



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
« ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΜΙΚΡΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ  
ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ »

ΓΙΑΝΝΗΣ ΣΙΔΕΡΗΣ

Α.Μ.: MM-34

Επιβλέπων: Χρήστος Τσάμης  
( Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής / Ε.ΚΕ.Φ.Ε «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» )

ΑΘΗΝΑ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2003



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών της Μικροηλεκτρονικής (ΕΠΕΑΕΚ Μικροηλεκτρονικής), που διοργανώνει το Τμήμα Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με τη συμμετοχή του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και άλλων Εκπαιδευτικών και Ακαδημαϊκών Ιδρυμάτων. Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνετέλεσαν στην υλοποίησή της:

Στο Δρ. Χρ. Τσάμη, ερευνητή του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, που ήταν ο επιβλέπων ερευνητής της μεταπτυχιακής εργασίας. Χωρίς την καθοδήγησή του, τις χρήσιμες συμβουλές του και τη προσωπική βοήθεια σε ότι αφορούσε τις πειραματικές μετρήσεις αυτή η εργασία δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Επίσης στην Δρ. Α. Νασσιοπούλου, διευθύντρια του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, που ήταν επικεφαλής της ερευνητικής ομάδας στην οποία συμμετείχα.

Γιάννης Σιδερής

25 Ιουνίου 2003



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ήδη από τους προηγούμενους αιώνες, ο άνθρωπος βρέθηκε στην ανάγκη να ανιχνεύει την παρουσία διαφόρων αερίων που θα μπορούσαν να έχουν δυσάρεστες επιπτώσεις στη ζωή του. Για παράδειγμα, ένας από τους μεγάλους κινδύνους που απειλούσε τη ζωή των ανθρακωρύχων ήταν οι ξαφνικές εκρήξεις που προκαλούνταν από την παρουσία μεθανίου στις στοές των ορυχείων. Από τότε έχουν δημιουργηθεί πολύ μεγαλύτερες ανάγκες λόγω της αλματώδους ανάπτυξης της τεχνολογίας. Ειδικά τα τελευταία χρόνια, η ανίχνευση και η ακριβής μέτρηση των εκρηκτικών αερίων (όπως του  $H_2$ , των συστατικών του φυσικού αερίου κτλ) έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας λόγω της δυνατότητας τους να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα υλικά. Ως αποτέλεσμα, έχουν σχεδιαστεί διάφοροι τύποι αισθητήρων που διαθέτουν όλα τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η κατασκευή τους με τα μέσα της σύγχρονης τεχνολογίας.

Η κατασκευή όμως ενός αισθητήρα που έχοντας συγκεκριμένη αρχή λειτουργίας μπορεί να ανιχνεύει κάποιου είδους αέρια είναι μόνο το πρώτο βήμα. Σήμερα καταβάλλονται προσπάθειες ώστε να συμπεριληφθούν πολλοί τύποι αισθητήρων αερίων σε ένα μόνο ολοκληρωμένο κύκλωμα και έτσι να κατασκευαστεί μια «ηλεκτρονική μύτη» που να διαθέτει μεγάλο εύρος ανίχνευσης ως προς το είδος των αερίων. Οι εφαρμογές που μπορούν να βρουν τέτοιου είδους κατασκευές είναι ποικίλες και ο τομέας της Μικροηλεκτρονικής μπορεί να προσφέρει πια τις απαραίτητες γνώσεις ώστε να είναι εφικτή και οικονομικά συμφέρουσα η κατασκευή τους.

# Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

1.1 Εισαγωγή	σελ.	7
1.2 Είδη αισθητήρων αερίων	σελ.	8
1.3 Χαρακτηριστικά γνωρίσματα ενός αισθητήρα αερίων	σελ.	12
1.4 Μετρήσεις σε περιβάλλον πολλών αερίων	σελ.	17

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

2.1 Γενική περιγραφή	σελ.	19
2.2 Μέθοδοι θερμικής μόνωσης – Μικροθερμαντικές πλάκες	σελ.	20
2.3 Η καταλυτική δράση	σελ.	25
2.4 Χημικές αντιδράσεις καύσης	σελ.	28
2.5 Η ανίχνευση της θερμοκρασίας	σελ.	29

