3.1.1 Απορρόφηση

Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης: α)η φυσική (physisorption) και β)η χημική (chemisorption). Στην περίπτωση της φυσικής ρόφησης, τα σωματίδια δεσμεύονται μόνο με ασθενείς φυσικές δυνάμεις (δυνάμεις τύπου Van der Waals) στην επιφάνεια. Στην χημική ρόφηση, στους δεσμούς παρουσιάζεται ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ανάμεσα στο προσροφούμενο αέριο και την επιφάνεια. Ο ρυθμός της προσρόφησης ενός μορίου επηρεάζεται κυρίως από τον ρυθμό με τον οποίο τα μόρια φτάνουν στην επιφάνεια και από την αναλογία με την οποία προσροφώνται από την επιφάνεια.

Ο ρυθμός εναπόθεσης (R_{ads}) μπορεί να περιγραφεί ως το γινόμενο του ρεύματος σωματιδίων (F) και της πιθανότητας προσκόλλησης (S) στην επιφάνεια:

$$R_{ads} = S \cdot F \quad (4.3)$$

Το ρεύμα ορίζεται από την εξίσωση Hertz-Knudsen :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.4)$$

Όπου P είναι η πίεση του αερίου, m η μάζα του ενός μορίου, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Η πιθανότητα προσρόφησης (S) ορίζεται από τον νόμο Arrhenius :

$$S = f(\Theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_a^{ads}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Όπου $f(\Theta)$ είναι μια συνάρτηση της επιφανειακής κάλυψης, E^{ads} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της απορρόφησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Φυσική και χημική απορρόφηση

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[5]. 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.

4.3.1.2 Αποβολή απορροφημένων σωματιδίων

Η απεμπλοκή ενός ατόμου ή μορίου από την επιφάνεια αναφέρεται ως εκρόφηση (desorption). Σε χαμηλές θερμοκρασίες ένα μόριο που έχει προσροφηθεί σε μια επιφάνεια μπορεί να παραμείνει επ' άπειρον σε αυτήν. Όμως, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία το μόριο μπορεί να αποκτήσει ενέργεια και είτε να αντιδράσει με την επιφάνεια είτε να γίνει διάσπαση του μορίου σε μικρότερα μόρια ή στα άτομα που το αποτελούν ή τέλος να γίνει αποβολή του μορίου. Ο ρυθμός της διαδικασίας

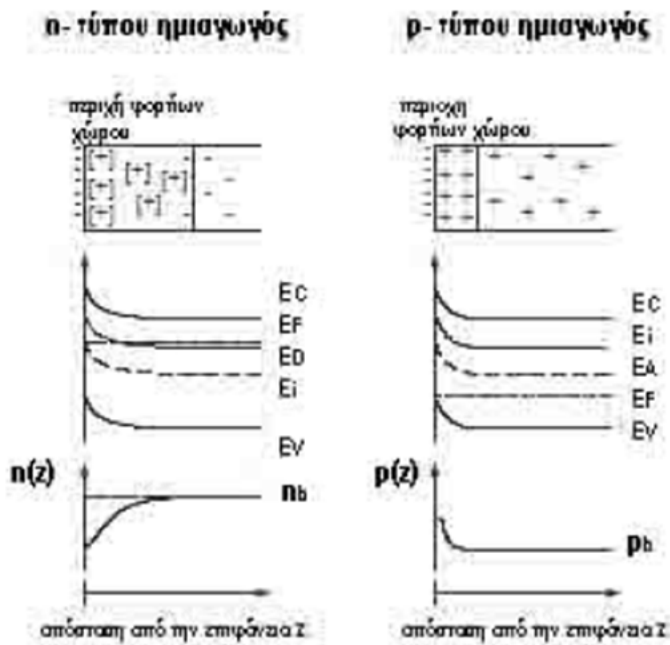
εκρόφησης αναφορικά με την αλλαγή της επιφανειακής κάλυψης δίνεται από ένα τύπο Arrhenius :

$$R_{ads} = \nu \tilde{f}(\Theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_a^{des}}{RT}\right) \quad (4.6)$$

όπου E^{des} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της έκκρισης και ν είναι ένας παράγοντας που είναι συνάρτηση που εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη.

4.3.1.3 Μοντέλο μεταφοράς φορτίου

Το μοντέλο μεταφοράς φορτίου περιγράφει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στην διεπιφάνεια του αερίου και του οξειδίου του μετάλλου καθώς και την χημική απορρόφηση των μορίων τα οποία μπορούν να δεχθούν ή να προσφέρουν ηλεκτρόνια από το κύριο σώμα του υλικού. Αυτό είναι ταυτόσημο με την δημιουργία επιφανειακών καταστάσεων και την συνεπαγόμενη δημιουργία περιοχής φορτίων χώρου. Αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις μπορούν να λειτουργούν σαν δότες ή αποδέκτες ανάλογα με την φύση του αερίου (αν είναι οξειδωτικό ή αναγωγικό) και από τον τύπο αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η απορρόφηση του αερίου οδηγεί σε κάμψη της ενεργειακής ζώνης κοντά στην επιφάνεια



Σχήμα 4.4 Περιοχή φορτίων χώρου που δημιουργείται σε έναν n-τύπου και σε έναν p-τύπου ημιαγωγό εξ' αιτίας της απορρόφησης ενός αποδέκτη ηλεκτρονίων και η κάμψη των ζωνών στην επιφάνειά του

Μια κοινή διάκριση των στρωμάτων είναι ανάλογα με το αν οι εγγεόμενοι φορείς είναι ίδιου τύπου με τους φορείς πλειονότητας (οπότε έχουμε στρώμα συσσώρευσης – accumulation layer) ή το αντίθετο (οπότε έχουμε στρώμα απογύμνωσης – depletion layer). Έτσι, δότες στην επιφάνεια ενός n-τύπου υλικού, οι οποίοι εγχύουν ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας ή αποδέκτες στην

επιφάνεια ενός p-τύπου υλικό που εγχέουν οπές στην ζώνη σθένους, δημιουργούν στρώμα συσσώρευσης. Αντίθετα, αποδέκτες στην επιφάνεια ενός n-τύπου ημιαγωγού οι οποίοι αποσπών ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους ή δότες στην επιφάνεια ενός p-τύπου υλικού οι οποίοι εγχύουν ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργούν στρώμα απογύμνωσης.

Για να εξαχθεί πληροφορία σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η συγκέντρωση των ελευθέρων φορέων στην περιοχή φορτίων χώρου. Σε ένα μη εκφυλισμένο ημιαγωγό η ηλεκτρονιακή συγκέντρωση (n) και η συγκέντρωση των οπών (p) δίνονται από την στατιστική Maxwell-Boltzmann :

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad \text{και} \quad p = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (4.7)$$

όπου E_C το όριο της ζώνης αγωγιμότητας, E_V το όριο της ζώνης σθένους, N_C και N_V είναι η πυκνότητα των ενεργών καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους αντίστοιχα.

Επίσης είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της κάμψης των ζωνών. Ο υπολογισμός για απλουστευμένο μονοδιάστατο μοντέλο περιλαμβάνει τον συνυπολογισμό των δυναμικών στην επιφάνεια και στο κύριο σώμα του ημιαγωγού. Οι εξισώσεις που προκύπτουν για πραγματικές συσκευές λύνονται μόνο αριθμητικά. Στην διαδικασία υπολογισμού εισάγεται μια πολύ χρήσιμη κβαντική τιμή για την διακύμανση της περιοχής των φορτίων χώρου που αναφέρεται σαν ενεργό μήκος Debye

$$L \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{q^2 (n_b - p_b)}} \quad (4.8)$$

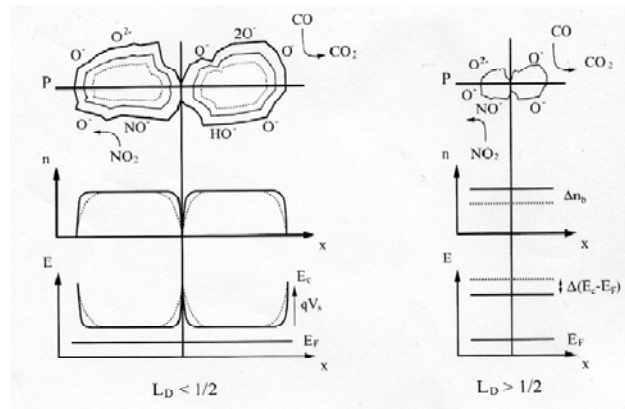
και ορίζεται ως η απόσταση από την επιφάνεια στην οποία η καμφοίσα ζώνη ελαττώνεται στο $1/e$ της τιμής στην επιφάνεια.

4.3.1.4 Πολυκρυσταλλικά οξειδία μετάλλων

Οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης οξειδίων μετάλλων οδηγούν στην δημιουργία πολυκρυσταλλικών λεπτών υμενίων. Αυτό επιτρέπει την διάχυση των αερίων κατά μήκος των ορίων των κόκκων και έτσι τα αέρια μπορούν να επηρεάσουν κάθε έναν κόκκο.

Σε αυτήν την περίπτωση ο λόγος του μεγέθους του κόκκου προς το ενεργό μήκος Debye έχει σημαντική επίδραση στην συμπεριφορά αίσθησης αερίων. Αν το μήκος Debye είναι μικρότερο από το μισό του μεγέθους του κόκκου τότε η αγωγιμότητα κυριαρχείται από απογύμνωση των φορέων στην περιοχή στις άκρες των κόκκων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κάμψη των ζωνών στην διεπιφάνεια κάθε κόκκου.

Στην περίπτωση μεγαλύτερου μήκους Debye η απογύμνωση των φορέων συμβαίνει σε όλο τον κόκκο και οδηγεί στην μετακίνηση ολόκληρης της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο Fermi.



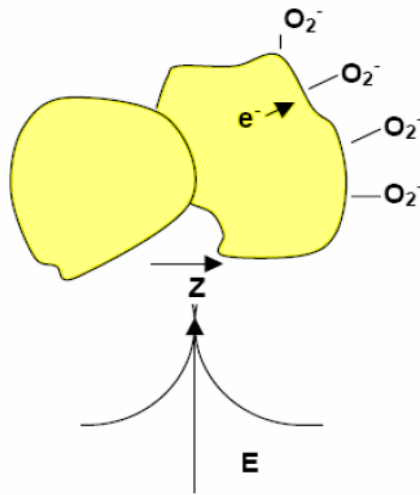
Σχήμα 4.5 Συγκέντρωση φορέων και ζώνη αγωγιμότητας για κόκκους που βρίσκονται σε επαφή με μήκος Debye (\$L_D\$) μικρότερο από το μισό του κόκκου (αριστερά), και μεγαλύτερο από του μισό του κόκκου (δεξιά)

4.3.1.5 Μεταβολή της αντίστασης παρουσία αναγωγικών αερίων

Τα περισσότερα οξείδια μετάλλων όπως τα SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , ZnO είναι ενδογενείς ημιαγωγοί n-τύπου, όπου η στοιχειομετρική υπεροχή του μετάλλου οφείλεται στα κενά οξυγόνου. Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας των αισθητήρων αυτών έχει βρεθεί ότι η αγωγιμότητα της επιφάνειας είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του εσωτερικού. Αυτό έχει αποδοθεί στον σχηματισμό επιφανειακών ιόντων οξυγόνου που παγιδεύουν ηλεκτρόνια και στην δημιουργία στρώματος απογύμνωσης και συνεπώς φραγμού Schottky στις επαφές ανάμεσα στους κόκκους. Αυτός ο φραγμός ασκεί έλεγχο και επηρεάζει την αγωγιμότητα ενώ το ύψος του ϕ_s σχετίζεται με το τετράγωνο του επιφανειακού φορτίου $(N_s\Theta)^2$ μέσω της έκφρασης :

$$\phi_s = \frac{e(N_s\Theta)^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad (4.9)$$

όπου N_s είναι ο αριθμός των επιφανειακών καταστάσεων ανά μονάδα επιφάνειας, Θ είναι η επιφανειακή κάλυψη και N_D ο αριθμός των δοτών ανά μονάδα όγκου στο εσωτερικό του ημιαγωγού.



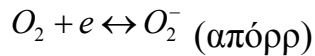
Σχήμα 4.6 Σχηματισμός φραγμού Schottky ανάμεσα στους κόκκους στην επιφάνεια εξαιτίας της παγίδευσης φορτίου από τα ιόντα οξυγόνου

Πολλές μελέτες έχουν αφιερωθεί για την εξακρίβωση των επιφανειακών σωματιδίων οξυγόνου. Κάτω από τους 200°C σταθερό επιφανειακό ιόν θεωρείται το O_2^- . Ανάμεσα στους 200°C και στους 500°C το κύριο ιόν είναι το O^- . Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 550°C, εξισώνεται το πλεγματοειδές οξυγόνο με την ατμόσφαιρα.

Στην περίπτωση n-τύπου μεταλλικού οξειδίου, τα ηλεκτρόνια προέρχονται από ιονισμένους δότες της ζώνης αγωγιμότητας, η πυκνότητα των φορέων στην διεπιφάνεια ελαττώνεται, και ένας φραγμός δυναμικού αναπτύσσεται εμποδίζοντας την μεταφορά φορτίου. Ενώ το επιφανειακό φορτίο αναπτύσσεται, η προσρόφηση επιπλέον οξυγόνου παρεμποδίζεται, ο ρυθμός ρόφησης ελαττώνεται εξαιτίας του ότι το φορτίο πρέπει να μεταφερθεί από το προσροφούμενο πάνω από τον αναπτυσσόμενο επιφανειακό φραγμό και έτσι η κάλυψη φτάνει σε κορεσμό σε πολύ χαμηλή τιμή. Στα σημεία επαφής των κόκκων του στερεού το στρώμα απογύμνωσης και το σχετιζόμενο με αυτό φράγμα δυναμικού οδηγεί σε επαφές υψηλής αντίστασης, οι οποίες παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο στην αγωγιμότητα του στερεού. Έτσι η αντίσταση αντιλαμβάνεται την μεταβολή στην κάλυψη από προσροφούμενα ιόντα οξυγόνου. Για παράδειγμα, με την παρουσία κάποιου αναγωγικού αερίου συμβαίνει αντίδραση ανάμεσα σε αυτό και το οξυγόνο και η επιφανειακή κάλυψη των προσροφηθέντων ιόντων οξυγόνου ελαττώνεται άρα και η αντίσταση ως αποτέλεσμα της μείωσης του ύψους του επιφανειακού φραγμού δυναμικού και του μήκους της περιοχής απογύμνωσης. Το ύψος του φραγμού ϕ_s , το μήκος του στρώματος απογύμνωσης d_{sc} , το φορτίο Q_s που σχετίζεται με την επιφανειακή κάλυψη από το οξυγόνο και η συγκέντρωση δοτών N_D στο στερεό σχετίζονται με την παρακάτω σχέση:

$$d_{sc} = \frac{Q_s}{N_d e} \quad (4.10)$$

Οι διαδικασίες επιφανειακής κατάλυσης και η ηλεκτρική απόκριση δε σχετίζονται πάντα, γιατί για να δώσει ηλεκτρική απόκριση θα πρέπει να υπάρχει συσχέτιση με την συγκέντρωση φορέων. Αυτό μπορεί να εκφραστεί στην περίπτωση του επιφανειακού οξυγόνου από το μοντέλο:



από το οποίο μπορούν να εξαχθούν θεωρητικές εκφράσεις για την εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση του αερίου. Για παράδειγμα ο Clifford έχει προτείνει ότι η αγωγιμότητα σ εξαρτάται από την μερική πίεση P_x του αερίου ακολουθώντας την παρακάτω σχέση:

$$\sigma \propto A e^{-E_a/kT} P_x^{-1/m_x} \quad (4.11)$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία εκφράζει την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία, και $1/m$ εκφράζει την επίδραση της μερικής πίεσης. Όταν εμπλέκονται άτομα O^- η παράμετρος m λαμβάνει την τιμή 2.

4.3.1.6 Επίδραση της μικροδομής

Όπως αναφέρθηκε η απόκριση του ημιαγώγιμου οξειδίου σε κάποιο αέριο συχνά δίνεται από την εμπειρική σχέση:

$$G = A_g P_g^\beta \quad (4.12)$$

όπου G ορίζεται ως: $(R-R_0)/R_0$ για αύξηση της αντίστασης ή $(\sigma-\sigma_0)/\sigma_0$ για μείωση της αντίστασης (με R_0 δηλώνεται η αντίσταση απουσία του υπό ανίχνευση αερίου), P_g είναι η μερική πίεση του αερίου, και η απόκριση εξαρτάται επίσης από τον παράγοντα A_g . Η τιμή του μπορεί να ποικίλλει και εξαρτάται από τις διαφορετικές διαδικασίες ανάπτυξης. Μεταβολές στην μικροδομή προκαλούν μεταβολές της ευαισθησίας σε διάφορα αέρια.

Η επίδραση της μικροδομής του στρώματος αίσθησης στην απόκριση του αισθητήρα μπορεί να διατυπωθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους.

Ο πρώτος σχετίζεται με την σχετική διάμετρο των κρυσταλλιτών ή των λαιμών ανάμεσα τους, και το μήκος Debye του στερεού.

Η μια ακραία περίπτωση που περιγράφεται ως αγωγιμότητα που 'ελέγχεται' από τις επιφανειακές παγίδες συμβαίνει όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι μικρότερο από το μήκος Debye, κάτι που έχει παρατηρηθεί και πειραματικά.

Η παραπάνω παρατήρηση έδωσε ώθηση στην έρευνα που αφορά νανοσωματίδια ως υλικά αίσθησης.

Η άλλη ακραία περίπτωση συμβαίνει όταν οι λαιμοί ανάμεσα στους κρυσταλλίτες είναι λεπτοί και κοντοί και η αγωγιμότητα περιγράφεται ως

‘ελεγχόμενη’ από τους φραγμούς Schottky. Η αναμενόμενη μη γραμμική χαρακτηριστική I-V και η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από την μερική πίεση του αερίου έχει αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις.

Σημειώνεται ότι οι φραγμοί που περιορίζουν την αγωγή συμπεριφορά μπορεί να βρίσκονται μεταξύ περιοχών (domains) ή συσσωρευμάτων (agglomerates) σωματιδίων οξειδίου. Στην ενδιάμεση περίπτωση, όταν οι διαστάσεις και των κρυσταλλιτών και των λαιμών ξεπερνούν το μήκος Debye, μπορεί να θεωρηθεί ότι η αγωγιμότητα ‘ελέγχεται’ από το πλάτος του αγωγίμου καναλιού.

Ο δεύτερος τρόπος διατύπωσης της επίδρασης της μικροδομής χρησιμοποιεί την θεωρία συνέρειας (percolation theory), που περιγράφει το σύστημα σαν ένα δίκτυο από φραγμούς του οποίου τα χαρακτηριστικά μεταβάλλονται ως συνέπεια της αλλαγής του ύψους των φραγμών εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το αέριο. Προσεγγιστικά, η αγωγιμότητα της συνάθροισης αγωγίμων (υλικό αίσθησης) και μη αγωγίμων (χώρος του αερίου) κυψελίδων μεταβάλλεται σύμφωνα με την σχέση :

$$\sigma \approx (p - p_c)^2 \quad (4.13)$$

όπου η ποσότητα p δηλώνει την αναλογία αγωγίμων κυψελίδων στο σύστημα, p_c το κατώφλι συνέρειας και t είναι κάποιο εκθετικό χωρίς φυσικό περιεχόμενο. Το παραπάνω είναι ένα μοντέλο ‘δέσμιας συνέρειας’ στο οποίο οι κυψελίδες αποτελούν τους δεσμούς μεταξύ των κόμβων ενός πλέγματος αντιστάτη.

Για ένα απλό κυβικό πλέγμα από αγωγίμες και μη αγωγίμες κυψελίδες, θεωρείται $t=1$ εάν το p είναι επαρκώς μεγαλύτερο από το p_c , ενώ εάν το p είναι πολύ κοντά στο p_c τότε $t \approx 1,6$. Εάν μερικές από τις αγωγίμες κυψελίδες είναι συνδεδεμένες μέσω φραγμών ευαίσθητων στα αέρια, οι οποίοι είναι υψηλοί στην απουσία του υπό ανίχνευση αερίου, τότε το p πρέπει να ερμηνευθεί ως η αναλογία των αγωγίμων κυψελίδων που συνδέονται μέσω αγωγίμης σύνδεσης. Έτσι όταν αλλάζει η αγωγιμότητα των αγωγίμων κυψελίδων ανάλογα με την σύνθεση του αερίου, μεταβάλλεται και η αναλογία αγωγίμων κυψελίδων.

Ο τρίτος τρόπος διατύπωσης αναφέρεται στην επίδραση της αντίδρασης και της διάχυσης διαμέσου μιας πορώδους μικροδομής. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η σύνθεση του αερίου μέσω της πορώδους δομής μεταβάλλεται χωρικά ως συνέπεια της επιφανειακά καταλυτικής αποσύνθεσης του υπό ανίχνευση αερίου.

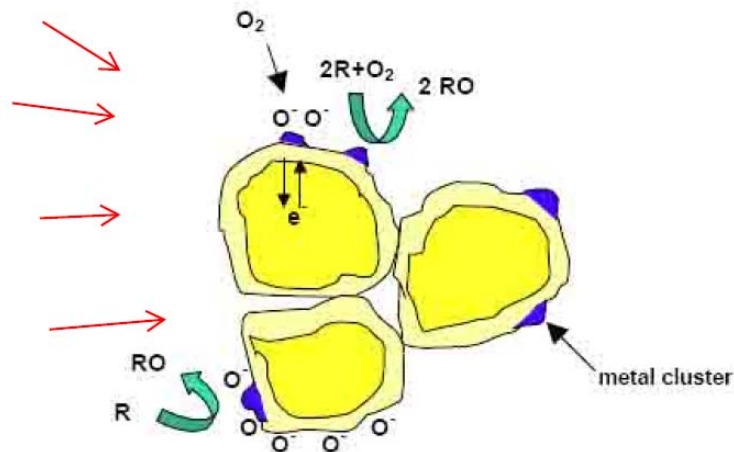
4.3.1.7 Επίδραση καταλυτών

Η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας από μεταλλικούς καταλύτες έχει δείξει ότι αυξάνει την ικανότητα ανίχνευσης για πολλά είδη αερίων μέσω της καλύτερευσης της απόκρισης του αισθητήρα και την ελάττωση της θερμοκρασίας βέλτιστης λειτουργίας. Επίσης με την χρήση καταλυτών μπορεί να σημειωθεί ελάττωση του χρόνου απόκρισης και καλύτερη επιλεκτικότητα.

Η χρήση καταλυτών σε μεταλλικά οξειδία έχει σκοπό να επιταχύνει των ρυθμό αντίδρασης των αερίων με την επιφάνεια.

Οι μεταλλικές προσμίξεις μπορούν να οδηγήσουν σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς αίσθησης: χημική αίσθηση και ηλεκτρονιακή αίσθηση. Στην πρώτη περίπτωση το αποτέλεσμα της δράσης τους οφείλεται στην ικανότητα των ευγενών αερίων να ενεργοποιούν εύφλεκτα αέρια μέσω της ενίσχυσης της διάχυσης και έτσι μπορούν να αντιδρούν με το οξυγόνο ευκολότερα. Εκτός από αυτό η παροχή οξυγόνου μπορεί να ενισχυθεί από την παρουσία αυτών των προσμίξεων, στην επιφάνεια των οποίων τα μόρια του οξυγόνου από την αέρια κατάσταση, μπορούν ευκολότερα να διαχωριστούν και τα άτομα του οξυγόνου να μεταναστεύσουν μέσω του φαινομένου της διαχύσεως (spill-over) στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου. Μέσω του τρόπου αυτού οι προσμίξεις ασκούν ένα είδος ελέγχου στις ιδιότητες κατάλυσης και αίσθησης του οξειδίου του μετάλλου.

Στην δεύτερη περίπτωση, η ηλεκτρονιακή αίσθηση σχετίζεται με τις προσμίξεις οξειδωτικών μετάλλων. Η προσθήκη μικρών σωματιδίων ορισμένων μετάλλων σε ένα n-τύπου μεταλλικό οξείδιο συνήθως οδηγεί σε αύξηση της βασικής αντίστασης στον αέρα. Υπάρχει μια ελάττωση της ηλεκτρονιακής συγκέντρωσης στην επιφάνεια του οξειδίου, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του βάθους της περιοχής των φορτίων χώρου εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το μεταλλικό οξείδιο στο μεταλλικό σύμπλεγμα (metal cluster) που έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια του. Όταν η μεταλλική επιφάνεια είναι καλυμμένη, προσροφημένα άτομα οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες στον αέρα, αποσπών ηλεκτρόνια από το μέταλλο το οποίο με την σειρά του αποσπά ηλεκτρόνια από το οξείδιο του μετάλλου, οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση του βάθους της περιοχής φορτίων χώρου.



Σχήμα 4.8 Επίδραση καταλυτών σε αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων

Η κατανάλωση απορροφούμενου οξυγόνου στο μέταλλο, επιπλέον από αυτήν στην επιφάνεια του οξειδίου, μέσω της αντίδρασης με εύφλεκτα υλικά οδηγεί σε ενίσχυση της ευαισθησίας. Σε αυτή την περίπτωση το φαινόμενο της επιτάχυνσης της αντίδρασης οφείλεται κυρίως στην αλλαγή της κατάσταση οξείδωσης του υλικού που έχει προστεθεί. Καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο χρυσός, ο λευκόχρυσος και το παλλάδιο.

4.3.1.8 Επιλεκτικότητα στους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων

Ιδανικός στόχος για αισθητήρες με βέλτιστη επιλεκτικότητα, θα ήταν μια σειρά από αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων ο καθένας από τους οποίους αποκρίνεται σε ένα μόνο αέριο. Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.2 οι αισθητήρες αυτοί παρουσιάζουν ευαισθησία σε περισσότερα από ένα αναγωγικά αέρια.

Σύμφωνα με τον Morrison [51], υπάρχουν τέσσερις γενικοί τρόποι για την αύξηση της επιλεκτικότητας των αισθητήρων αερίων. Αυτοί περιλαμβάνουν την χρησιμοποίηση καταλυτών, τον έλεγχο την θερμοκρασίας λειτουργίας των αισθητήρων, την εισαγωγή ειδικών επιφανειακών πρόσθετων για επιλεκτική επιφανειακή ρόφηση και την εφαρμογή διαχωριστικών φίλτρων.

Η θερμοκρασία είναι πολύ σημαντική γιατί ορισμένα αέρια (αλκοόλες ή CO) είναι ευκολότερο να οξειδωθούν από ότι άλλα (CH₄ και αλκάλια). Έτσι, για χαμηλή θερμοκρασία το υμένιο εμφανίζει ευαισθησία στις αλκοόλες, ενώ για υψηλή θερμοκρασία στο μεθάνιο. Εξαιτίας της επίδρασης της θερμοκρασίας στην επιλεκτικότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μεταβολή της θερμοκρασίας με τον χρόνο για ένα φάσμα από αρκετά αέρια.

Άλλος παράγοντας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της ευαισθησίας είναι τα φίλτρα τα οποία σε μεγάλο βαθμό

χρησιμοποιούνται εμπειρικά. Για παράδειγμα οι Fukui και Komatsu[52] ισχυρίζονται ότι το H_2 κατακρατείται από την επιφάνεια του αισθητήρα SnO_2 όταν σε αυτόν έχει εναποτεθεί SiO_2 . Ο Ogawa ισχυρίζεται ότι το πολύ λεπτό στρώμα SnO_2 απορρίπτει την μεθανόλη. Επίσης πλέγματα άνθρακα ή σφαιρών με μικρούς πόρους εμποδίζουν μεγάλα μόρια και μόρια πολύ δραστικά να έρθουν σε επαφή με τον αισθητήρα. Ενώ όλοι οι παραπάνω παράγοντες έχουν μελετηθεί εντατικά, τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί νέοι τρόποι για την παρασκευή αισθητήρων αερίων. Αυτές οι προσπάθειες σχετίζονται με την επιδίωξη να βρεθούν μέθοδοι που αυξάνουν το εμβαδόν των ενεργών επιφανειών στις οποίες γίνεται η χημική αίσθηση. Λόγω του ότι η ευαισθησία του αισθητήρα σχετίζεται με τον λόγο επιφάνειας-όγκου του υμενίου αίσθησης η έρευνα επικεντρώνεται σε τρεις κατευθύνσεις. Η πρώτη σχετίζεται με την έρευνα των ενεργών στρωμάτων που παράγονται από υλικά σε νανοσκόνη (nanopowder), όπου το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται στην κλίμακα του νανομέτρου. Η δομή στην νανομετρική κλίμακα αναμένεται να έχει δραματική επίπτωση στην αποδοτικότερη λειτουργία του αισθητήρα. Η δεύτερη κατεύθυνση αφορά την χρησιμοποίηση ειδικών μεθόδων παρασκευής της μορφής (patterning) του ενεργού στρώματος. Μία από τις μεθόδους αυτές προτείνει την επεξεργασία κατά την οποία γίνεται ανισοτροπική εγχάραξη έτσι ώστε να παρέχεται επιφάνεια αισθητήρα με πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν. Μια δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει την χρησιμοποίηση πορώδους δομής στην βάση ενός υψηλά κατευθυντικού νανοπορώδους στρώματος αλουμινίου. Η τρίτη κατεύθυνση περιλαμβάνει τις τεχνολογίες μέσω των οποίων εναποτίθενται λεπτά υμένα με μέγεθος κόκκου στην κλίμακα του νανομέτρου. Για παράδειγμα ερευνητές έχουν παρατηρήσει αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα όταν πραγματοποιούνται μια ή περισσότερες διακοπές κατά την εναπόθεση WO_3 με μέθοδο reactive rf sputtering. Η αύξηση της ευαισθησίας σχετίζεται με την ελάττωση του μεγέθους των κόκκων που παρατηρήθηκε με την αύξηση του αριθμού των διακοπών της εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερος ήταν ο αριθμός των διακοπών κατά την εναπόθεση τόσο καλύτερη ήταν η συμπεριφορά του υμενίου ως στοιχείο αίσθησης. Η παράταση του χρόνου εναπόθεσης του υμενίου περιλαμβάνει μια νέα πυρήνωση στο υμένιο του οξειδίου του μετάλλου, το σχηματισμό και ανάπτυξη μιας νησίδας και τελικά των σχηματισμό ενός συνεχούς στρώματος.

4.4 Οι βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την ποιότητα ενός αισθητήρα

i. Ευαισθησία (sensitivity)

Η ευαισθησία δίνει το πλάτος του ηλεκτρικού σήματος εξόδου y , για μια δεδομένη συγκέντρωση x , του συγκεκριμένου υπό ανίχνευση αερίου. Η απόλυτη ευαισθησία ορίζεται ως :

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (4.14)$$

ενώ η σχετική ευαισθησία ως :

$$\alpha = 100\% \frac{S}{y} = 100\% \frac{dy}{ydx} \quad (4.15)$$

Σε μερικούς αισθητήρες η ευαισθησία αυξάνει μέχρι ένα μέγιστο κατά τη διάρκεια της ζωής του. Να αναφέρουμε ότι τα στοιχεία αίσθησης υπόκεινται συχνά ένα είδος δηλητηριασμού εξ' αιτίας κάποιων ουσιών που επικάθονται στην επιφάνειά τους ή περιορίζουν την δράση των καταλυτών τους, εφόσον υπάρχουν. Το αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η μείωση της απόκρισής τους.

ii. Επιλεκτικότητα (selectivity)

Είναι η ικανότητα του αισθητήρα να ανιχνεύει ένα συγκεκριμένο αέριο παρουσία διαφόρων αερίων. Η επιλεκτικότητα ενός αισθητήρα στο συγκεκριμένο αέριο, ορίζεται από την αντίστροφη ευαισθησία στα άλλα αέρια, τα οποία υπάρχουν σε συγκέντρωση x'

$$Q(\%) = 100 \frac{dy/dx'}{dy/dx} \quad (4.16)$$

iii. Χρόνος απόκρισης (response time)

Ο χρόνος απόκρισης συμβολίζεται t_{90} και είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να ανέλθει στο 90% της τελικής της τιμής στον κορεσμό.

iv. Χρόνος αποκατάστασης (recovery time)

Στους αισθητήρες αερίων ως χρόνος αποκατάστασης t_{30} ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε η ευαισθησία να κατέλθει στο 30% της μέγιστης τιμής της.

v. Χρόνος ζωής (operating life)

Είναι το ελάχιστο ποσό χρόνου για το οποίο ο αισθητήρας θα λειτουργεί συνεχόμενα ή μέσα σε ένα αριθμό κύκλων ανοίγματος και κλεισίματος χωρίς να μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά λειτουργίας λόγω γήρανσης κάτω από καθορισμένα ποσοστά ανοχής

vi. Ανάλυση (resolution)

Η ανάλυση του αισθητήρα καθορίζει την ελάχιστη μεταβολή Δx που οδηγεί σε ανιχνεύσιμη αλλαγή Δy . Η ανάλυση συχνά περιορίζεται από το θόρυβο και από φαινόμενα υστέρησης του αισθητήρα.

vii. Επαναληψιμότητα (repeatability)

Είναι η ικανότητα του αισθητήρα να αναπαράγει το ίδιο σήμα εξόδου, όταν εφαρμόζεται το ίδιο ερέθισμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

viii. Σταθερότητα (Stability)

Είναι το χαρακτηριστικό που λαμβάνει υπόψιν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων μετά από μακρά χρήση του αισθητήρα.

ix. Όριο ανίχνευσης (Limit of Detection-LOD)

Στην αναλυτική χημεία το όριο ανίχνευσης υπερβαίνεται όταν το σήμα του αναλύτη γίνει τουλάχιστον τριπλάσιο από το επίπεδο θορύβου. Σε αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις δεν μπορεί να δοθούν ποσοτικές μετρήσεις. Το όριο ανίχνευσης χειροτερεύει κατά τη γήρανση του αισθητήρα.

x. Εύρος μέτρησης (Measurand range)

Είναι το εύρος τιμών του μετρούμενου μεγέθους που μπορεί ο αισθητήρας να μετρήσει και καθορίζεται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο.

xi. Χαρακτηριστικά υπερφόρτωσης (Overload characteristics)

Υπερφόρτωση είναι η μέγιστη ποσότητα του μετρούμενου μεγέθους που μπορεί να εφαρμοστεί στον αισθητήρα χωρίς να προκαλέσει αλλαγή στη λειτουργία του κάτω από καθορισμένη ανοχή. Σημαντική παράμετρος των χαρακτηριστικών υπερφόρτωσης είναι ο χρόνος αποκατάστασης, που είναι η ποσότητα του χρόνου που απαιτείται να περάσει μετά την απομάκρυνση των συνθηκών που προκαλούν την υπερφόρτωση για να μπορέσει ξανά ο αισθητήρας να λειτουργήσει στην καθορισμένη ανοχή του.

B. Πειραματικό Μέρος

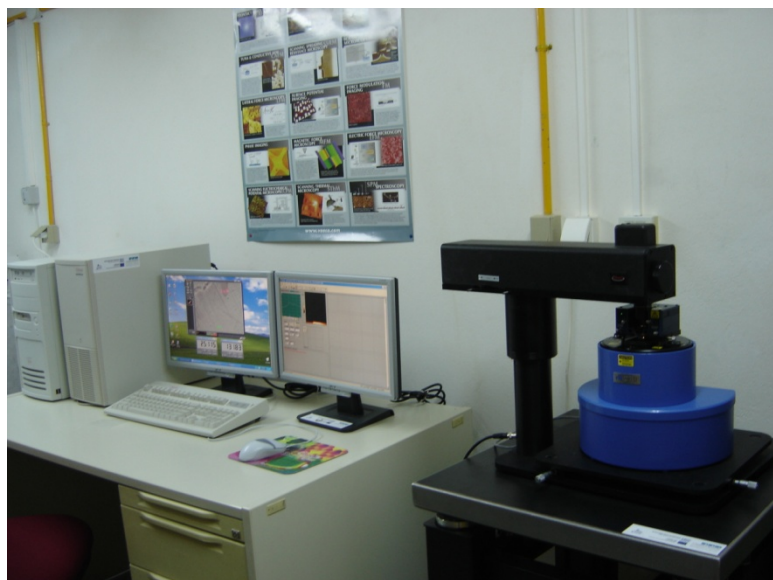
Κεφάλαιο 5^ο

Χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων

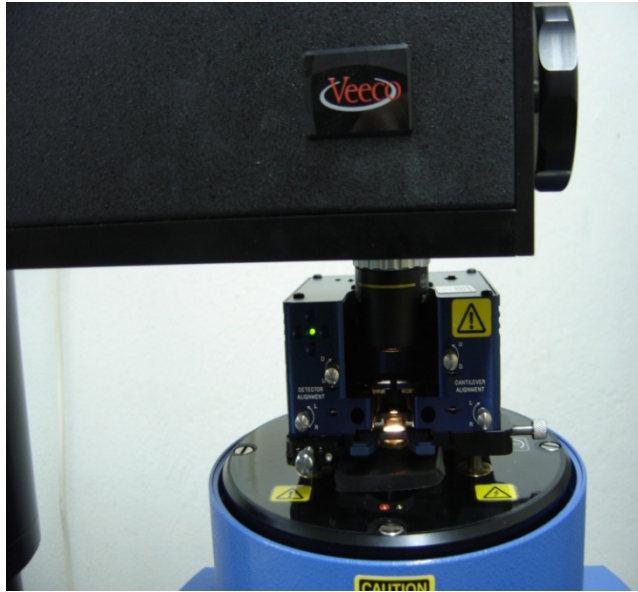
5.1 Εισαγωγή

Στο πειραματικό μέρος που ακολουθεί, αναφέρονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε λεπτά υμένια οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO), του Νικελίου (NiO) και του Χαλκού (Cu_xO) για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους και την μορφολογική τους ανάλυση με μικροσκόπια ατομικής δύναμης (AFM). Τα δείγματα NiO και Cu_xO που μελετώνται, κατασκευάστηκαν με εναπόθεση με παλμικό laser (PLD) στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, ενώ τα δείγματα ZnO κατασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο στο Εργαστήριο Έρευνας Ημιαγωγών και Νανοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου του Maryland.

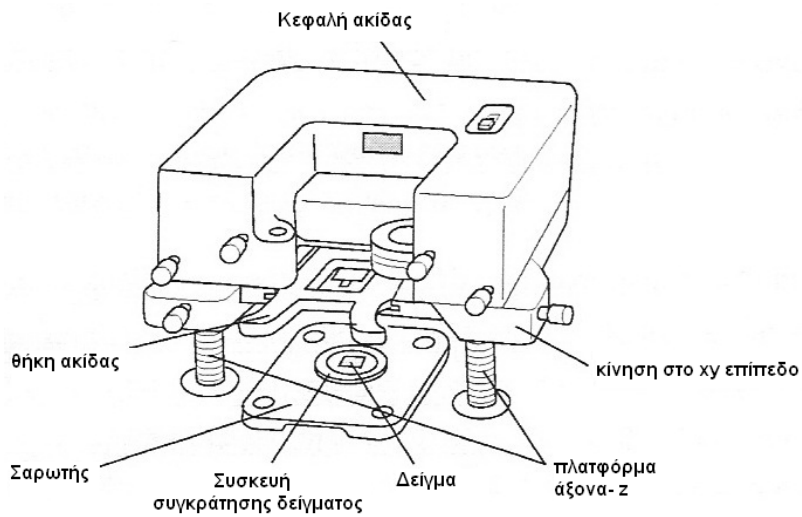
Στα δείγματα που αναπτύχθηκαν ελήφθησαν εικόνες AFM με τη βοήθεια μικροσκοπίου τύπου CP-II της Veeco Instruments, στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για τη μελέτη της μορφολογίας τους.



Σχήμα 5.1 Το AFM στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

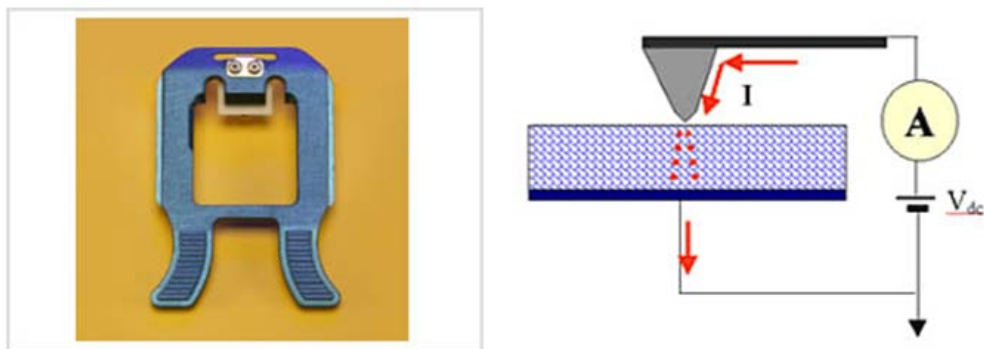


Σχήμα 5.2 Φωτογραφία κεφαλής μικροσκοπίου AFM



Σχήμα 5.3 Σχηματικό διάγραμμα κεφαλής μικροσκοπίου AFM

Η λειτουργία του AFM ορίστηκε ως contact mode και οι μετρήσεις έγιναν στον αέρα. Παρακάτω φαίνεται η ακίδα του contact mode και η ροή του ρεύματος σε αυτή τη λειτουργία.

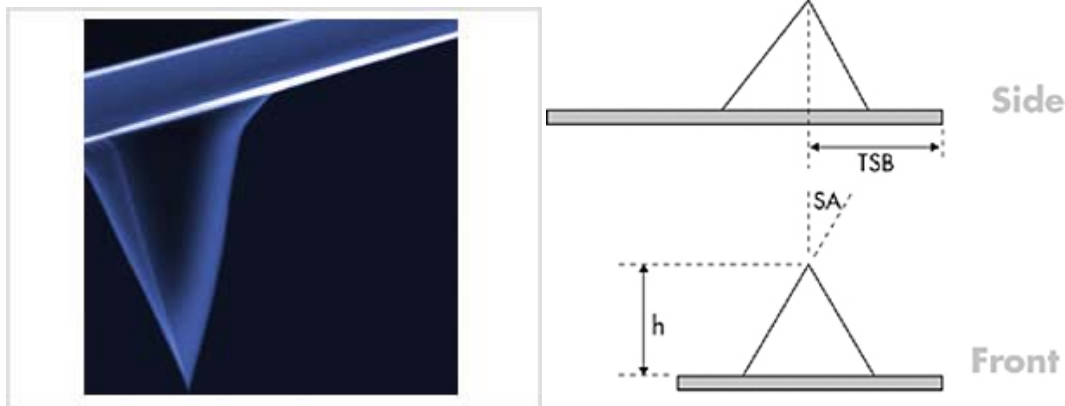


Σχήμα 5.4 Ακίδα contact mode και η λειτουργία της

Η ακίδα που χρησιμοποιείται είναι περιστρεφόμενη για καλύτερη και συμμετρική απεικόνιση χαρακτηριστικών πάνω από 200nm.