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

σελ. 33

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

4.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	σελ.	41
4.2 Τεχνικές μέτρησης	σελ.	46
4.3 Αισθητήρες με μόνωση πορώδους Si	σελ.	49
4.4 Αισθητήρες αιωρούμενης μεμβράνης	σελ.	57

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

σελ. 68

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

σελ. 72

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

σελ. 74

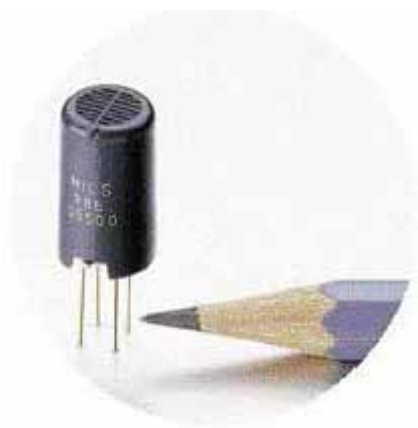
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

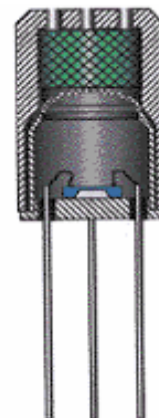
### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μεγάλες ανάγκες που έχουν δημιουργηθεί σήμερα για την ανίχνευση διαφόρων τύπων αερίων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων. Ως αποτέλεσμα έχουν επινοηθεί διάφορα είδη αισθητήρων, που οι αρχές λειτουργίας τους ποικίλουν ανάλογα με το προς ανίχνευση αέριο. Ένα τέτοιο είδος είναι και οι θερμικοί αισθητήρες, που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον γιατί δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε περιπτώσεις ανίχνευσης εκρηκτικών αερίων. Σήμερα γίνονται αρκετές προσπάθειες συνδιασμού των δυνατοτήτων που μας προσφέρουν τα διάφορα είδη αισθητήρων, ώστε να κατασκευαστεί μια «ηλεκτρονική μύτη» ικανή να ανιχνεύει μίγματα αερίων ή οσμών. Μια τέτοια συσκευή αποτελείται από πολλούς (συνήθως 4-22) αισθητήρες διαφορετικών υλικών και μεθόδων ανίχνευσης. Ο κάθε αισθητήρας έχει τη δικιά του ευαισθησία και είναι εξοπλισμένος με ένα υπόδειγμα αναγνώρισης αερίων.

Κατά τον σχεδιασμό ενός αισθητήρα, λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράμετροι. Το μικρό μέγεθος ενός αισθητήρα αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, λόγω της ευκολίας στη μεταφορά του, του χαμηλού κόστους κατασκευής, της χαμηλής κατανάλωσης ισχύος και της υψηλής αντοχής. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται μικρομηχανικές μέθοδοι κατασκευής σε



**Φωτο 1.1** Μικροαισθητήρας αερίων της εταιρίας MicroChemical Systems



**Φωτο 1.2** Το εσωτερικό του μικροαισθητήρα. Στο πάνω μέρος ξεχωρίζει το φίλτρο, ενώ στο κάτω η ενεργός καταλυτική επιφάνεια.

τεχνολογία πυριτίου, οι οποίες είναι ευρέως γνωστές, δοκιμασμένες και εξασφαλίζουν την ανθεκτικότητα του τελικού προϊόντος. Ακόμα επιτρέπουν την κατασκευή και άλλων συσκευών (πχ ελέγχου ή προστασίας του αισθητήρα) στο ίδιο ολοκληρωμένο κύκλωμα, δημιουργώντας έτσι μια ακόμα πιο συμπαγή και αξιόπιστη κατασκευή. Η παρουσία κατάλληλου φίλτρου είναι απαραίτητη ώστε να απομακρύνονται μη επιθυμητά συστατικά της ατμόσφαιρας, που θα μπορούσαν να απενεργοποιήσουν το ευαίσθητο υλικό ανίχνευσης του αισθητήρα.