Προδιαγραφές ακίδας:

γεωμετρία:	ανιστροπική
Ύψος Ακίδας (h):	15 - 20μm
Εμπρόσθια Γωνία (FA):	15 ± 2°
Οπίσθια Γωνία (BA):	25 ± 2°
Πλευρική Γωνία (SA):	17.5 ± 2°
Ακτίνα Ακίδας (Nom):	10nm
Ακτίνα Ακίδας (Max):	12.5nm
Υποχώρηση Ακίδας(TSB)(Nom):	15μm
Ακτίνα Ακίδας (TSB)(RNG):	5 - 25μm



Σχήμα 5.5 Γεωμετρία Ακίδας

Τα μεγέθη που υπολογίζει το AFM κατά τη διάρκεια της μέτρησης ορίζονται παρακάτω[46].

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

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

Area RMS (μέση τετραγωνική τραχύτητα): Ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα των τετραγώνων της μέσης τιμής, της απόστασης των σημείων από τη μέση τιμή της εικόνας.

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

Avg. Height (μέσο ύψος): Είναι ο αριθμητικός μέσος που ορίζεται ως το άθροισμα των τιμών όλων των υψών διαιρεμένων με τον αριθμό των σημείων.

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

Max. Range (Zmax): Είναι η μέγιστη απόσταση μεταξύ κορυφής και «κοιλιάδας» στην επιφάνεια.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στους χώρους του ίδιου εργαστηρίου.

Οι ηλεκτρικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν ήταν η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ), η συγκέντρωση και η κινητικότητα των κυρίαρχων ελεύθερων φορέων (n και μ_n αντίστοιχα όταν οι φορείς πλειονότητας είναι ηλεκτρόνια, p και μ_p όταν πρόκειται για οπές). Για την εύρεση των τιμών των παραμέτρων αυτών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Van der Pauw, η οποία παρουσιάστηκε αναλυτικά. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μια μεθόδων ηλεκτρικού χαρακτηρισμού τεσσάρων επαφών και παρέχει με ακρίβεια μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης καθώς και του συντελεστή Hall ομογενών και συμμετρικών (ως προς το πάχος και την περίμετρο αντίστοιχα) υμενίων ημιαγωγικών υλικών.

5.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου

Τα υμένια ZnO που χρησιμοποιήθηκαν, σχηματίστηκαν με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser επάνω σε υποστρώματα p-τύπου Si και n-τύπου Si, με/ή χωρίς στρώμα SiO₂. Σκοπός της ανάπτυξης τους ήταν η επίτευξη p-τύπου αγωγιμότητας χωρίς προσμείξεις.

5.2.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Η μέτρηση της τιμής της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) (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 επαφές να βρίσκονται συμμετρικά τοποθετημένες στην περίμετρό τους και το μέγεθός τους να είναι ίδιο (πάχος και διάμετρος). Οι επαφές αυτές είναι ωμικές. Ωμική λέγεται η επαφή που δεν δυσκολεύει την κίνηση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή η αντίσταση της επαφής ηλεκτροδίου-ημιαγωγού είναι μικρή σε σχέση με την αντίσταση του ημιαγωγού και η σχέση I-V είναι γραμμική.

Οι επαφές που δημιουργήθηκαν για την πραγματοποίηση των μετρήσεων έγιναν με τη χρήση ειδικής αγωγίμης “ασημόκολλας” (silver paint), που χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Η κόλλα αυτή περιέχει κάποιο διαλύτη (σε αρκετό μεγάλο ποσοστό) και γι’ αυτό

απαιτείται να στεγνώσει καλά, να εξατμιστεί δηλαδή ο διαλύτης έτσι ώστε να αποκτήσει η επαφή συνοχή με το υμενίο και να μην επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μέτρηση [38]. Για τον λόγο αυτό οι μετρήσεις γίνονται συνήθως μια μέρα μετά την δημιουργία των επαφών.

Η μέτρηση του συντελεστή Hall πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου με διάνυσμα έντασης κάθετο στην επιφάνεια των υμενίων (άξονας-z). Η ζητούμενη τάση Hall προέκυψε επίσης με διαδοχικές I-V μετρήσεις και κατ' επέκταση και ο συντελεστής Hall. Από το πρόσημο της τάσης αυτής καθορίζεται ο τύπος των ελεύθερων φορέων πλειονότητας. Στη συνέχεια υπολογίστηκε, με τη βοήθεια της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, η κινητικότητα και η συγκέντρωση των φορέων.

Οι παράμετροι που μεταβάλλονταν στην κάθε εναπόθεση ήταν:

- i. η πίεση του οξυγόνου στον θάλαμο της εναπόθεσης
- ii. η θερμοκρασία εναπόθεσης
- iii. καθώς και το υπόστρωμα πάνω στο οποίο έγινε η εναπόθεση

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των ηλεκτρικών μετρήσεων των υμενίων ZnO.

Κωδικός δείγματος	1/23/09	2/24/09	3/11/2009	11/19/08
υπόστρωμα	on p-Si with SiO ₂ native	on p-Si	on p-Si	on n-Si with native oxide
Πίεση O ₂ (Torr)	2,6x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁵
T °C	250	300	300	250
πάχος υμενίου (nm)	300	300	310	300
mJ	200	200	200	200
ρ (Ωcm)	0,00033	0,00564	0,0067	0,00005
μ (cm ² /V.sec)	6,66	88,98	129,94	21,8
Συγκέντρωση φορέων(cm ⁻³)	2,87x10 ²¹	1,24x10 ¹⁹	7,17x10 ¹⁸	5,89x10 ²¹
R _H (m ³ /Cb)	-2,18x10 ⁻⁹	5,02x10 ⁻⁷	8,71x10 ⁻⁷	-1,06x10 ⁻⁹
τύπος ημιαγωγού	n	p	p	n

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υμενίων ZnO

Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο εναπόθεσης (PLD), όπως είπαμε, και μάλιστα με το ίδιο σύστημα (στο Πανεπιστήμιο του Maryland).

Παρατηρώντας τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα, μπορούμε να βγάλουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα.

Όπως αναφέραμε και στο θεωρητικό μέρος όπου μιλήσαμε αναλυτικά για το οξείδιο του Ψευδαργύρου, η ανάπτυξη υψηλής ποιότητας p-τύπου ZnO έχει αποδειχθεί πραγματικά δύσκολη. Ο λόγος είναι, κυρίως, η έντονη επίδραση αυτό-αντιστάθμισης των ενδογενών ατελειών.

Η πίεση του οξυγόνου παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη δημιουργία p-τύπου ZnO [39].

Από άλλες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι για θερμοκρασίες υποστρώματος πάνω από 250°C κατά την εναπόθεση, η αγωγιμότητα επιφάνειας του ZnO είναι ομοιόμορφη [40].

Κάτι τέτοιο, εξασφαλίζει την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου Van der Pauw για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υμενίων. Η αλήθεια είναι ότι το παραπάνω διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, όπου οι τιμές ρεύματος και τάσης ήταν αρκετά σταθερές.

Τα δείγματα που αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα p-Si και με υψηλή θερμοκρασία βρέθηκε ότι είναι p-τύπου και όχι n που είναι η εγγενής αγωγιμότητα του ZnO, παρόλο που η πίεση είναι ίδιας τάξεως με εκείνη των άλλων δύο υμενίων.

Από τα υμένια που μελετήθηκαν, εκείνο με την υψηλότερη πίεση έχει τη μικρότερη ειδική αντίσταση[41] και την υψηλότερη κινητικότητα, τόσο για τα n-τύπου όσο και για τα p-τύπου.

5.2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

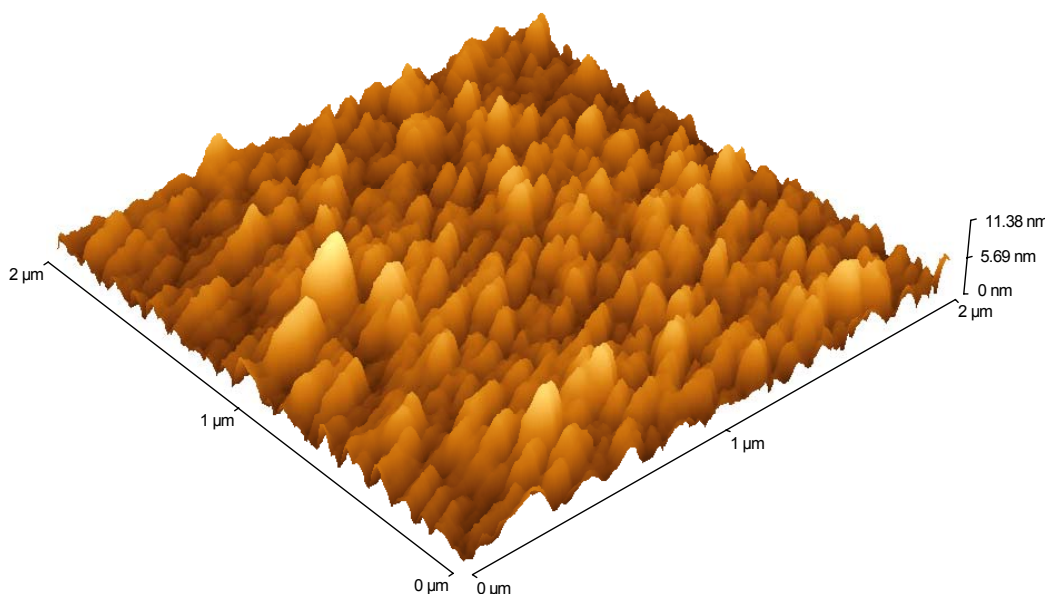
Κωδικός δείγματος	1/23/09	2/24/09	3/11/2009	11/19/08
υπόστρωμα	on p-Si with SiO ₂ native	on p-Si	on p-Si	on n-Si with native oxide
Πίεση O ₂ (Torr)	2,6x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁵
T °C	250	300	300	250
πάχος υμενίου (nm)	300	300	310	300
Μέση επιφανειακή τραχύτητα (nm)	1,3250	1,2220	1,3796	2,7267

Πίνακας 5.2 Τραχύτητα δειγμάτων ZnO

Από τον παραπάνω πίνακα, βλέπουμε ότι το δείγμα με τη χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία(11/19/08) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τραχύτητα, αυτό φαίνεται και στα σχήματα 5.17 και 5.18 όπου η μέγιστη απόσταση των κορυφών από τις “κοιλιάδες” βρίσκεται στα 20 nm.

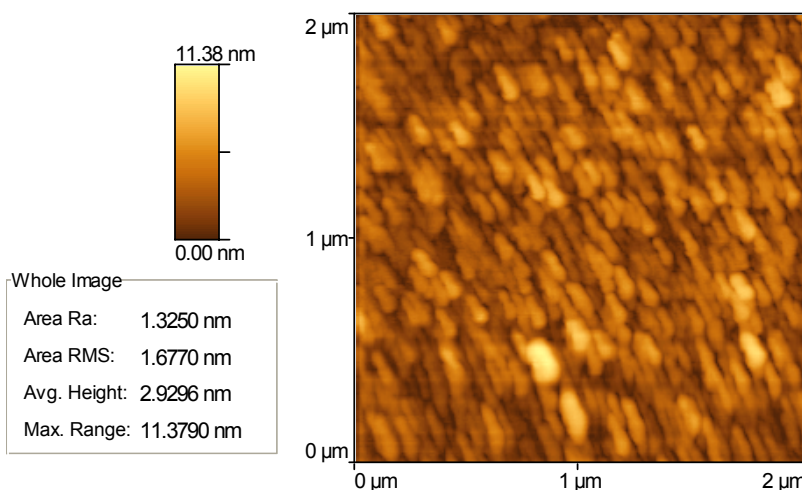
Επίσης, το δείγμα 2/24/09 που αναπτύχθηκε στους 300 °C (σχήμα 5.14-5.15) παρουσιάζει υποδιπλάσια μέση τραχύτητα από αυτή του δείγματος 11/19/08. Η υψηλή θερμοκρασία εναπόθεσης ευνοεί την μετακίνηση των επιφανειακών ατόμων, βοηθώντας έτσι στην ενσωμάτωση των ατόμων Zn και O στις θέσεις πλέγματος, με αποτέλεσμα η επιφανειακή τραχύτητα να ελαττώνεται[42].

ΔΕΙΓΜΑ 1/23/09



Σχήμα 5.6 Εικόνα AFM δείγματος 1/23/09

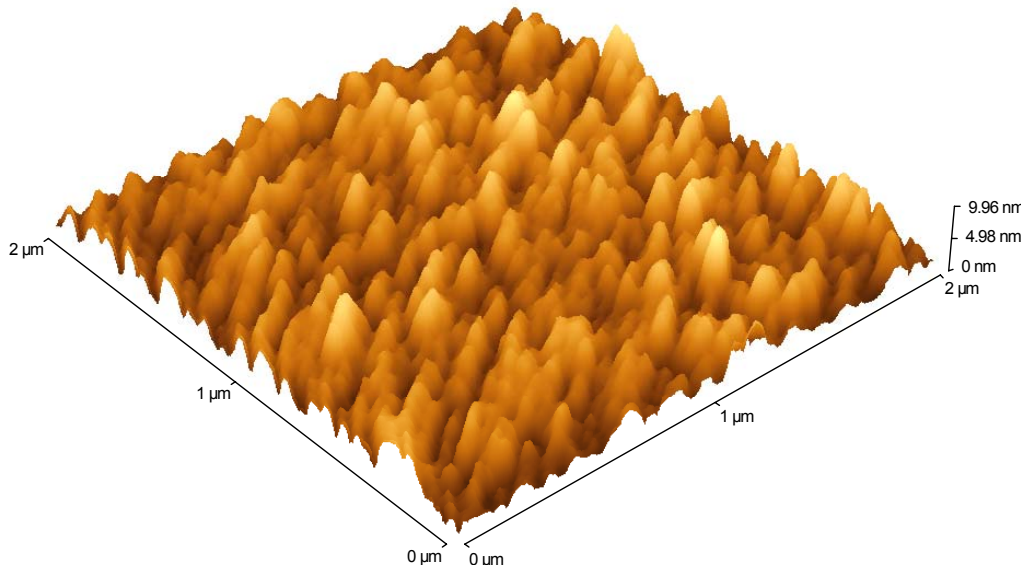
ΔΕΙΓΜΑ 1/23/09



Σχήμα 5.7 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας δείγματος 1/23/09

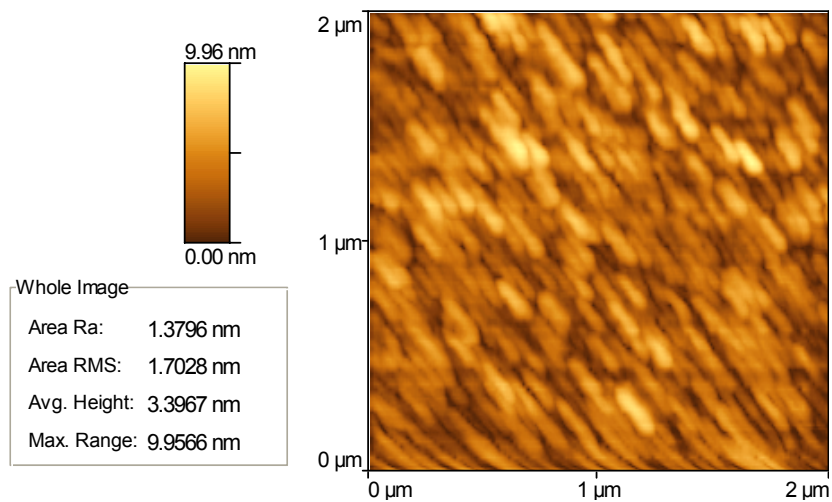
Βλέπουμε ότι το ύψος των σωματιδίων παραμένει σταθερό σε όλη σχεδόν την σαρωμένη επιφάνεια, εκτός από ένα μικρό μέρος της επιφάνειας στο κάτω μέρος της εικόνας όπου και παρατηρείται διαφορά στην απόχρωση.

ΔΕΙΓΜΑ 3/11/09



Σχήμα 5.8 Εικόνα AFM δείγματος 3/11/09

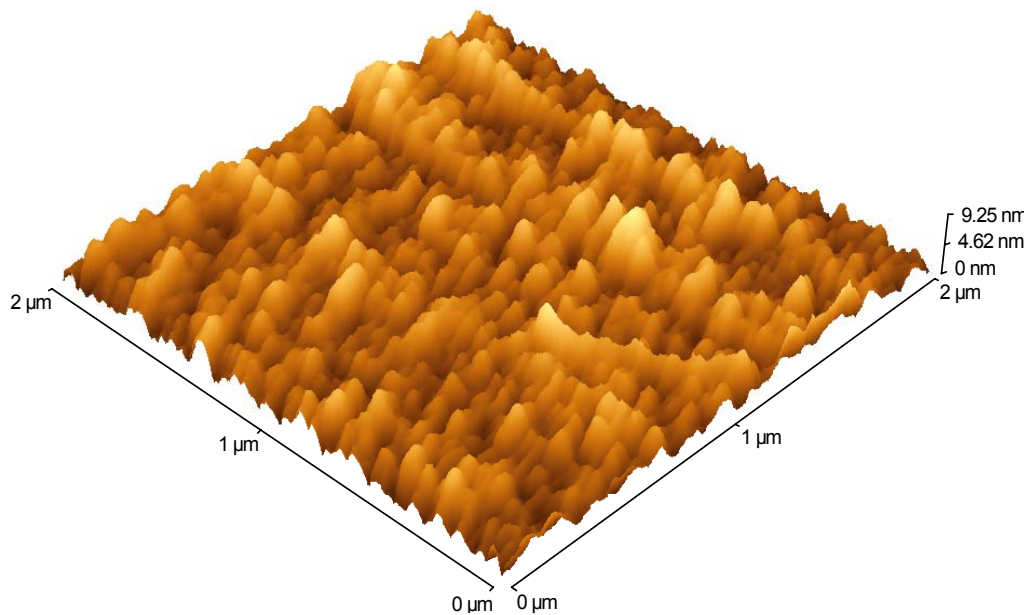
ΔΕΙΓΜΑ 3/11/09



Σχήμα 5.9 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας δείγματος 3/11/09

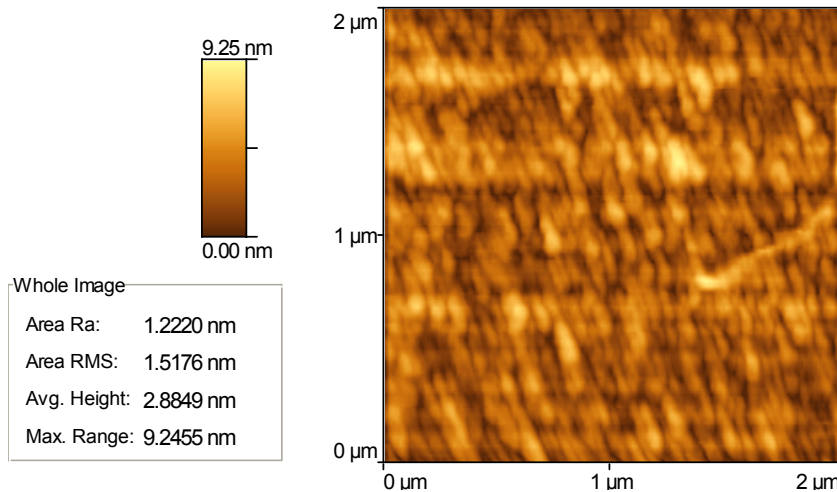
Και στο δείγμα αυτό δεν παρατηρείται ιδιαίτερα μεγάλη τραχύτητα. Βλέπουμε, ωστόσο, ότι τα σωματίδια με το μεγαλύτερο ύψος είναι περισσότερα από εκείνα του προηγούμενου δείγματος.

ΔΕΙΓΜΑ 2/24/09



Σχήμα 5.10 Εικόνα AFM δείγματος 2/24/09

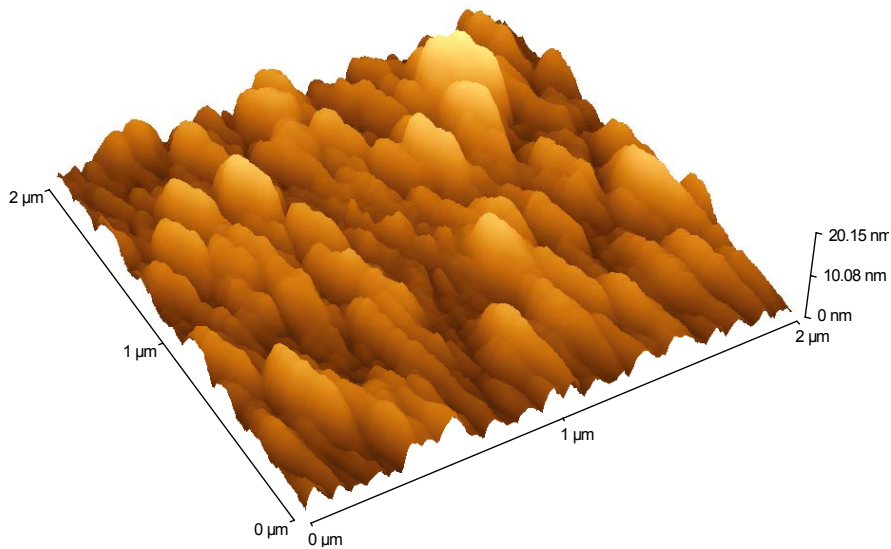
ΔΕΙΓΜΑ 2/24/09



Σχήμα 5.11 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας δείγματος 2/24/09

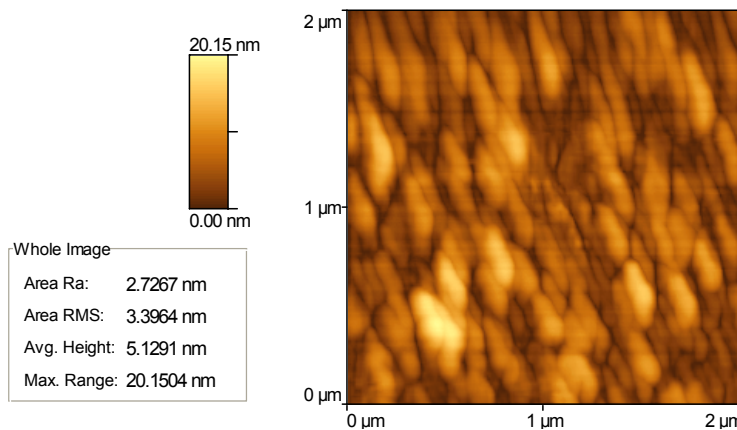
Στο δείγμα αυτό παρατηρούμε ότι τα σωματίδια με το μέγιστο ύψος είναι συγκεντρωμένα αρκετά κοντά.

ΔΕΙΓΜΑ 11/19/08



Σχήμα 5.12 Εικόνα AFM δείγματος 11/19/08

ΔΕΙΓΜΑ 11/19/08



Σχήμα 5.13 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας δείγματος 11/19/08

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει την μέγιστη τραχύτητα, και πράγματι στην δύο προηγούμενες εικόνες βλέπουμε ότι υπάρχουν εμφανείς κορυφές και “κοιλιάδες”.

Συγκρίνοντας την τραχύτητα των δειγμάτων 2/24/09 και 3/11/09 τα οποία είναι p-τύπου οξειδία, καθώς και τα 1/23/09 και 11/19/08 τα οποία είναι n-τύπου οξειδία, παρατηρούμε ότι και στους δύο τύπους αγωγιμότητας, το δείγμα με τη μεγαλύτερη πίεση έχει περισσότερα σωματίδια ανά μονάδα επιφάνειας και μεγαλύτερη συγκέντρωση φορέων [44].

5.3 Οξείδιο του Νικελίου

Όμοια με το ZnO έγιναν μετρήσεις ηλεκτρικές και μορφολογικές και για τα δείγματα NiO.

5.3.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Κωδικός δείγματος	101008	081008
υπόστρωμα	on SiO ₂ /Si	on SiO ₂ /Si
Πίεση O ₂ (mbar)	0,1	0,4
T °C	200	200
ρ (Ωcm)	71,92790	37,18720
μ (cm ² /V.sec)	55,64	76,99
Συγκέντρωση φορέων(cm ⁻³)	1,56x10 ¹⁵	2,18x10 ¹⁵
R _H (m ³ /Cb)	-4,00x10 ⁻³	-2,86x10 ⁻⁶
τύπος ημιαγωγού	n	n

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων λεπτών υμενίων NiO

Τα δείγματα του οξειδίου του Νικελίου αναπτύχθηκαν με μόνη μεταβλητή παράμετρο την πίεση του Οξυγόνου στον θάλαμο της εναπόθεσης.

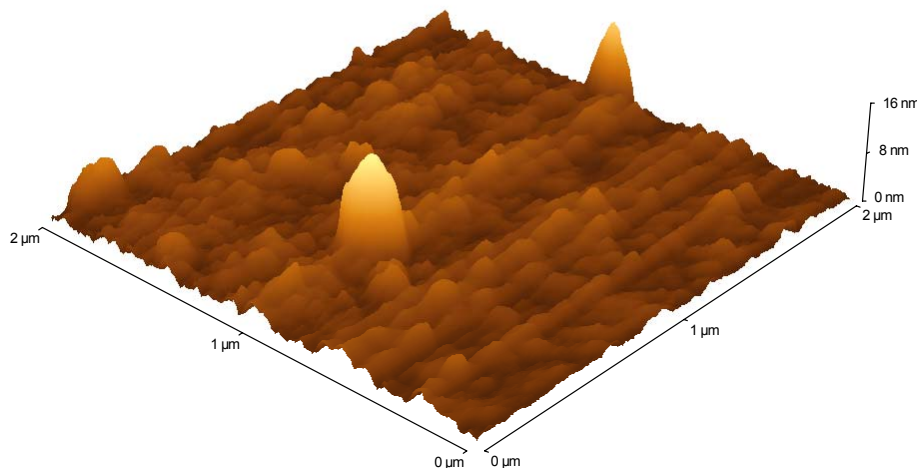
Παρατηρούμε ότι σε αυτές τις χαμηλές πιέσεις οξυγόνου, το NiO συμπεριφέρεται ως n-τύπου ημιαγωγός. Μια πιθανή εξήγηση της μεταβολής αυτής της αγωγιμότητας του NiO είναι η ύπαρξη περίσσειας ατόμων Ni απ' ότι O₂, στη περίπτωση των χαμηλών πιέσεων. Μετά από κάποιο οριακό σημείο πίεσης οξυγόνου, βέβαια, η περίσσεια ατόμων Ni αντισταθμίζεται από το οξυγόνο και την ίδια στιγμή οι οπές που δημιουργούνται από τα κενά Ni είναι οι φορείς που υπερισχύουν (p-τύπου ημιαγωγός).[38],[43]

Όσο ελαττώνεται η πίεση του οξυγόνου ελαττώνεται η συγκέντρωση των φορέων και αυξάνεται η αντίσταση φύλλου.

Όταν αυξάνεται η πίεση του οξυγόνου αυξάνεται και η ποσότητα των ατόμων που συμμετέχουν στην ανάπτυξη του υμενίου συμβάλλοντας στο περιορισμό των διακένων οξυγόνου στο πλέγμα που σχηματίζεται. Οι κενές θέσεις οξυγόνου αποτελούν, όπως γνωρίζουμε, δότες που συμβάλλουν στην αγωγιμότητα.

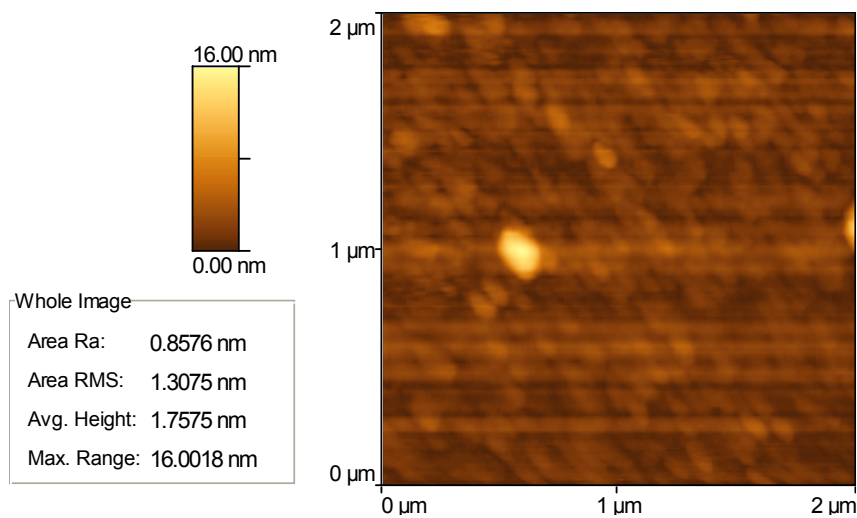
5.3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

ΔΕΙΓΜΑ 101008



Σχήμα 5.14 Εικόνα AFM δείγματος 101008

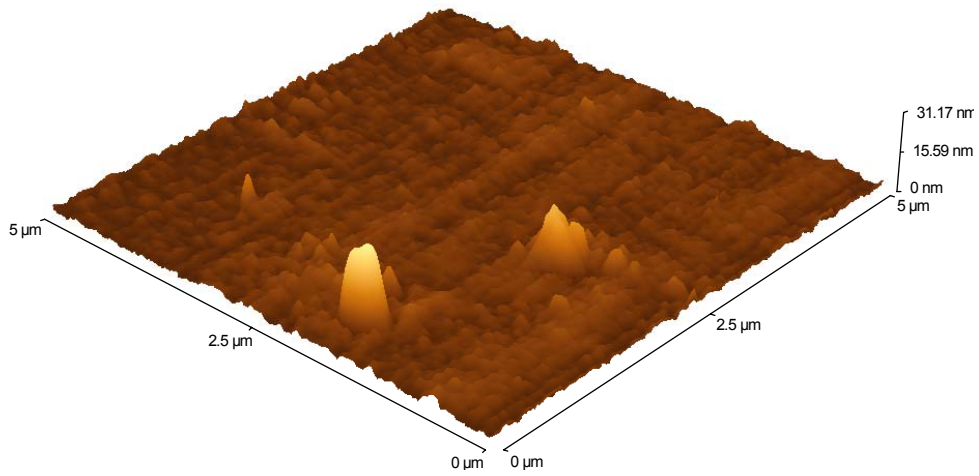
ΔΕΙΓΜΑ 101008



Σχήμα 5.15 Αποτελέσματα ανάλυσης τραχύτητας 101008

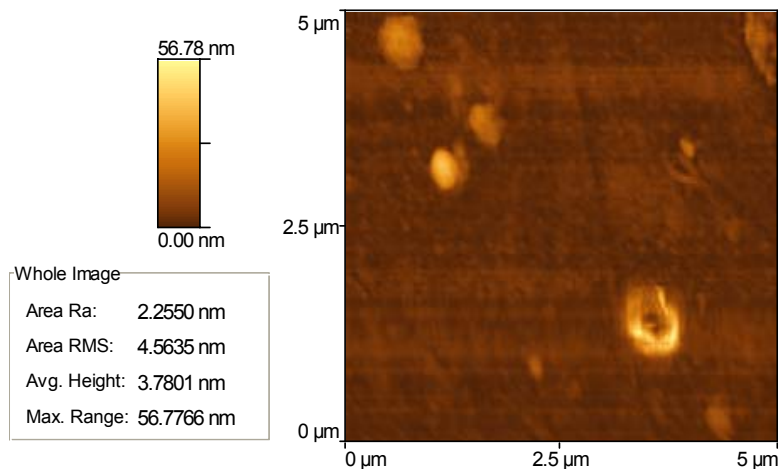
Παρατηρούμε ότι υπάρχουν κάποιες ελάχιστες κορυφές με αρκετά μεγάλο ύψος όμως.

ΔΕΙΓΜΑ 081008



Σχήμα 5.16 Εικόνα AFM δείγματος 081008

ΔΕΙΓΜΑ 081008



Σχήμα 5.17 Αποτελέσματα ανάλυσης τραχύτητας 081008

Στο δείγμα αυτό υπάρχουν σχετικά περισσότερες κορυφές επίσης μεγάλο ύψος, αλλά παρατηρείται και η δημιουργία κάποιων κρατήρων με μεγάλο βάθος.

Κωδικός δείγματος	101008	081008
υπόστρωμα	on SiO ₂ /Si	on SiO ₂ /Si
Πίεση O ₂ (mbar)	0,1	0,4
Μέση τραχύτητα (nm)	0,8576	2,2550
Μέσο ύψος	1,7575	3,7801

Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα μορφολογικής ανάλυσης λεπτών υμενίων NiO

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται το μέγιστο ύψος των σωματιδίων καθώς και η διάμετρός τους και η τραχύτητα του δείγματος.

5.4 Οξείδια του Χαλκού

Όμοια με τα δύο προηγούμενα οξείδια, μελετήσαμε και τα οξείδια του Χαλκού (Cu_xO).

5.4.1 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Κωδικός δείγματος	250609	240609
υπόστρωμα	Γυαλί	οξειδωμένο Si
Πίεση O_2 (mbar)	0,4	0,4
T $^{\circ}\text{C}$	200	200
Ενέργεια laser (mJ/παλμό)	6000	6000
ρ (Ωcm)	86,31459	166,3177
μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	9,78	132,73
Συγκέντρωση φορέων (cm^{-3})	$7,41 \times 10^{15}$	$2,83 \times 10^{14}$
R_H (m^3/Cb)	$8,44 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-2}$
τύπος ημιαγωγού	p	p

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων υμενίων Cu_xO

Τα δύο δείγμα αναπτύχθηκαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με την μέθοδο PLD. Η μόνη τους διαφορά είναι το υπόστρωμα. Η εναπόθεση για το στοιχείο-δείγμα 250609 έγινε πάνω σε γυαλί, ενώ για το 240609 πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο.

Παρατηρούμε ότι το δείγμα που έχει αναπτυχθεί πάνω στο υπόστρωμα του πυριτίου παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική αντίσταση, κινητικότητα φορέων καθώς και μεγαλύτερο (κατά 2 τάξης μεγέθους) συντελεστή Hall. Η συγκέντρωση φορέων είναι αρκετά μικρότερη απ' ότι στο δείγμα που έχει αναπτυχθεί πάνω στο γυαλί, κάτι που όμως είναι λογικό αν θυμηθούμε τη σχέση (2.16).

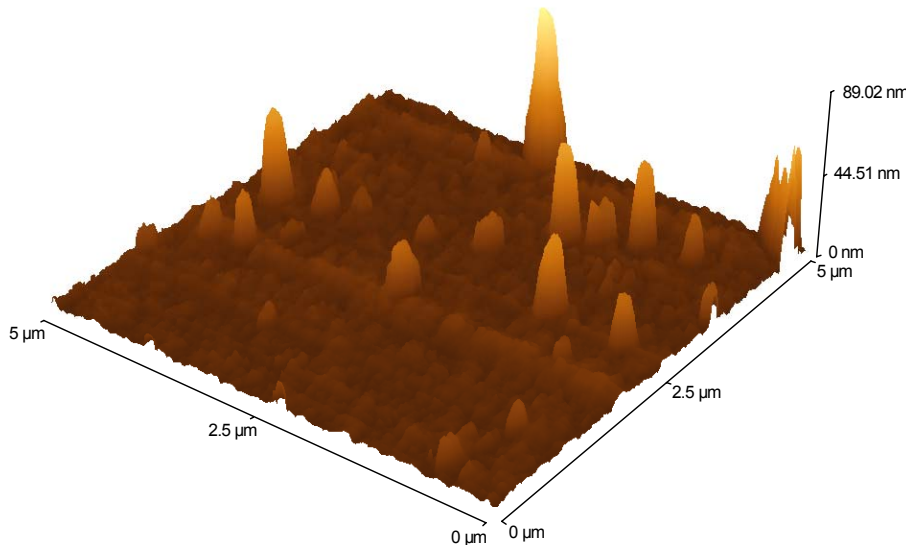
Το γυαλί είναι άμορφο υλικό ενώ το πυρίτιο έχει κρυσταλλική δομή. Όταν, λοιπόν, γίνεται εναπόθεση πάνω στο πυρίτιο το εναποτιθέμενο υλικό ακολουθεί την κρυσταλλικότητα του πυριτίου. Αντίθετα, πάνω στο γυαλί δεν ακολουθεί κάποια δομή. Το φαινόμενο αυτό δικαιολογεί την ιδιαίτερα μεγάλη κινητικότητα που παρατηρείται στο δείγμα που αναπτύχθηκε πάνω στο οξειδωμένο πυρίτιο σε σχέση με εκείνη του δείγματος πάνω στο γυαλί.

Εκτός από τα δύο αυτά δείγματα, αναπτύχθηκε και ένα ακόμη δείγμα. Το δείγμα αυτό (08090) αναπτύχθηκε με τις ίδιες συνθήκες με τα άλλα δύο δείγματα πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο. Η διαφορά του από το δείγμα 240609 είναι ότι στο δείγμα αυτό μετά την εναπόθεση του οξειδίου του Χαλκού, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση σωματιδίων Χρυσού.

Ηλεκτρικές μετρήσεις του δείγματος αυτού δεν παρουσιάζονται λόγω της πολύ μεγάλης αντίστασης που είχαν τα δείγματα. Ενδεικτικά, η μέση τιμή της αντίστασής τους στους 140°C ήταν 50MΩ.

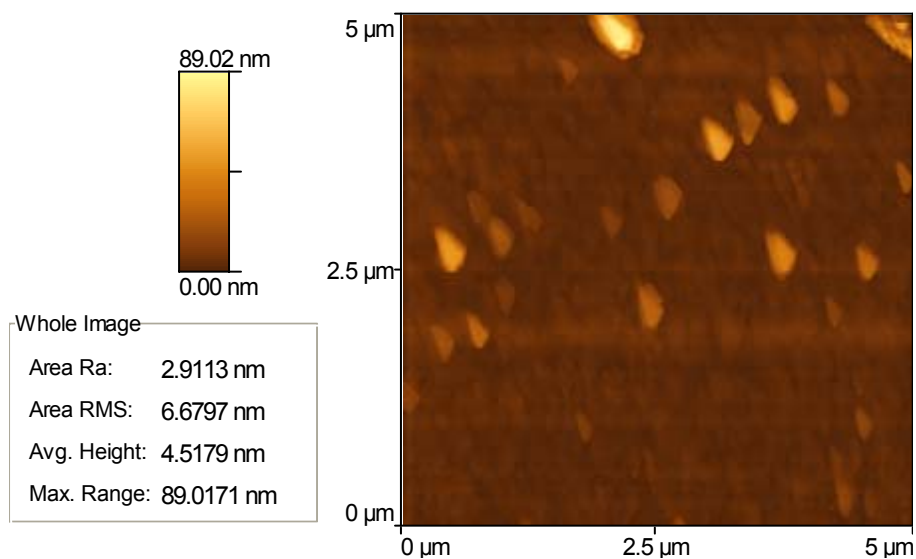
5.4.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

ΔΕΙΓΜΑ 240609



Σχήμα 5.18 Εικόνα AFM υμενίου πάνω σε οξειδωμένο SI

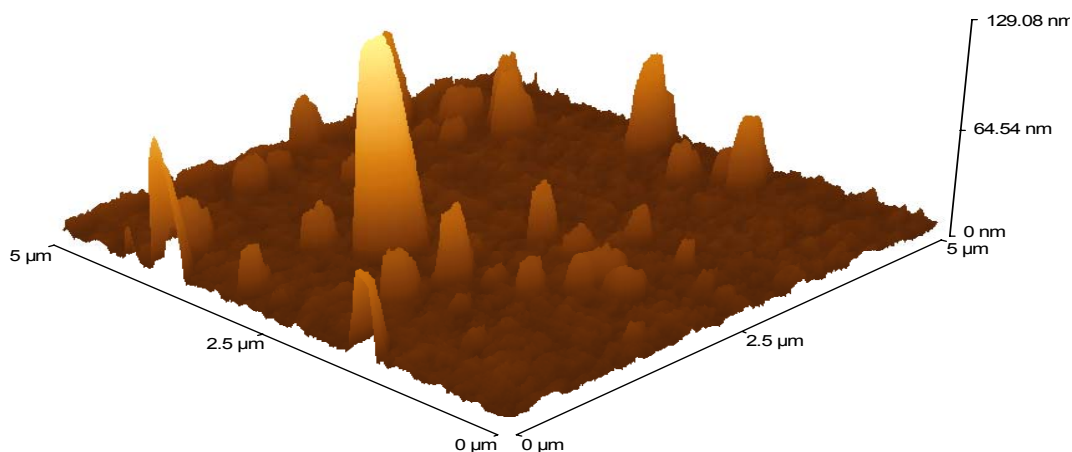
ΔΕΙΓΜΑ 240609



Σχήμα 5.19 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας υμενίου πάνω σε οξειδωμένο SI

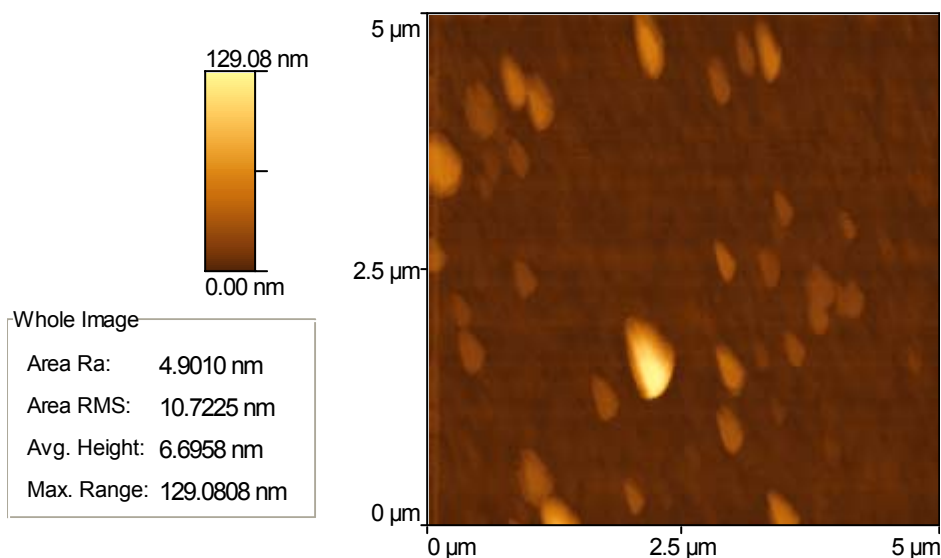
Στο δείγμα που αναπτύχθηκε πάνω στο οξειδωμένο Si, παρατηρούμε αρκετές κορυφές διασκορπισμένες στην σαρωμένη επιφάνεια.