Σημαντικό προσόν αποτελεί επίσης η δυνατότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης πολλών αερίων από τον ίδιο αισθητήρα, γιατί τον κάνει ιδιαίτερα κατάλληλο για την κατασκευή ηλεκτρονικής μύτης. Κάτι τέτοιο είναι δυνατό αν χρησιμοποιηθεί κατάλληλο υλικό ανίχνευσης και κατασκευαστεί ηλεκτρονικό κύκλωμα ικανό να ελέγχει με τη βοήθεια ειδικών αλγορίθμων την κατάσταση του υλικού αυτού. Συνήθως η θερμοκρασία του είναι ο σημαντικός παράγοντας που ρυθμίζει την ευαισθησία και την επιλεκτικότητα του. Οι αλγόριθμοι επαναπρογραμματισμού καθοδηγούν τους αισθητήρες μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία τους ώστε να ανιχνεύουν διαφορετικές συνθέσεις αερίων ή να τίθενται σε κατάσταση αναμονής κάτω από δυσμενείς συνθήκες λειτουργίας.



**Φωτο 1.3** Μικροθερμαντική πλάκα με καταλυτικό υλικό, κατασκευασμένη στο κέντρο μιας ψηφίδας Si.

Η παρούσα εργασία αποτελεί ένα βήμα στην προσπάθεια κατασκευής ενός αισθητήρα ανίχνευσης εκρηκτικών αερίων που να διαθέτει τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Έγινε προσπάθεια ώστε ο αισθητήρας να κατασκευαστεί ως τύπου μεμβράνης, γιατί σε αυτόν τον σχεδιασμό οι απώλειες ενέργειας ελαχιστοποιούνται και έτσι αυξάνονται η λειτουργικότητα και η αυτονομία του. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι ότι το καταλυτικό υλικό ανίχνευσης των αερίων επιστρώνεται πάνω σε μια

μικροσκοπική αιωρούμενη πλάκα (μικροθερμαντική πλάκα), και θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή επιλεκτικότητα.

## 1.2 ΕΙΔΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Αισθητήρα ονομάζουμε μια συσκευή ικανή να μετατρέψει μια μη ηλεκτρική φυσική ή χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα χρειάζεται συνήθως τροποποίηση για να αξιοποιηθεί, δηλαδή να μας δώσει κάποια πληροφορία. Κατ' αρχήν,



αμέσως μετά τη μέτρηση και τη δημιουργία του ηλεκτρικού σήματος από τον αισθητήρα, υπάρχει κάποιος προεπεξεργαστής (μετατροπέας) όπως για παράδειγμα ένας ενισχυτής, ένα φίλτρο ή ένας μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, που προετοιμάζει το σήμα για την επόμενη βαθμίδα που είναι η επεξεργασία του. Ο επεξεργαστής είναι μια ηλεκτρονική διάταξη που τροποποιεί το ηλεκτρικό σήμα του αισθητήρα, χωρίς να αλλάζει τη μορφή της ενέργειας του σήματος. Το σήμα που προκύπτει από τον επεξεργαστή αποθηκεύεται και απεικονίζεται με τη βοήθεια μιας συσκευής που ονομάζεται ενεργοποιητής (μεταλλάκτης εξόδου). Για παράδειγμα μπορεί να γίνει μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε οπτικό και να πετύχουμε απεικόνισή του σε κάποια οθόνη, ή να καταγραφεί σε κάποιο μαγνητικό μέσο ή ολοκληρωμένο κύκλωμα.

Μια από τις κατηγορίες των αισθητήρων που συγκεντρώνει την προσοχή πολλών ερευνητών είναι οι χημικοί αισθητήρες. Αυτό συμβαίνει επειδή στην εποχή μας καλούμαστε να ζήσουμε σε ένα περιβάλλον όπου ο άνθρωπος έχει επέμβει ενεργά και έχει αλλοιώσει τη χημική σύνθεσή του. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται να καθορίσει τη χημική σύσταση υλικών ενώ άλλοτε να ελέγξει για πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις από τη χρήση τους. Οι χημικοί αισθητήρες είναι συσκευές που μετατρέπουν μια χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα, προειδοποιώντας έτσι τον άνθρωπο για την ύπαρξή της και μετρώντας την ποσοτικά. Πολλές φορές χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύσουν βιολογικές ποσότητες και τότε αναφέρονται ως βιοχημικοί αισθητήρες.