ΔΕΙΓΜΑ 250609



Σχήμα 5.20 Εικόνα AFM υμενίου πάνω σε γυαλί

ΔΕΙΓΜΑ 250609



Σχήμα 5.21 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας υμενίου πάνω σε γυαλί

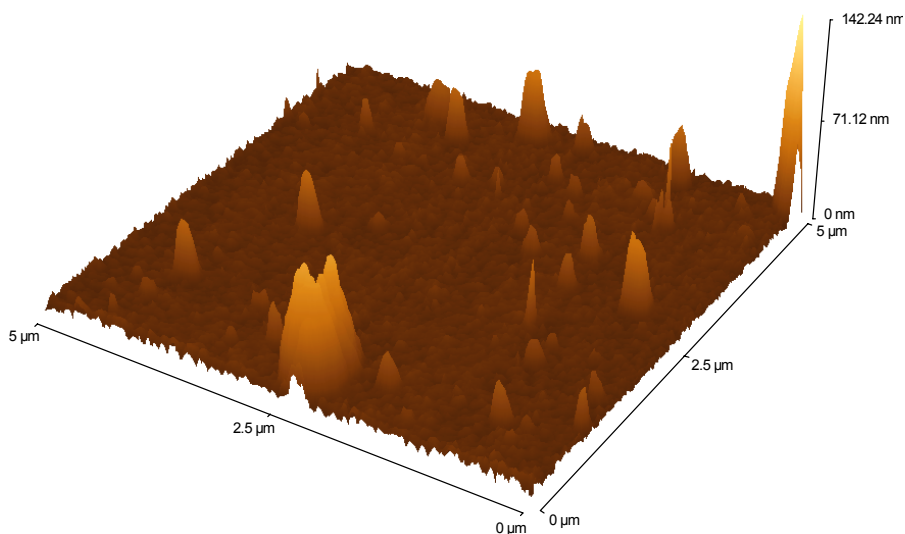
Από την AFM ανάλυση παρατηρήσαμε ότι το δείγμα που αναπτύχθηκε πάνω στο γυαλί παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη τραχύτητα. Κάτι που, όπως αναφέραμε προηγουμένως, οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι το γυαλί είναι άμορφο και το εναποτιθέμενο υλικό “τακτοποιείται άτακτα”.

Αυτή η μεγάλη τραχύτητα μας οδηγεί στην υπόθεση ότι το δείγμα αυτό θα παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης σε περιβάλλον αερίου, καθώς και μεγάλους χρόνους αποκατάστασης.

Βλέπουμε ότι και στα δύο δείγματα που αναπτύχθηκαν χωρίς χρυσό, το πλήθος των σωματιδίων ανά επιφάνεια είναι σχεδόν ίδιο και ίδιου μεγέθους/διαμέτρου. Λογικό, αν αναλογιστούμε ότι οι συνθήκες εναπόθεσης ήταν ίδιες.

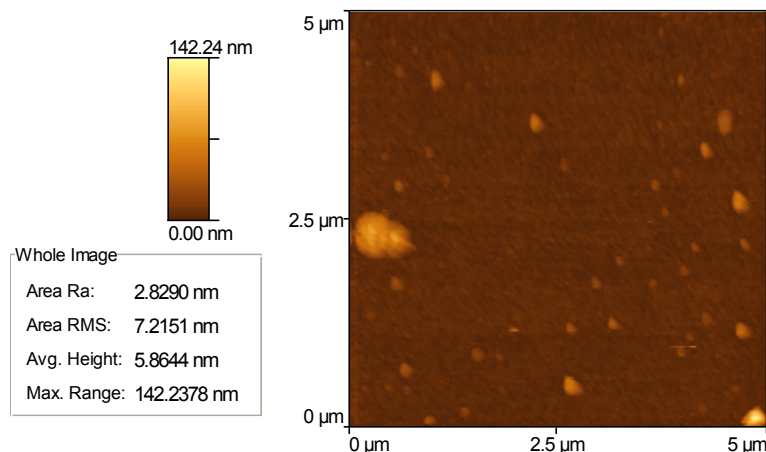
Στη συνέχεια παραθέτουμε τις εικόνες του δείγματος 080909 που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου με νανοσωματίδια Au στην επιφάνειά του και με συνθήκες εναπόθεσης ίδιες με αυτές των άλλων δύο δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ 080909



Σχήμα 5.22 Εικόνα AFM υμενίου με νανοσωματίδια Au

ΔΕΙΓΜΑ 080909



Σχήμα 5.23 Αποτέλεσμα ανάλυσης τραχύτητας υμενίου με νανοσωματίδια Au

Συγκρίνοντας την εικόνα του δείγματος αυτού με το 240609, το οποίο έχει αναπτυχθεί και εκείνο πάνω σε οξειδωμένο Si αλλά χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού στην επιφάνειά του, βλέπουμε ότι το πλήθος των σωματιδίων είναι σχεδόν ίδιο και στις δύο περιπτώσεις.

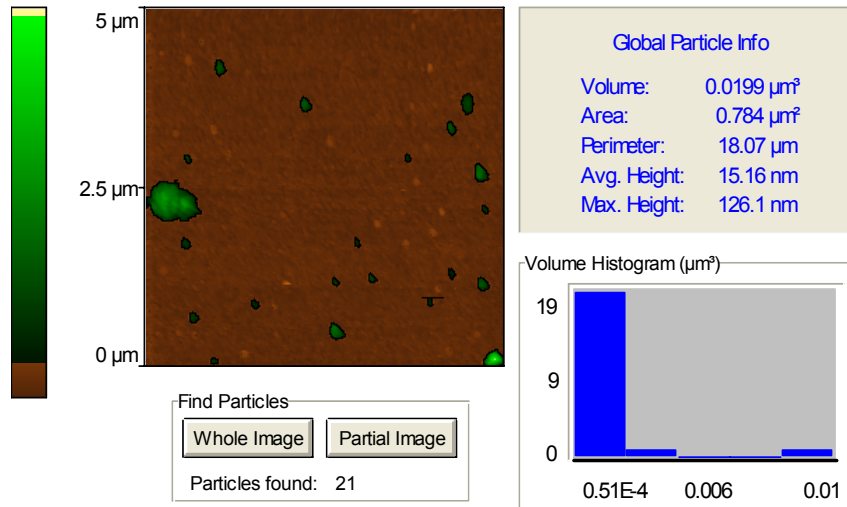
Κωδικός δείγματος	240609	080909
nanoparticles	όχι	Au
Μέση τραχύτητα (nm)	2,9113	2,8290
Μέγιστο ύψος σωματιδίων (nm)	89,0171	142,2378

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα μορφολογικής ανάλυσης δειγμάτων Cu_xO με ή χωρίς νανοσωματίδια Au

Το δείγμα 240609 παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη τραχύτητα, ωστόσο, το μέγιστο ύψος των σωματιδίων στο δείγμα 080909 είναι αρκετά μεγαλύτερο. Αυτή η μεγάλη διαφορά στο ύψος των σωματιδίων στα δύο δείγματα οφείλεται στο γεγονός ότι η εναπόθεση του Χρυσού έγινε μετά την εναπόθεση του οξειδίου του Χαλκού. Είχε, δηλαδή, ήδη δημιουργηθεί το ένα πρώτο επίπεδο με ένα μέγιστο ύψος και στη συνέχεια, η εναπόθεση του Χρυσού έγινε πάνω στο επίπεδο αυτό.

Βάσει αυτής της λογικής, στο επόμενο σχήμα σχήμα έγινε μια προσπάθεια εντοπισμού των σωματιδίων του Χρυσού. Συγκεκριμένα, με πράσινο χρώμα χρωματίστηκαν τα σωματίδια εκείνα που είχαν αρκετά μεγάλο ύψος και υποτέθηκε ότι είναι αυτά του Χρυσού.

ΔΕΙΓΜΑ 080909



Σχήμα 5.24 Εντοπισμός σωματιδίων Χρυσού πάνω στο δείγμα

Στην σαρωμένη επιφάνεια των 25 μm² τα σωματίδια του Χρυσού καταλαμβάνουν μια επιφάνεια 0,783 μm². Το μέσο και το μέγιστο ύψος των σωματιδίων αυτών είναι 15,16nm και 126,1nm αντιστοίχως και η μέση περίμετρός τους υπολογίστηκε 18,07μm.

Δυστυχώς, όμως, με την AFM ανάλυση δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι εάν τα σωματίδια αυτά είναι οξείδιο του χαλκού ή χρυσός.

Κεφάλαιο 6^ο

Χρήση Οξειδίων του Χαλκού ως Στοιχεία Αίσθησης Αερίων

6.1 Εισαγωγή

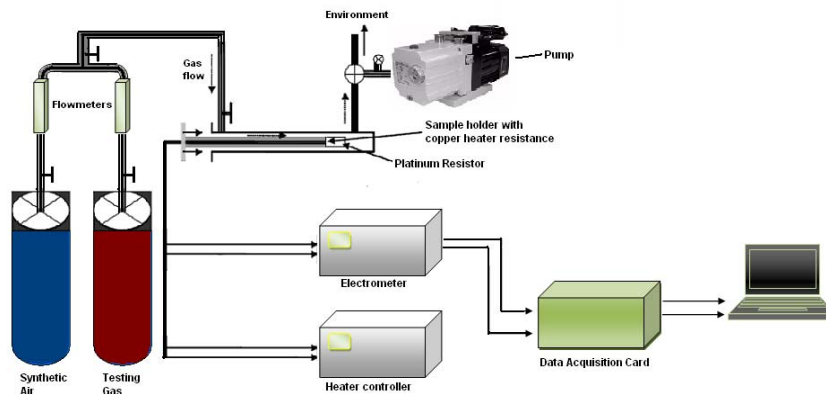
Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 4, η χρήση των οξειδίων των μετάλλων ως αισθητήρες αερίων είναι η πιο κοινή και γνωστή τους εφαρμογή. Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η δυναμική απόκριση των οξειδίων του Χαλκού, που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο PLD, σε ροή Μεθανίου, Μονοξειδίου του Άνθρακα και Υδρογόνου. Επιλέχθηκαν τα οξείδια του Χαλκού διότι α) ενώ στο εμπόριο οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες είναι κυρίως n-τύπου, τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται και προς τους ημιαγωγούς p-τύπου στα πλαίσια της προσπάθειας λειτουργίας τους σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμη και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και β) από τις λιγοστές αναφορές στη βιβλιογραφία[53]-[57], είδαμε ότι τα υμένια Cu_xO αποκρίνονται αρκετά καλά παρουσία CO και CH_4 και προσπαθήσαμε, τέλος, να δούμε εάν τα σωματίδια του Χρυσού δρουν ως καταλύτες στην ανίχνευσή των εν λόγω αερίων.

6.2 Πειραματική Διάταξη Μετρήσεων Απόκρισης Λεπτών Υμενίων σε Περιβάλλον Αερίων

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της απόκρισης των υμενίων παρουσία των αερίων:



Σχήμα 6.1 Φωτογραφία πειραματικής διάταξης για την μέτρηση της απόκρισης των υμενίων παρουσία των αερίων



Σχήμα 6.2 Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης για την μέτρηση της απόκρισης των υμενίων παρουσία των αερίων

Το προς εξέταση δείγμα τοποθετήθηκε στον ειδικό θάλαμο μέτρησης συρόμενο πάνω στο άκρο μεταλλικού κυλινδρικού εξαρτήματος (holder). Η βάση του δείγματος εφάπτεται σε θερμαντική διάταξη 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. Με τη βοήθεια της διάταξης αυτής είναι δυνατή η αποτύπωση της δυναμικής συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αντίστασης των υμενίων σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας και για διάφορες αναλογίες αερίων μιγμάτων και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός της σχετικής ευαισθησίας $\Delta R/R_0$ (όπου R_0 η τιμή της αντίστασης του υμενίου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία πριν την εφαρμογή του προς ανίχνευση αερίου) σαν συνάρτηση του χρόνου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού καταγραφής Agilent U2352A.

Στη συνέχεια από τη γραφική αναπαράσταση των τιμών αντίστασης ως προς το χρόνο, οδηγούμαστε εύκολα στην εύρεση του χρόνου απόκρισης (t_{90}) μετά την εφαρμογή του προς ανίχνευση αερίου και του χρόνου επαναφοράς (t_{30}) από την απομάκρυνσή του.

Τα οξείδια του χαλκού Cu_xO είναι p-τύπου ημιαγωγοί. Στην περίπτωση που ο αισθητήρας είναι τύπου p, η αγωγιμότητά του συνήθως αυξάνεται κατά την ανίχνευση ενός οξειδωτικού αερίου και μειώνεται κατά την ανίχνευση αναγωγικού αερίου.

Η p-τύπου αγωγιμότητα του Cu_xO αποδίδεται στις οπές που δημιουργούνται από την έλλειψη Cu. Όταν το Cu_xO εκτεθεί σε περιβάλλον αναγωγικών αερίων, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, η συγκέντρωση των οπών μπορεί να μειωθεί λόγω της

αντίδρασης με το αέριο. Πιστεύεται ότι το αέριο αντικαθιστά το εγκλωβισμένο οξυγόνο στην πλέγμα του Cu_xO . Αυτή η μείωση των O^- οδηγεί σε μείωση των Cu -κενών, με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των οπών, και τέλος την αύξηση της αντίστασης του υμενίου (δηλαδή μείωση της αγωγιμότητας).

Η σχετική ευαισθησία του αισθητήρα δίνεται από τη σχέση :

$$S = \frac{R_0 - R_t}{R_0} \quad (6.1)$$

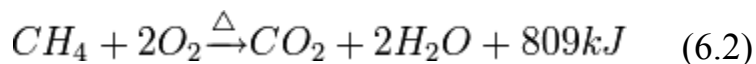
όπου R_0 είναι η αντίσταση του οξειδίου που μετράται ακριβώς πριν την εισαγωγή του προς ανίχνευση αερίου και R_t η αντίσταση του οξειδίου μετά την εισαγωγή του προς ανίχνευση αερίου.

Τα δείγματα θερμάνθηκαν αργά μέχρι τη κάθε θερμοκρασία μέτρησης. Αφού η αντίστασή τους σταθεροποιήθηκε, εισήχθη στο θάλαμο το προς ανίχνευση αέριο και μετρήθηκε η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης μεταξύ των δύο επαφών που εφάπτονταν μηχανικά στην επιφάνεια των υμενίων. Όταν η αντίσταση του δείγματος σταθεροποιήθηκε πάλι, διακόπηκε η παροχή του αερίου και με τη βοήθεια αντλίας ελαίου εισήχθη στο θάλαμο ατμοσφαιρικός αέρας που απομάκρυνε το εκάστοτε αέριο και τα τυχόν προϊόντα των αντιδράσεων (π.χ. υδρατμοί) από το χώρο.

6.3 Αίσθηση Μεθανίου (CH_4)

Δεδομένου ότι είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (70-90%), η χρήση του οποίου διαδίδεται όλο και περισσότερο σήμερα, η ανίχνευση του Μεθανίου είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Η τέλεια καύση του αποδίδεται από την ακόλουθη στοιχειομετρική και θερμοδυναμική εξίσωση:

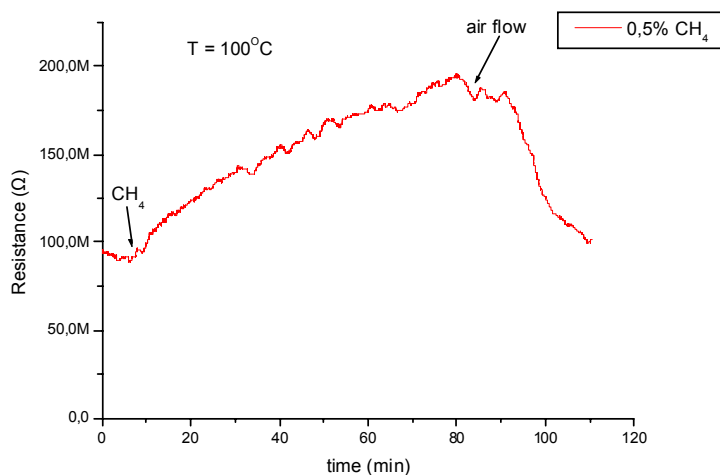


Το ίδιο το μεθάνιο δεν είναι τοξικό. Είναι όμως εξαιρετικά εύφλεκτο και μπορεί να προκαλέσει έκρηξη σε μίγματά του με τον αέρα. Η ύπαρξή του δεν ανιχνεύεται εύκολα. Επίσης το μεθάνιο αντιδρά βίαια με οξειδωτικές ουσίες, στις οποίες περιλαμβάνονται τα αλογόνα και μερικές αλογονούχες ενώσεις. Επίσης είναι δυνατό να προκαλέσει ασφυξία, γιατί απλά μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του οξυγόνου σε κλειστούς χώρους. Κάτι τέτοιο είναι πιθανό να συμβεί από διαρροή φυσικού αερίου ή φωταερίου αλλά και διείσδυση βιαερίου από κοντινές χωματερές [20].

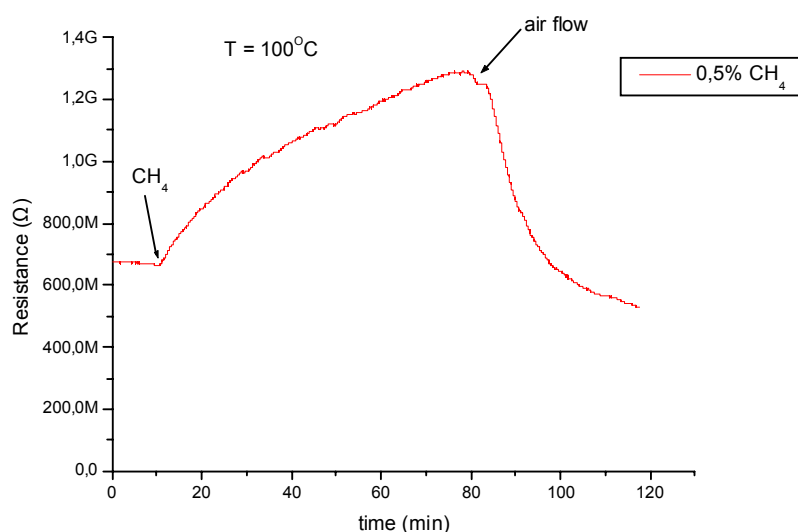
6.3.1 Δείγματα Cu_xO πάνω σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου

Ως στοιχεία αίσθησης Μεθανίου χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα 240609 και 080909. Τα δύο αυτά δείγματα αναπτύχθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες πάνω σε οξειδωμένο πυριτίου, με τη μέθοδο PLD. Η μόνη τους διαφορά είναι ότι το 080909 έχει κάποια διάσπαρτα νανοδοματίδια Χρυσού στην επιφάνειά του.

Μελετήθηκε η δυναμική απόκριση των δειγμάτων αυτών σε θερμοκρασίες λειτουργίας από $100^{\circ}C$ έως $220^{\circ}C$ και σε μίγμα αέρα που περιείχε 0.3% και 0.5% CH_4 . Από τις μετρήσεις που καταγράφηκαν, έγινε επιλογή και παρουσιάζονται οι καλύτερες εξ' αυτών.



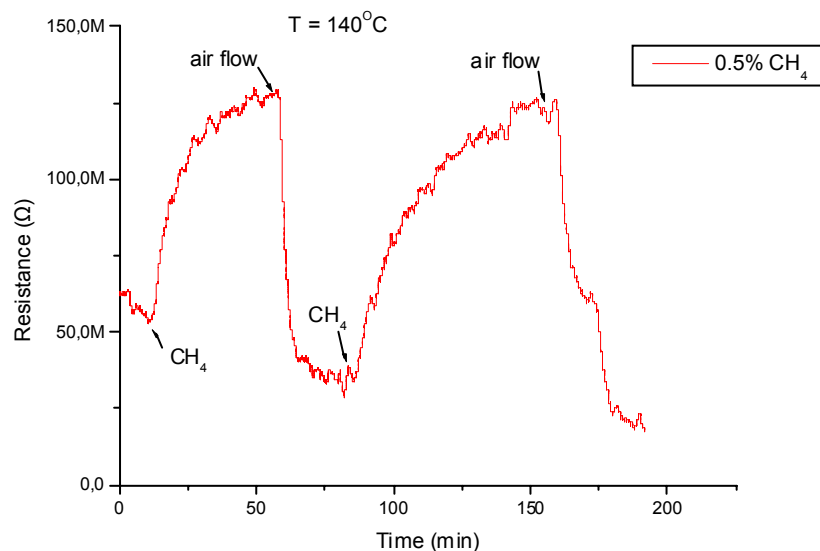
Σχήμα 6.3 Απόκριση δείγματος C_xO χωρίς Au στους $100^{\circ}C$



Σχήμα 6.4 Απόκριση δείγματος C_xO με Au στους $100^{\circ}C$

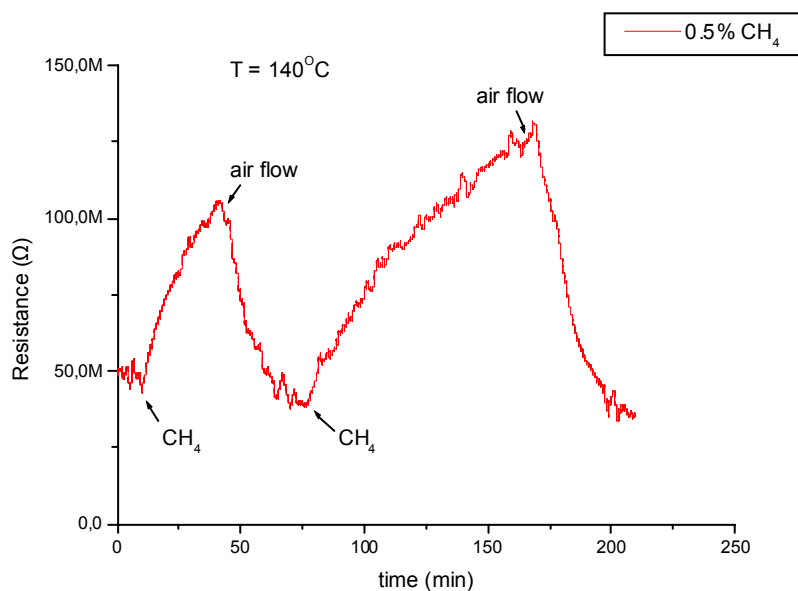
Στους 100°C παρατηρήσαμε ότι η συμπεριφορά των δύο δειγμάτων παρουσία του CH₄ ήταν ίδια.

Στους 140°C παρουσιάζονται δύο κύκλοι για το κάθε δείγμα.



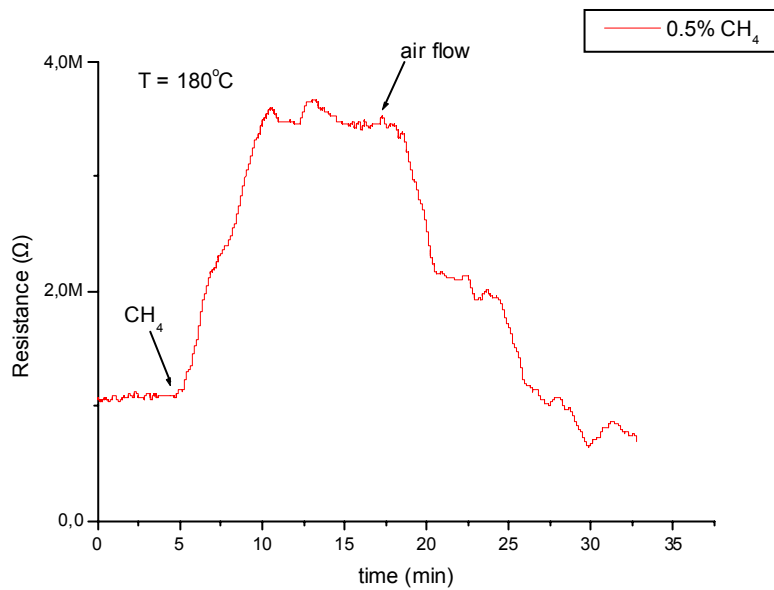
Σχήμα 6.5 Απόκριση δείγματος C_xO χωρίς Au στους 140°C

Παρατηρούμε ότι η απόκριση είναι επαναλήψιμη, αλλά με μια μικρή καθυστέρηση στον δεύτερο κύκλο.

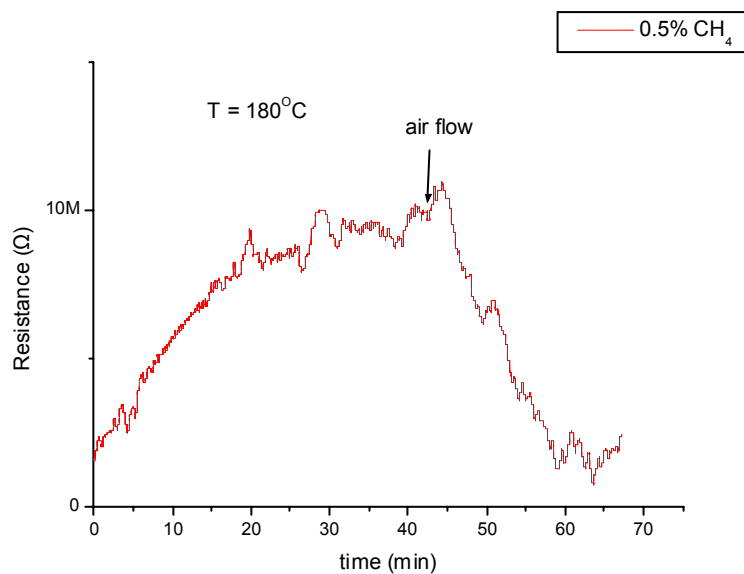


Σχήμα 6.6 Απόκριση δείγματος C_xO με Au στους 140°C

Και στους 140°C δεν παρατηρείται διαφορά στην απόκρισή τους.

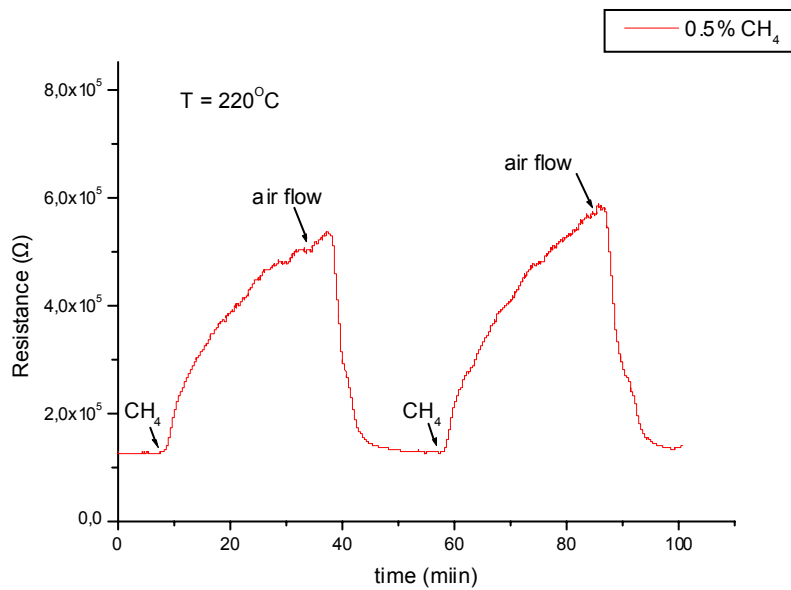


Σχήμα 6.7 Απόκριση δείγματος C_xO χωρίς Au στους $180^{\circ}C$

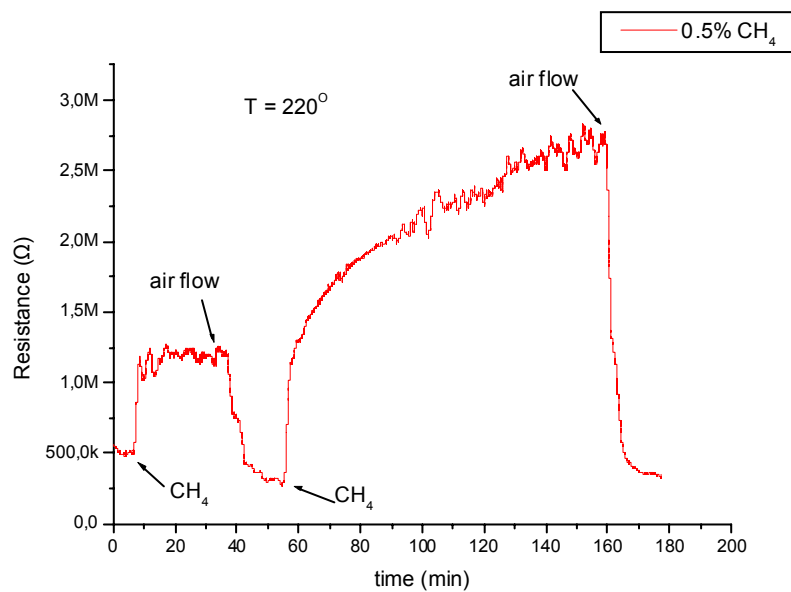


Σχήμα 6.8 Απόκριση δείγματος C_xO με Au στους $180^{\circ}C$

Στους $180^{\circ}C$ βλέπουμε ότι η αύξηση της αντίστασης του δείγματος με τα νανοδομημένα Χρυσού είναι αρκετά μεγαλύτερη από εκείνη του δείγματος χωρίς τα νανοδομημένα Au . Ωστόσο, το δείγμα με τα νανοδομημένα παρουσιάζουν μεγαλύτερους χρόνους απόκρισης και αποκατάστασης.



Σχήμα 6.9 Απόκριση δείγματος C_xO χωρίς Au στους $220^{\circ}C$



Σχήμα 6.10 Απόκριση δείγματος C_xO με Au στους $220^{\circ}C$

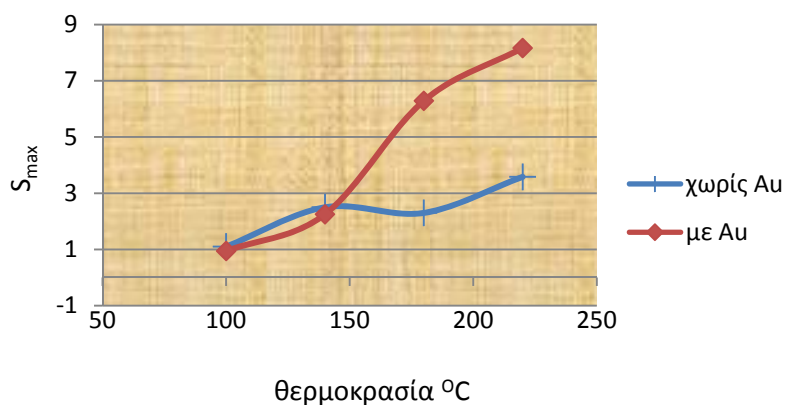
Και στη θερμοκρασία αυτή φαίνεται η μεγάλη αύξηση της αντίστασης του δείγματος με Au σε σχέση με εκείνο χωρίς Au.

Στο επόμενο σχήμα ακολουθεί η ανάλυση όλων των παραπάνω σχημάτων.

Κωδικός δείγματος	240609	080909
Νανοσωματίδια Χρυσού στην επιφάνεια του δείγματος	οχι	ναι
100 ^o C		
S _{max}	1,10	0,94
t ₉₀ (min)	63,5	53,5
t ₃₀ (min)	30	27
140 ^o C		
S _{max}	2,50	2,25
t ₉₀ (min)	49	82,5
t ₃₀ (min)	35,5	37
180 ^o C		
S _{max}	2,30	6,29
t ₉₀ (min)	4,7	37,5
t ₃₀ (min)	6,9	11,3
220 ^o C		
S _{max}	3,58	8,17
t ₉₀ (min)	24	73,3
t ₃₀ (min)	6,2	6

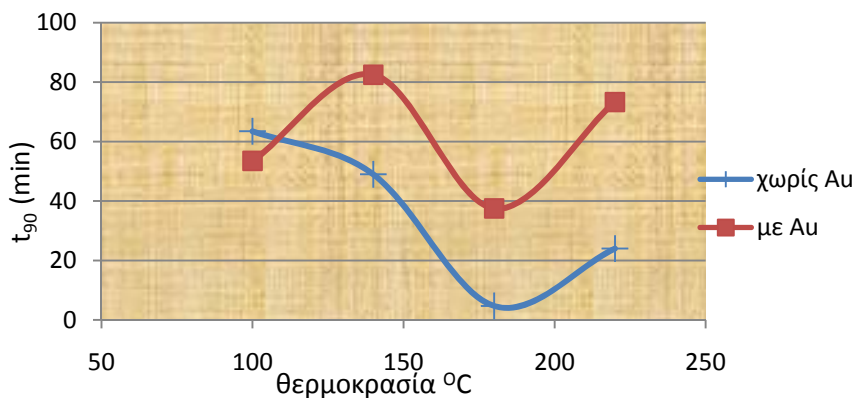
Πίνακας 6.1 Σύγκριση απόκρισης δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Au

Συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία λειτουργίας (operation temperature) των αισθητήρων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την απόδοσή τους. Η αύξησή της, έως κάποια τιμή, επιταχύνει όλες τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα τη βελτίωση των παραμέτρων αίσθησης.



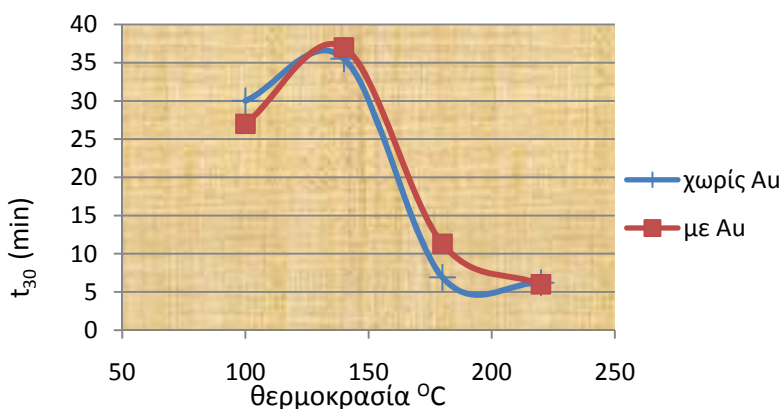
Σχήμα 6.11 Σύγκριση ευαισθησίας δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Au

Παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση 0.5% CH₄ σε μίγμα αέρα, η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 150^oC οδηγεί σε ραγδαία αύξηση της σχετικής ευαισθησίας του δείγματος με τα νανοσωματίδια χρυσού (080909) συγκριτικά με αυτή του δείγματος χωρίς χρυσό.



Σχήμα 6.12 Σύγκριση χρόνου απόκρισης δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Au

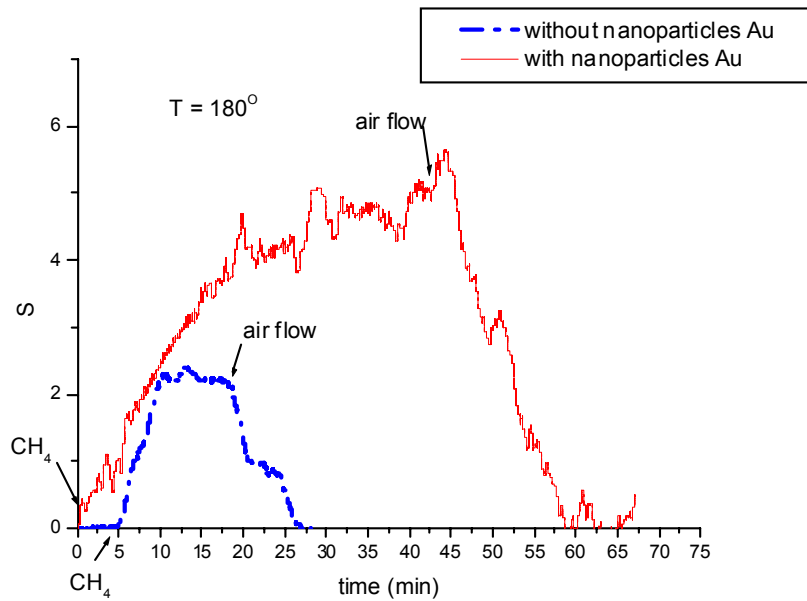
Από το παραπάνω διάγραμμα χρόνου απόκρισης – θερμοκρασίας, βλέπουμε ότι στους 180°C έχουν και τα δύο δείγματα τον καλύτερο χρόνο απόκρισης. Ωστόσο, η απόκριση του δείγματος χωρίς τα νανοσωματίδια Χρυσού είναι αισθητά γρηγορότερη. Πιθανώς, η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας, κυρίως ως προς το χρόνο απόκρισης, είναι οι 180°C.



Σχήμα 6.13 Σύγκριση χρόνου αποκατάστασης δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Au

Από το διάγραμμα χρόνου αποκατάστασης – θερμοκρασίας, συμπεραίνουμε ότι με την μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται ο χρόνος αποκατάστασης. Επιπλέον, οι χρόνοι αποκατάστασης και των δύο δειγμάτων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα στις ίδιες θερμοκρασίες.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η σύγκριση της σχετικής ευαισθησίας των δύο αυτών δειγμάτων Cu_xO για την βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας.

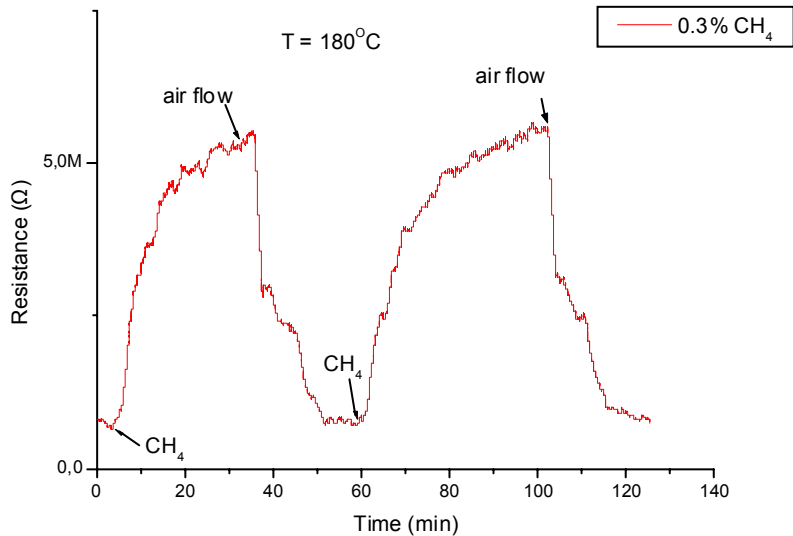


Σχήμα 6.14 Σύγκριση σχετικής ευαισθησίας δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού σε περιβάλλον CH₄

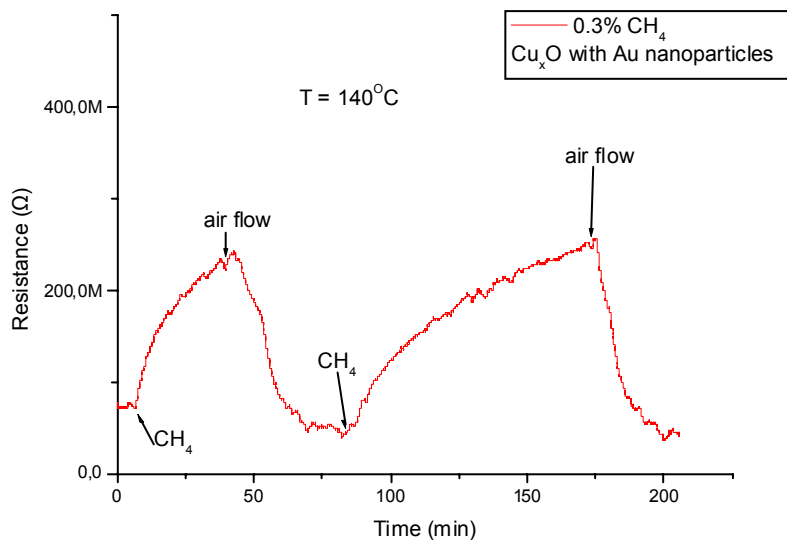
Παρότι το δείγμα με τα νανοσωματίδια Au έχει αισθητά μεγαλύτερη σχετική ευαισθησία (σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερη), οι χρόνοι απόκρισής του είναι μεγαλύτεροι από το δείγμα με το απλό οξείδιο χαλκού.

6.3.1.1 Επαναληψιμότητα

Παρατηρήσαμε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ότι οι αποκρίσεις των δειγμάτων στο CH_4 ήταν επαναλήψιμες με μια μικρή μετατόπιση των χρόνων στον δεύτερο κύκλο. Πιθανή αιτία αυτής της αύξησης είναι η αδυναμία των μορίων του αερίου να απεγκλωβιστούν από το υμένιο. Στα ακόλουθα δύο σχήματα φαίνεται η επαναληψιμότητα αυτή.



Σχήμα 6.15 Επαναληψιμότητα απόκρισης δείγματος χωρίς Au στους 180°C



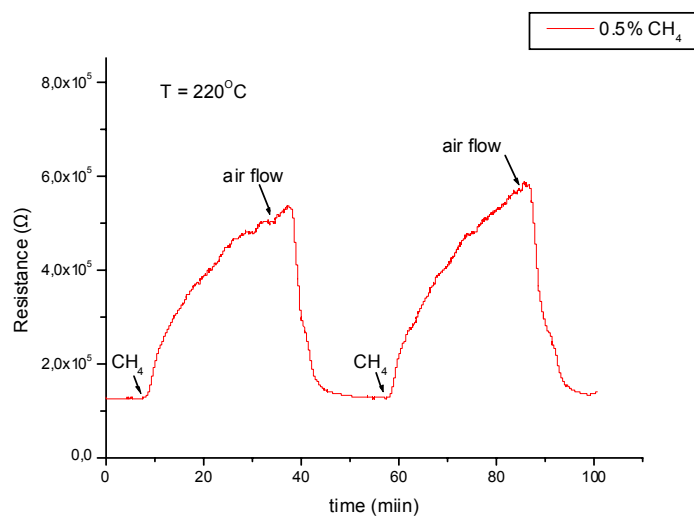
Σχήμα 6.16 Επαναληψιμότητα απόκρισης δείγματος με Au στους 140°C

Βλέπουμε, ωστόσο, ότι το δείγμα χωρίς Au έχει εμφανώς καλύτερη επαναληψιμότητα.