Οι χημικές ουσίες συναντώνται συνήθως ως μίγματα σε στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Για παράδειγμα ένας χημικός αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει την παρουσία υδρογόνου στον αέρα (οπότε τότε χαρακτηρίζεται αισθητήρας αερίου), ή υδρατμού στον αέρα (αισθητήρας υγρασίας), ή ιόντων σε κάποιο διάλυμα (για παράδειγμα καλίου). Η παρούσα εργασία εστιάζει την προσοχή της στους αισθητήρες αερίων, και μάλιστα των εκρηκτικών. Οι αισθητήρες αερίων αποτελούν μια μεγάλη υποκατηγορία, που χρησιμοποιεί ποικίλες μεθόδους για να πετύχει το τελικό της στόχο, την ανίχνευση δηλαδή κάποιου αερίου. Οι σπουδαιότερες κατηγορίες αισθητήρων αερίων, μαζί με τα πλεονεκτήματα, τα μειονεκτήματα, την εμπορικότητα και την ευαισθησία τους (σύμφωνα με τους H. Nanto & J. R. Stetter) δίνονται στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί. Η ταξινόμηση έχει γίνει σύμφωνα με την αρχή που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ενός αερίου.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΣ	ΕΙΔΟΣ	ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΤΗΤΑ / ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ	ΠΛΕΟΝΕ ΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕ ΚΤΗΜΑΤΑ
Αγωγιμομετρικός (χημειο-αντιστάσεις)	Αγωγιμότητα	MOS	Εμπορικός / 5-500 ppm	Όχι ακριβός, μικρο-κατασκευή	Λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες
		Αγώγιμο πολυμερές	Εμπορικός / 0,1-100 ppm	Λειτουργία RT, μικρο-κατασκευή	Μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία
Χωρητικός	Χωρητικότητα	Πολυμερές (χημειο-πυκνωτές)	Έρευνα	Κατάλληλος για τεχνολογία CMOS	Μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία
Ποτενσιομετρικός	Τάση/Η.Ε.Δ.	Δίοδος Schottky (χημειο-δίοδοι)	Έρευνα	Ολοκλήρωση	Ακριβός (χρειάζεται Au, Pt, Pd, Ir)
	I-V/C-V	MOSFET (χημειο-τρανζίστορ)	Εμπορικός με ειδική παραγγελία	Κατάλληλος για τεχνολογία CMOS	Προϊόντα της αντίδρασης διαπερνούν τη πύλη
Θερμιδομετρικός	Θερμοκρασία	Θερμίστορ	Έρευνα	Χαμηλό κόστος	Αργή απόκριση
		Περίστορ Pt			
		Θερμοζεύγος			
Σταθμικός (mass sensitive)	Πιεζο-ηλεκτρισμός	Μικρο-ισορροπία κρυστάλλου Quartz (QCM)	Εμπορικός / 1,0 ng αλλαγή μάζας	Πολύ καλά κατανοητή τεχνολογία	Κατασκευή MEMS, ηλεκτρονικό interface
		Επιφανειακό ακουστικό κύμα (SAW)		Ευαισθησία	ηλεκτρονικό interface
Οπτικός	Συντελεστής διάθλασης	SPR (τύπου συντονισμού)	Έρευνα	ανοσία από ηλεκτρικό θόρυβο	Ακριβός
	Ένταση/Φάσμα	φθορισμός, φωταύγεια (τύπου οπτικής ίνας)			Περιορισμένη διαθεσιμότητα φωτεινών πηγών

**Πίνακας 1.1** Παράθεση των σπουδαιότερων κατηγοριών αισθητήρων αερίων

Η λειτουργία των χημειοαντιστάσεων βασίζεται στην αλλαγή της αγωγιμότητας, ανάλογα με τη προσρόφηση ή εκρόφηση ατόμων οξυγόνου από την επιφάνειά τους. Ανιχνεύουν λοιπόν αέρια που αντιδρούν με το οξυγόνο. Αποτελούν τον πιο απλό τύπο αισθητήρων και

μπορούν εύκολα να κατασκευαστούν σε συστοιχίες (arrays). Στην περίπτωση των χημειοπυκνωτών, αέρια εισχωρούν στο υλικό του αισθητήρα και αλλάζουν τις ηλεκτρικές (πχ διηλεκτρική σταθερά) και φυσικές (πχ όγκο) ιδιότητες του, ενώ στους ποτενσιομετρικούς αισθητήρες τα αέρια που προσροφώνται στην επιφάνεια του αισθητήρα αλλάζουν το έργο εξαγωγής.