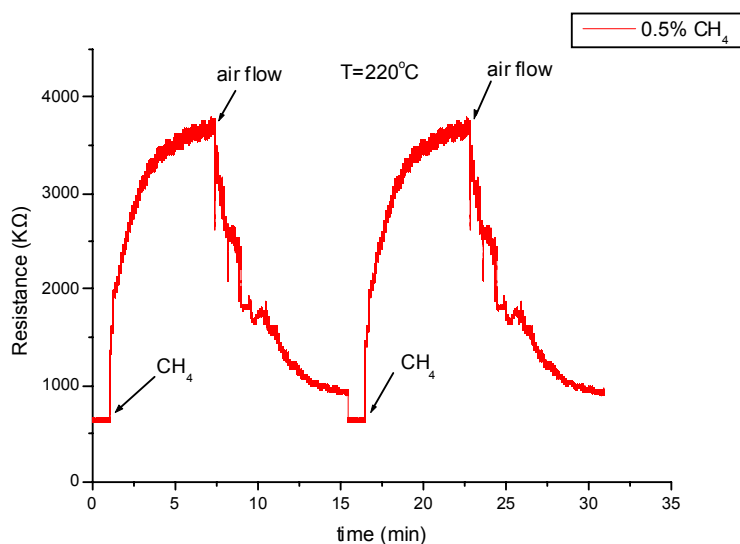
6.3.2 Σύγκριση απόκρισης δειγμάτων οξειδίου του Χαλκού πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο και πάνω σε γυαλί

Στην παράγραφο αυτή προσπαθήσαμε να συγκρίνουμε την απόκριση των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν πάνω σε γυαλί και οξειδωμένο πυρίτιο, στο Μεθάνιο.

Για τον λόγο αυτό, ελήφθησαν διάφορες μετρήσεις και τελικά επιλέχθηκε να παρουσιαστεί η απόκρισή τους στους 220°C και με περιεκτικότητα Μεθανίου 0,5%.



Σχήμα 6.17 Απόκριση δείγματος πάνω σε οξειδωμένο Si στους 220°C



Σχήμα 6.18 Απόκριση δείγματος πάνω σε γυαλί στους 220°C

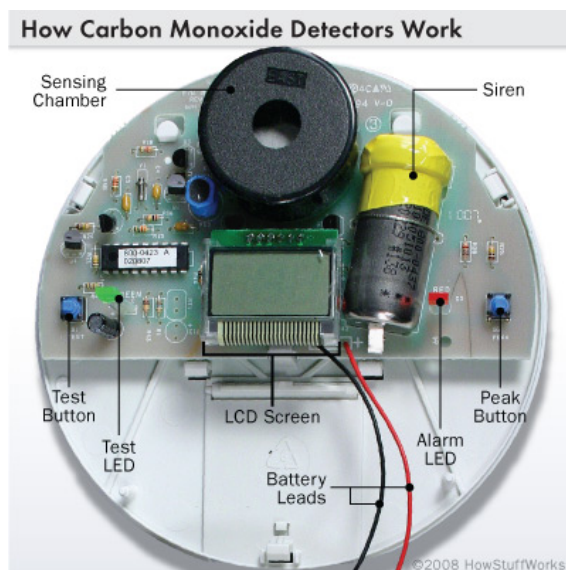
Από τα προηγούμενα δύο διαγράμματα εξάγουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Κωδικός δείγματος	240609	250609
υπόστρωμα	Οξειδωμένο Si	Γυαλί
220 ^o C		
S _{max}	3,58	8,77
t ₉₀ (min)	24	3
t ₃₀ (min)	6,2	3,6

Πίνακας 6.2 Σύγκριση απόκρισης δειγμάτων αναπτυγμένων πάνω σε γυαλί και πάνω σε οξειδωμένο πυρίτιο

Παρατηρούμε ότι το δείγμα πάνω στο γυαλί (250609) λειτουργεί καλύτερα ως αισθητήρας του CH₄, αφού έχει μεγαλύτερη ευαισθησία αλλά και η απόκρισή του είναι αισθητά γρηγορότερη. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, αν ληφθούν υπ' όψιν οι ατέλειες του υμενίου εξ' αιτίας της μη κρυσταλλικότητας του γυαλιού. Το δείγμα αυτό έχει μεγαλύτερη τραχύτητα, όπως είδαμε και στην AFM ανάλυση στο προηγούμενο κεφάλαιο, και έτσι παγιδεύονται στην επιφάνειά του περισσότερα μόρια του αερίου με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

6.4 Αίσθηση Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO)



Σχήμα 6.19 Παράδειγμα αισθητήρα CO του εμπορίου

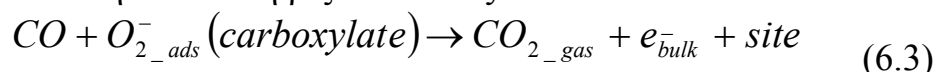
Η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση του CO είναι σημαντική γιατί είναι ένα τοξικό αέριο και αποτελεί το κύριο προϊόν της ατελούς καύσης. Είναι, ωστόσο, παραπροϊόν της καύσης ανθρακούχων καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων), με αποτέλεσμα να μολύνει σημαντικά την γήινη ατμόσφαιρα. Το μονοξείδιο του άνθρακα δεν ενώνεται με πλεγματικά άτομα οξυγόνου αλλά με απορροφημένα ιόντα οξυγόνου. Ύστερα από μελέτες βρέθηκε ότι τα ιονισμένα άτομα οξυγόνου είναι περισσότερο ενεργά από τα απορροφημένα μόρια οξυγόνου. Έτσι το είδος και η συγκέντρωση των απορροφημένων ιόντων οξυγόνου παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του οξειδίου ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα. Η συγκέντρωση σχετίζεται με τη θερμοκρασία και την πίεση κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης.

Στην περίπτωση που το οξείδιο έχει έρθει σε επαφή με υγρασία, τότε οι διαθέσιμες θέσεις για απορρόφηση ιόντων οξυγόνου είναι μειωμένες λόγω του γεγονότος ότι απορροφήθηκαν στην επιφάνεια υδροξύλια. Η ύπαρξη αυτή των υδροξυλίων μπορεί να οδηγήσει και σε διαφορετικές αντιδράσεις με το μονοξείδιο του άνθρακα. Σε ξηρό περιβάλλον το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται σε απορροφημένα άτομα οξυγόνου. Η σχηματιζόμενη ένωση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του απορροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου.

Στα πλαίσια των ρυθμίσεων για την προστασία του περιβάλλοντος κρίνεται αναγκαία η ανίχνευση και η προσπάθεια να κρατηθούν σε χαμηλά επίπεδα οι συγκεντρώσεις του Μονοξειδίου του Άνθρακα. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο ασχοληθήκαμε με το CO. Σημειώνουμε ότι το ελάχιστο όριο αναφλεξιμότητάς του (LEL) είναι το 12.5%.

Στην αντίδρασή του CO με οξείδια μετάλλων, η αντίσταση αυξάνεται μόνο όταν αποβάλλεται από τον κρύσταλλο διοξείδιο του άνθρακα με ταυτόχρονη αφαίρεση ατόμων κρυσταλλικού οξυγόνου. Σε περίπτωση που το οξυγόνο που αφαιρέθηκε για τον σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα από το μονοξείδιο είναι προσροφημένο στην επιφάνεια πλεγματικά, για να παρατηρηθεί μεταβολή της αγωγιμότητας πρέπει η κενή θέση οξυγόνου που δημιουργήθηκε να διαχυθεί σε πλεγματική θέση. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε μεταβατικά φαινόμενα και σε σχετικά μεγάλους χρόνους απόκρισης οι οποίοι εξαρτώνται από την θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα [58].

Σε θερμοκρασίες άνω των 570 K πιστεύεται ότι η ευαισθησία στο CO οφείλεται στη διάσπαση ριζών carboxylate:

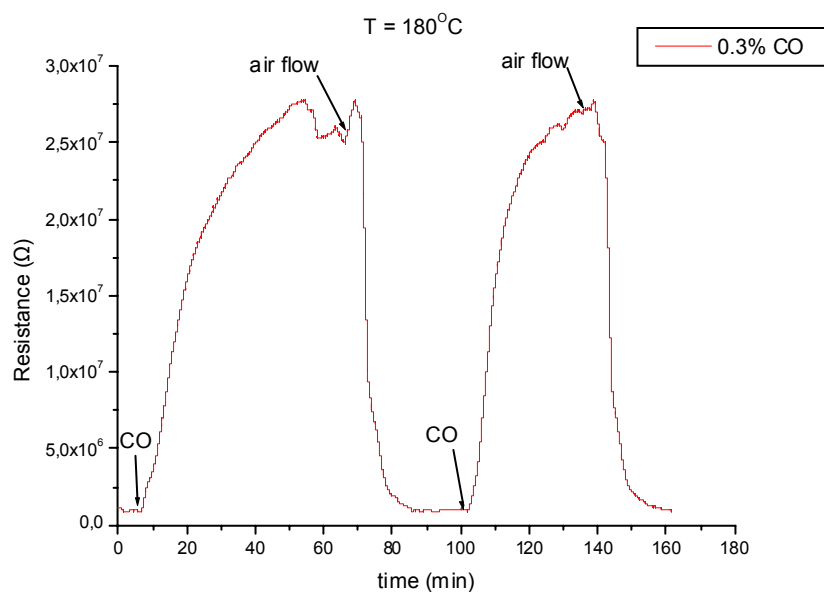


Σε δείγματα που έχουν απορροφήσει υδροξύλια παρατηρείται και μια μέγιστη μεταβολή αγωγιμότητας στην περιοχή των 490K.

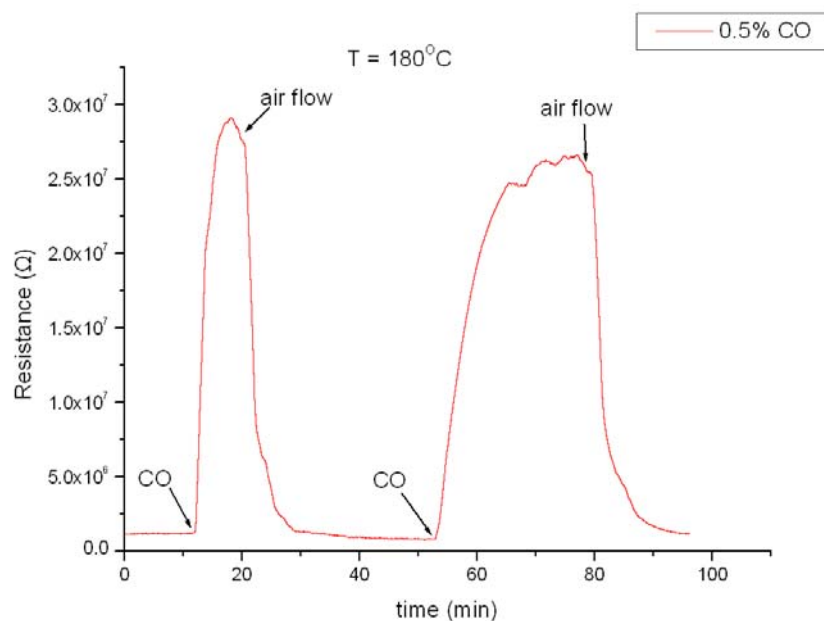
Για την ανίχνευση του CO, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα 080909 και 240609 τα οποία έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου με και χωρίς, αντίστοιχα, νανοσωματίδια Χρυσού στην επιφάνειά τους.

Έπειτα από πλήθος μετρήσεων, διαπιστώθηκε ότι η γρηγορότερη απόκριση παρουσιάζεται στους 180°C.

Τα επόμενα διαγράμματα απεικονίζουν την απόκριση στους 180°C και σε περιεκτικότητες μίγματος 0,3% και 0,5% CO.

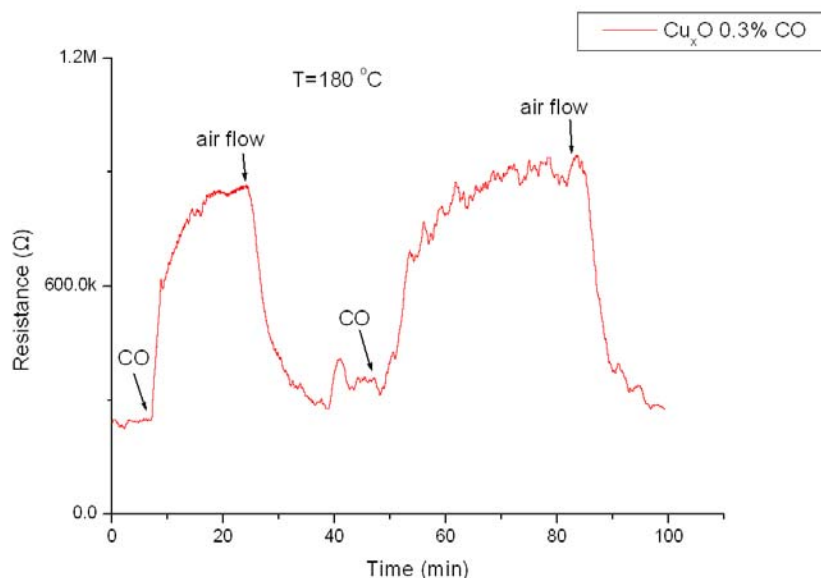


Σχήμα 6.20 Απόκριση δείγματος με νανοσωματίδια Au σε περιεκτικότητα 0.3% CO

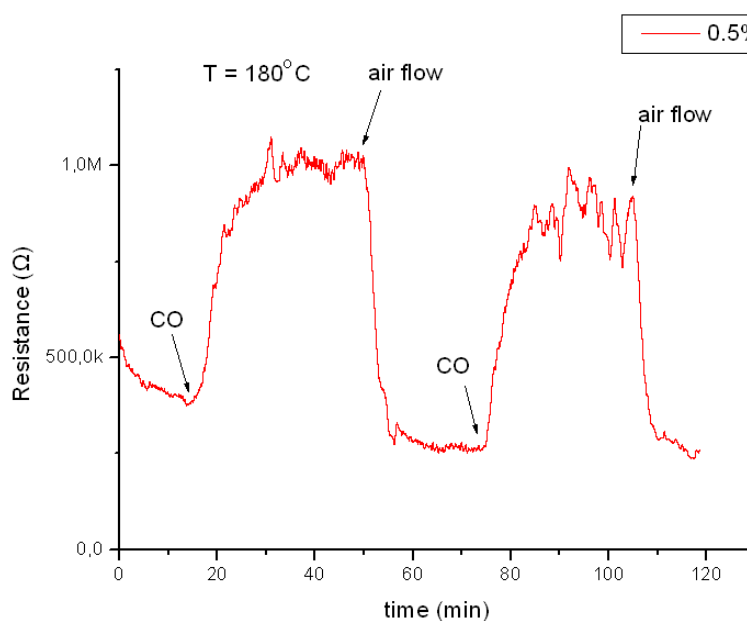


Σχήμα 6.21 Απόκριση δείγματος με νανοσωματίδια Au σε περιεκτικότητα 0.5% CO

Η αύξηση της περιεκτικότητας είχε ως συνέπεια την αύξηση της αντίστασης του δείγματος και την μείωση των χρόνων απόκρισης. Στην αίσθηση του CH₄ παρατηρήσαμε ότι όταν φθάνει στην αντίσταση κορεσμού, παραμένει σχετικά σταθερό. Αντίθετα, στην αίσθηση του CO παρατηρήσαμε ότι αφού φθάσει στην αντίσταση κορεσμού, η αντίσταση πέφτει, στη συνέχεια ξαναφθάνει την αντίσταση κορεσμού και το φαινόμενο επαναλαμβάνεται. (Το φαινόμενο αυτό φαίνεται καθαρά στον πρώτο κύκλο της περιεκτικότητας 0,3% CO).



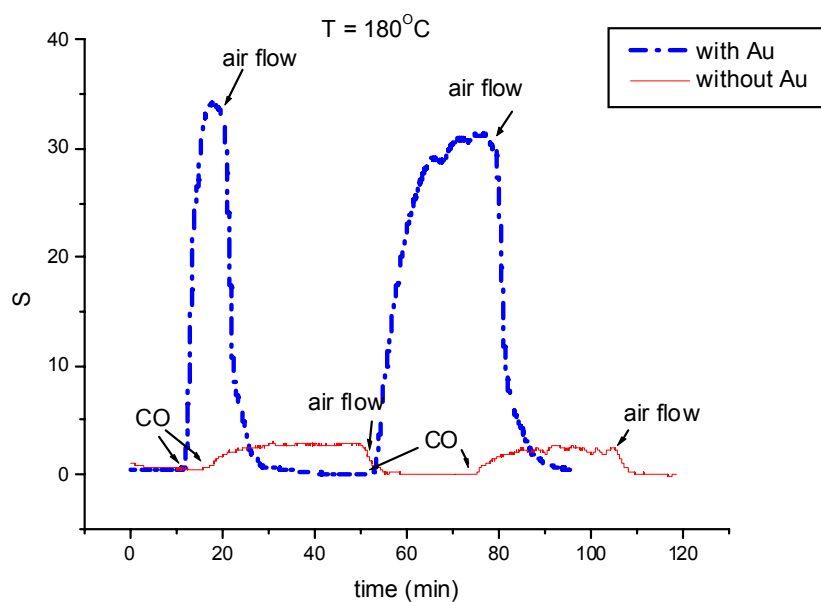
Σχήμα 6.22 Απόκριση δείγματος χωρίς νανοσωματίδια Au σε περιεκτικότητα 0.3%CO



Σχήμα 6.23 Απόκριση δείγματος χωρίς νανοσωματίδια Au σε περιεκτικότητα 0.5%CO

Και στο δείγμα αυτό η αύξηση της περιεκτικότητας είχε ως συνέπεια μια μικρή αύξηση της αντίστασης του δείγματος και την μείωση των χρόνων απόκρισης

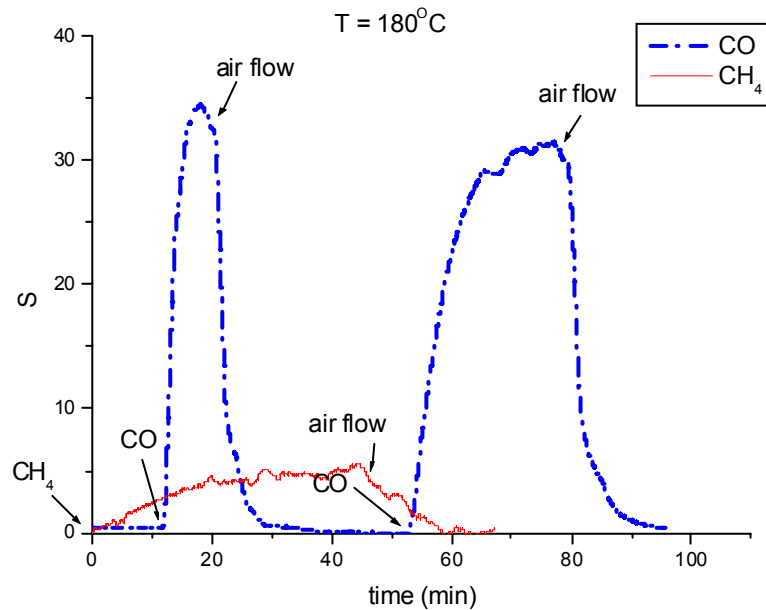
Από το παρακάτω διαγράμματα μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε ότι η απόκριση του δείγματος 080909, με τα nanoparticles Χρυσού, αντιδρά πιο έντονα στην παρουσία του CO συγκριτικά με το δείγμα 240609, το οποίο έχει αναπτυχθεί υπό τις ίδιες συνθήκες, στο ίδιο υπόστρωμα, αλλά απουσιάζει ο Χρυσός.



Σχήμα 6.24 Σύγκριση σχετικής ευαισθησίας δειγμάτων με και χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού σε περιβάλλον CO

Μπορούμε, δηλαδή, να καταλήξουμε στο ότι ο Χρυσός δρα καταλυτικά στην ανίχνευση του Μονοξειδίου του Άνθρακα [59], το οποίο δεν συμβαίνει, όπως είδαμε στην περίπτωση του Μεθανίου.

Σύγκριση απόκρισης δείγματος με νανοσωματίδια Au παρουσία CH₄ και CO:



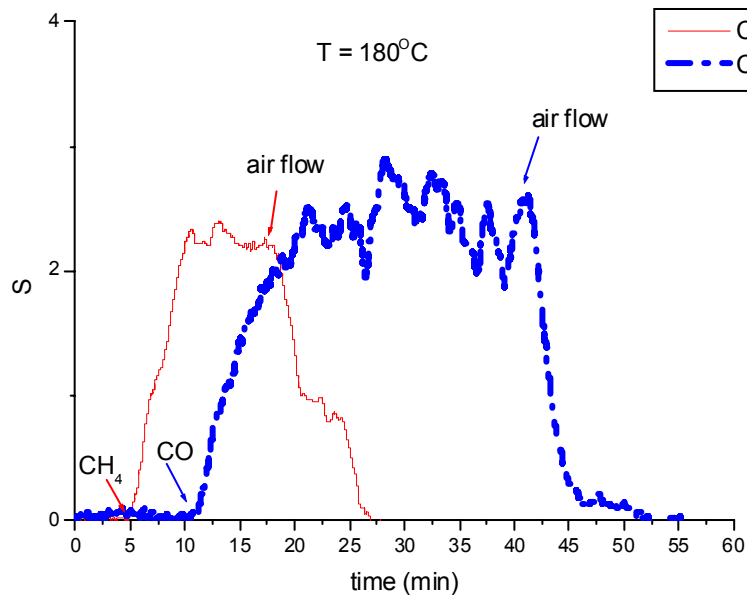
Σχήμα 6.25 Σύγκριση σχετικής ευαισθησίας δείγματος με νανοσωματίδια Χρυσού σε περιβάλλον 0.5%CO και CH₄

180 °C (5000ppm)		
Αέριο προς ανίχνευση	CH ₄	CO
S _{max}	6,29	28,67
t ₉₀ (min)	37,5	15,5
t ₃₀ (min)	11,3	5

Πίνακας 6.3 Σύγκριση απόκρισης δείγματος με νανοσωματίδια Au παρουσία CH₄ και CO

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι το δείγμα αποκρίνεται γρηγορότερα και με μεγαλύτερη ευαισθησία στο Μονοξείδιο του Άνθρακα απ' ότι στο Μεθάνιο. Συγκεκριμένα ένας κύκλος στο CH₄ διαρκεί περίπου όσο δύο κύκλοι στο CO.

Σύγκριση απόκρισης δείγματος χωρίς νανοσωματίδια Au παρουσία CH₄ και CO:



Σχήμα 6.26 Σύγκριση σχετικής ευαισθησίας δείγματος χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού σε περιβάλλον 0.5%CO και CH₄

180 °C (5000ppm)		
Αέριο προς ανίχνευση	CH ₄	CO
S _{max}	2,30	2,90
t ₉₀ (min)	4,7	14
t ₃₀ (min)	6,9	2,7

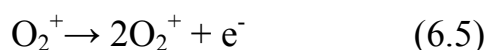
Πίνακας 6.4 Σύγκριση απόκρισης δείγματος χωρίς νανοσωματίδια Au παρουσία CH₄ και CO

Παρατηρούμε ότι το δείγμα χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού αποκρίνεται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο και στα δύο αέρια. Συγκεκριμένα, η σχετική ευαισθησία παρουσιάζει μια ελάχιστη διαφορά, το ίδιο και ο χρόνος αποκατάστασης. Μόνο ο χρόνος απόκρισης εμφανίζει μια σημαντική αύξηση στην παρουσία CO.

Ως αποτέλεσμα των προηγούμενων συμπερασμάτων, μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι ο Χρυσός δρα καταλυτικά στην ανίχνευση του CO, αλλά δεν αποδίδει στην ανίχνευση του CH₄.

6.5 Αίσθηση Υδρογόνου (H₂)

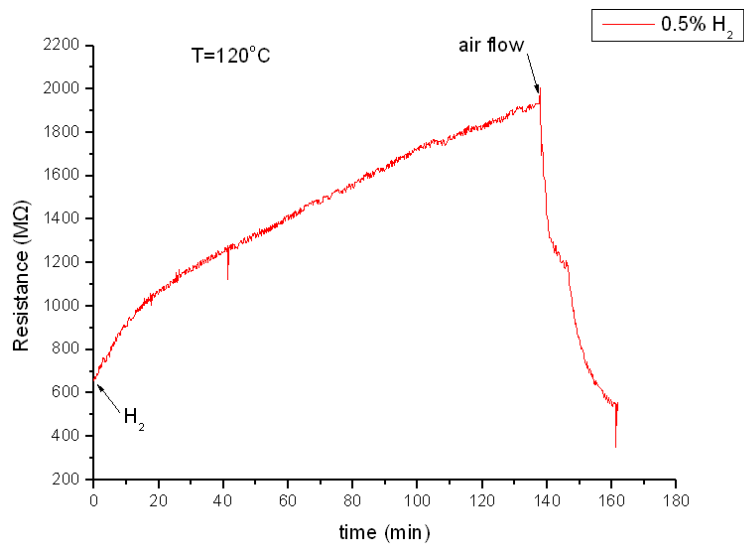
Η αντίδραση του υδρογόνου με τα οξειδία των μετάλλων είναι σημαντική όχι μόνο για την ανίχνευση υδρογόνου, αλλά και για την ανίχνευση υδρογονανθράκων που δίνουν ιόντα υδρογόνου διασπώμενοι στην επιφάνεια του οξειδίου. Το μόριο του υδρογόνου καθώς απορροφάται στην επιφάνεια του οξειδίου δεν είναι δυνατόν να αυξήσει την αγωγιμότητα. Έτσι για να υπάρξει αύξηση της αγωγιμότητας πρέπει το μόριο να διασπασθεί και να παράγει πρωτόνια τα οποία θα αντιδράσουν με οξυγόνα, που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη ή προέρχονται από το εσωτερικό του. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, σε θερμοκρασίες που φτάνουν μέχρι και τους 500K, έχουν ως αποτέλεσμα τη δέσμευση του υδρογόνου [45] :



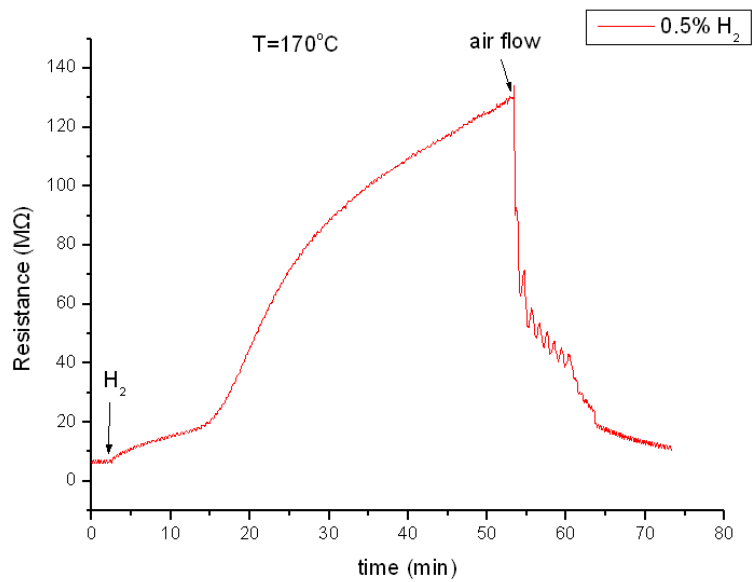
Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατάλληλα τροποποιημένους καυστήρες, λέβητες και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Ιδανική ενεργειακή του εφαρμογή είναι όμως οι κυψέλες καυσίμου που αποτελούν μια νέα τεχνολογία που επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρισμού από την ένωση υδρογόνου και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα σπίτια για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, αλλά και στην κίνηση των αυτοκινήτων. Αυτός ο χαρακτηρισμός του Υδρογόνου ως καύσιμο του μέλλοντος είναι και ο λόγος που ασχοληθήκαμε και εμείς μαζί του.

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η απόκριση του οξειδίου του Χαλκού στο Υδρογόνο σε θερμοκρασίες από 120°C έως 220°C για περιεκτικότητα 0,5% H₂ και 99,5% Άζωτο.

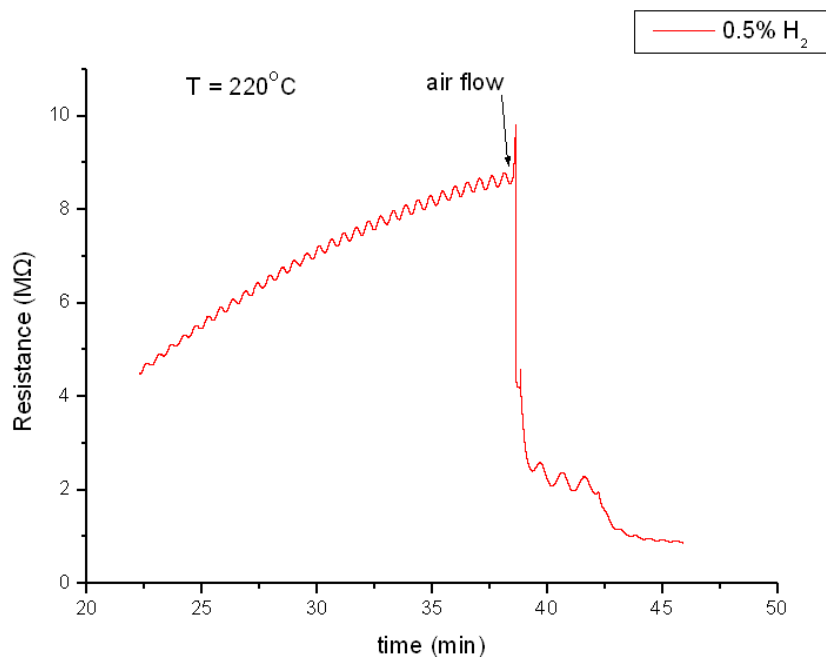
Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 250609, το οποίο είναι οξείδιο του Χαλκού πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού.



Σχήμα 6.27 Απόκριση δείγματος 250609 σε θερμοκρασία 120°C



Σχήμα 6.28 Απόκριση δείγματος 250609 σε θερμοκρασία 170°C



Σχήμα 6.29 Απόκριση δείγματος 250609 σε θερμοκρασία 220°C

Συνοπτικά αποτελέσματα:

δείγμα 250609			
Θερμοκρασία λειτουργίας(°C)	120	170	220
S _{max}	2,66	17,16	8,55
t ₉₀ (min)	112	43,3	33,5
t ₃₀ (min)	11,2	1,8	0,8

Πίνακας 6.5 Σύγκριση απόκρισης δείγματος πάνω σε γυαλί για διάφορες θερμοκρασίες

Βλέπουμε ότι το δείγμα αυτό, δηλαδή το οξείδιο του Χαλκού πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού, λειτουργεί ως ένας καλός αισθητήρας του H₂ με βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 170°C.

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα και Προοπτικές

Η μέθοδος εναπόθεσης με παλμικό laser (PLD) είναι μια από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους ανάπτυξης λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει το πλεονέκτημα της εναπόθεσης με ελεγχόμενη μερική πίεση οξυγόνου και συνεπώς υψηλό έλεγχο της σύνθεσης του υμενίου και της διαδικασίας ανάπτυξης.

Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής και κάτω από διαφορετικές πιέσεις οξυγόνου, εναποθέσαμε οξείδια ZnO και NiO πάνω σε υποστρώματα Si με σκοπό την μεταβολή του ενδογενούς τύπου αγωγιμότητάς τους.

Συγκεκριμένα, από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό παρατηρήσαμε ότι σε υψηλή θερμοκρασία (300°C) τα δείγματα ZnO που αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα p-Si εμφάνισαν αγωγιμότητα p-τύπου και τα δείγματα NiO που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα n-Si και με θερμοκρασία χαμηλότερη (250°C) εμφάνισαν αγωγιμότητα n-τύπου.

Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των υμενίων, με τη βοήθεια μικροσκοπίου AFM παρατηρήσαμε ότι η τραχύτητά τους επηρεάζεται άμεσα από την πίεση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

Με την ίδια μέθοδο αναπτύχθηκαν υμένια οξειδίων του Χαλκού πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα και με/χωρίς νανοσωματίδια Χρυσού στην επιφάνειά τους με σκοπό την εφαρμογή τους ως στοιχεία αίσθησης αναγωγικών αερίων.

Το δείγμα Cu_xO που αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού είχε μεγαλύτερη τραχύτητα επιφανείας από εκείνο που αναπτύχθηκε πάνω σε οξειδωμένο Si με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες εναπόθεσης, κάτι που συνεπάγεται και την καλύτερη απόκριση στην παρουσία αερίων, αφού στην επιφάνειά του εγκλωβίζονται περισσότερα μόρια του αερίου και ευνοούνται έτσι οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Παρατηρήσαμε, ακόμη, ότι τα οξείδια του Χαλκού λειτουργούν ως αρκετά καλοί αισθητήρες CH₄, CO, H₂ αφού η σχετική ευαισθησία τους ξεπερνά το 100%.

Τέλος, ο Χρυσός λειτουργεί ως ένας άριστος καταλύτης για την αντίχενυση του CO αυξάνοντας την σχετική ευαισθησία απόκρισης τουλάχιστον κατά 5 φορές.

Προοπτικές

Τα υμένια Cu_xO που προέκυψαν με την μέθοδο εναπόθεσης PLD φαίνονται να είναι κατάλληλα για χρήση ως αισθητήρες ανίχνευσης αναγωγικών αερίων, ιδιαίτερα CH_4 και CO .

Δεδομένου ότι το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (70-90%), η ανίχνευσή του είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και μπορεί να προκαλέσει έκρηξη σε μίγματά του με τον αέρα. Επίσης, η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση του CO είναι σημαντική γιατί είναι ένα τοξικό αέριο και αποτελεί το κύριο προϊόν της ατελούς καύσης ανθρακούχων καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων), με αποτέλεσμα να μολύνει σημαντικά την γήινη ατμόσφαιρα. Η ανάγκη επομένως επιλεκτικής ανίχνευσης των αερίων αυτών σε συνδυασμό με την επίτευξη μικρότερων χρόνων απόκρισης και επαναφοράς μας οδηγεί προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των υμενίων και την κατασκευή διατάξεων που αποτελούνται από συστοιχίες χημικών αισθητήρων οξειδίων του χαλκού.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1]. T. Wagner | Max-Planck-Institut für Metallforschung, 70174 Stuttgart, Germany – Materials Synthesis and Processing
- [2] <http://nn.physics.auth.gr>
- [3] www.google.com
- [4] Deposition of complex multielemental thin films P.R. Willmott, Progress in Surface Science 76 (2004) 163–217
- [5] Μελέτη στοιχείων αίσθησης υδρογόνου, βασισμένων σε λεπτά υμένια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), Νικόλαος Π. Μπρίλης (2004)
- [6] Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications, Jia Grace Lu, Paichun Chang, Zhiyong Fan, Materials Science and Engineering R 52 (2006) 49–91
- [7] B. K. Gale, Thin film deposition, Microsystems Principles, ENGR 494C and 594C, 2001
- [8] Βακάκης Ν., Ανάπτυξη πολυστρωματικής δομής Ta/TaO_x/Ta με παλμική εναπόθεση με laser, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, 2002
- [9] Σαράντη Ασπασία, Ανάπτυξη λεπτών υμενίων Ta, TaO_x και TiχNy με παλμική εναπόθεση με laser- Μέθοδος μείωσης των σωματιδίων με τη χρήση δεύτερου παλμικού laser, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2002
- [10] Ερμ. Τυλιπάκη, Μέθοδος προσδιορισμού οπτικών ιδιοτήτων και πάχους λεπτών υμενίων ZnO που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, 2004.
- [11] http://www.thinsonic-cvd.com/images_2/schematic.jpg
- [12] Κόντης Δ., Θεωρητικός και πειραματικός προσδιορισμός του πάχους λεπτών υμενίων NiO που έχουν εναποτεθεί με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2006
- [13] Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, edited by Klaus K. Schuegraf, (Noyes, New Jersey, 1988)
- [14] Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique, Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jorg Faupel, Erik Suske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Stormer, Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback
- [15] www.inup-iitb.org/eqp/Pulsed%20LASER%20Deposition
- [16] Pulsed Laser Deposition and Plasma Plume Investigations, Dr Geoff Martin

- [17] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, applications-led growth of functional materials, Robert Eason
- [18] Thin Film Surface Resistivity, Maria P. Gutiérrez, Haiyong Li, Jeffrey Patton (2002)
- [19] Thin Film Surface Resistivity, Maria P. Gutiérrez, Haiyong Li, Jeffrey Patton, R. F. M Lobo, M. A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R. M. Faria and O. N. Oliveira Jr.
- [20] www.wikipedia.org
- [21] <http://www.hy2.gr/reference.php?item=71>
- [22] www.webelements.com
- [23] The fabrication and characterization of NiO films and their application as contacts to polymer/porous silicon electroluminescent device, G.Wakefield, P.J.Dobson, Y.Y.Foo, A.Loni, A.Simons, J.L.Hutchison, 1997
- [24] Effects of substrate temperature of the resistivity of nonstoichiometric sputtered NiOx film, Y.M. Lu, W.S.Hwang, J.S.Yang, 2002
- [25] Effects of substrate temperature of the resistivity of nonstoichiometric sputtered NiOx film, I.Hotovy, J.Huran, P.Siciliano, S.Capone, L.Spiess, V.Rehacek,
- [26] Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, T. Kusaka, Journal of Crystal Growth, 237-239, 591-595, 2002
- [27] A.B. Kunz, Journal Of Physics C: Solid State Physics 14, L455-L460, 1981, P.R. Dahoo, T. Hamon, B. Negulescu, P. Rocher, M. Tessier, A.Wack, L. Thomas, Applied Physics A 79, 1439–1443, 2004
- [28] J.M. Choi, S. Im, Applied Surface Science 244, 435–438, 2005, M. Nieuwenhuizen, J. Bastiaansen, B. Pauw, X. Wang, K. Scholz, J. Reijenga, The versatility of nickel oxide, 2004
- [29] Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors, D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, E. Tondello
- [30] Thin films for gas sensors, José Miguel Alves Correia Pires
- [31] M.S. Freund et al., “Achemically diverse conducting polymer-based electronic nose”, Proc. Natl. Acad. Sci., 1995, Vol192, 2652-2656
- [32] <http://www.sensorsmag.com/articles/0999/109/main.shtml>
- [33] A.D. Brailsford, M Yussouff and E.M. Logothetis 1992 Technical Digest of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors (Tokyo) ed N. Yamazoe (Japan Association of Chemical Sensors) p 160
- [34] www.felcom.it/imagestox-scheme.gif
- [35] Δρίτσας Θ., «Ολοκληρωμένοι αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε λεπτά υμένα οξειδίου του βολφραμίου, εναποτεθειμένα με χημική εναπόθεση από ατμό (ΧΕΑ)», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 1998
- [36] Apollo Electronic Co.

- [37] H. Debeda, D. Rebiere, J. Pistre and J. Menil 1995 Sensors Actuators B 27 297 300
- [38] Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων NiO με τη μέθοδο της Παλμικής Εναπόθεσης με Laser (PLD) και Χαρακτηρισμός τους, Μεταπτυχιακή Εργασία, Σταματάκη Μαρία
- [39] Crystal Quality and Conductivity Type of Epitaxial (002) ZnO Films on (001) Si Substrates for Device Applications, Saeed Esmaili Sardari, Agis Iliadis, M. Stamataki, D. Tsamakis, and N. Konofaos
- [40] Nanoscale surface electrical properties of zinc oxide films investigated by conducting atomic force microscopy, Yu CF, Chen SH, Xie WJ, Lin YS, Shen CY, Tsai SJ, Sung CW, and Ay C (2008)
- [41] Μελέτη των ηλεκτρικών παραμέτρων λεπτών υμενίων και διατάξεων ZnO ανεπτυγμένων με PLD μέθοδο και εφαρμογές στην αίσθηση H₂, Χρήστος Κ. Πανδής (2005)
- [42] J.D. Ye, S.L. Gu, S.M. Zhu, T. Chen, W. Liu, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 979. X.M. Fan, J.S. Lian*, Z.X. Guo, H.J. Lu Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(1 1 1) substrates 2004
- [43] M. Lee et. al, Integrated Ferroelectrics, 68(2004)19
- [44] Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures, M. Stamataki, D. Tsamakis, N. Brilis, I. Fasaki, A. Giannoudakos, and M. Kompitsas (2008)
- [45] Μελέτη των ηλεκτρικών παραμέτρων λεπτών υμενίων και διατάξεων NiO ανεπτυγμένων με PLD μέθοδο και εφαρμογές στην αίσθηση H₂, Μεταπτυχιακή Εργασία ΣΗΜΜΥ ΔΠΜΣ μικροσυστημάτων και νανοδιατάξεων, Φουκαράκη Α. Χαρά (2005)
- [46] Ανάπτυξη λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου με τη μέθοδο της Εναπόθεσης με Παλμικό Laser (PLD). Εφαρμογή στην αίσθηση υδρογόνου, Μεταπτυχιακή Εργασία, Γεώργιος Τσώνος (2008)
- [47] Role of low O₂ pressure and growth temperature on electrical transport of PLD grown ZnO thin films on Si substrates, Ch. Pandis, N. Brilis, D. Tsamakis, H.A. Ali, S. Krishnamoorthy and A.A. Iliadis
- [48] Wagner, P (1974). "Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
- [49] Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου με Χρήση στη Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία, Διπλωματική Εργασία, ΜΑΡΙΑ Δ. Αθανασοπούλου (2006)
- [50] Μετρήσεις Ηλεκτρικών Παραμέτρων Ημιαγωγών και Διατάξεων, Δ. Τσαμάκης (2000)
- [51] M. Madou, S. Morrison, Chemical sensing with solid state devices, San Diego, Academic Press (1989).
- [52] K. Fukui and Komatsu, Proc. Int. Meeting on Chem. Sensors, Fukuoka, Japan, 1983, p. 51

- [53] Optical CO detection by use of CuO/Au composite films, Masanori Ando, Tetsuhiko Kobayashi, Masatake Haruta, *Sensors and Actuators B* 2425 (1995) 851-853
- [54] Methane gas sensor application of cuprous oxide synthesized by thermal oxidation, Ahalapitiya H. Jayatissa, P. Samarasekara, and Guo Kun, *p hys. stat. sol. (a)*, 1– 6 (2008) / DOI 10.1002/pssa.200824126
- [55] Gas-sensing properties of hollow and hierarchical copper oxide microspheres, Yang Zhang, Xiuli He, Jianping Li, Huigang Zhang, Xiaoguang Gao, *Sensors and Actuators B* 128 (2007) 293–298
- [56] CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin Yoon-Sung Kim, In-Sung Hwang, Sun-Jung Kim, Choong-Yong Lee, Jong-Heun Lee, *Sensors and Actuators B* 135 (2008) 298–303
- [57] Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases, Alexey A. Tomchenko, Gregory P. Harmer, Brent T. Marquis, John W. Allen, *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 126–134
- [58] Αισθητήρες Αερίων Βασισμένοι σε Ημιαγώγιμες Διατάξεις, Κωνσταντίνος Παπαδόπουλος, Διδακτορική Διατριβή, ΣΗΜΜΥ ΕΜΠ(1996)
- [59] CO sensor derived from mesostructured Au-doped SnO₂ thin film Niranjana S. Ramgir, Young Kyu Hwang, Sung Hwa Jung, Hey-Kyung Kim, Jin-Soo Hwang, Imtiaz S. Mulla, Jong-San Chang, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4298–4305