Οι αισθητήρες αερίων θερμοδομετρικού τύπου είναι θερμικοί, δηλαδή ανιχνεύουν την θερμότητα που εκλύεται όταν ένα αέριο αντιδράει στην επιφάνεια του αισθητήρα. Παρ' ότι αισθητήρες αυτού του τύπου κατασκευάστηκαν αρκετά νωρίς, σήμερα γίνεται έρευνα ώστε να βρεθούν καταλυτικά υλικά για τις χημικές αντιδράσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, καθώς και διατάξεις που να θερμαίνουν εύκολα τον καταλύτη και να χαρακτηρίζονται από γρήγορη απόκριση με μικρή ποσότητα ισχύος. Σε αυτού του τύπου τους αισθητήρες θα αναφερθούμε αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια, καθώς αποτελούν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

Οι σταθμικοί αισθητήρες βασίζονται στην αλλαγή της μάζας κάποιου ευαίσθητου υλικού, όταν απορροφά ή αντιδρά χημικά με συγκεκριμένα αέρια. Διαθέτουν μια συσκευή με πιεζοηλεκτρικό υλικό, ώστε να μπορούν να μετράνε με ακρίβεια μεταβολές μάζας. Ουσιαστικά δηλαδή χρησιμεύουν ως μικροζυγοί ακριβείας και γι' αυτό χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία. Η απόδοσή τους εξαρτάται ουσιαστικά από το ευαίσθητο υλικό, που συνήθως είναι κάποιο πολυμερές. Για παράδειγμα οι συσκευές τύπου SAW αποτελούνται από ένα δίσκο πιεζοηλεκτρικού υλικού, επικαλυμένου με ένα ευαίσθητο υλικό. Σε αυτό καταλήγουν ηλεκτρόδια. Κοντά στην επιφάνεια του κρυστάλλου (και όχι μέσα στη μάζα του) διαδίδονται ακουστικά κύματα. Η απορρόφηση ενός αερίου ανιχνεύεται από τις αλλαγές που προκαλεί στην ταχύτητα και τη συχνότητα συντονισμού των ηχητικών κυμάτων. Οι συσκευές τύπου SAW διαθέτουν υψηλότερη διακριτική ικανότητα, μικρότερο μέγεθος και γι' αυτό οικονομικότερη κατασκευή σε σχέση με άλλες παρόμοιου τύπου.

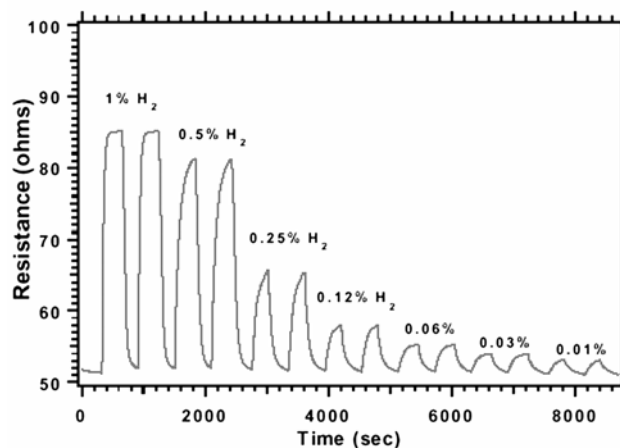
Οι οπτικοί αισθητήρες, τέλος, βασίζονται σε μεταβολές παραμέτρων που έχουν σχέση με το φως, όπως το χρώμα και ο συντελεστής διάθλασης. Για παράδειγμα αυτοί που χαρακτηρίζονται ως τύπου οπτικής ίνας και βασίζονται στο φαινόμενο του φθορισμού, αποτελούνται συνήθως από οπτικές ίνες μαζί με κάποιο υλικό που επιστρώνεται στην άκρη τους ώστε να δώσει οπτική ένδειξη για την παρουσία κάποιου αερίου. Η βάση αυτού του υλικού είναι κάποιο πολυμερές. Οπτικές ίνες διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$  μπορούν να φτιάξουν μια δεσμίδα διαμέτρου 500 $\mu\text{m}$ , που παραμένει ανεπηρέαστη από ηλεκτρονικές παρεμβολές. Όμως προς το παρόν η ευαισθησία τους δεν είναι υψηλή και δεν είναι γνωστή η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής τους.

### 1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΓΝΩΡΙΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

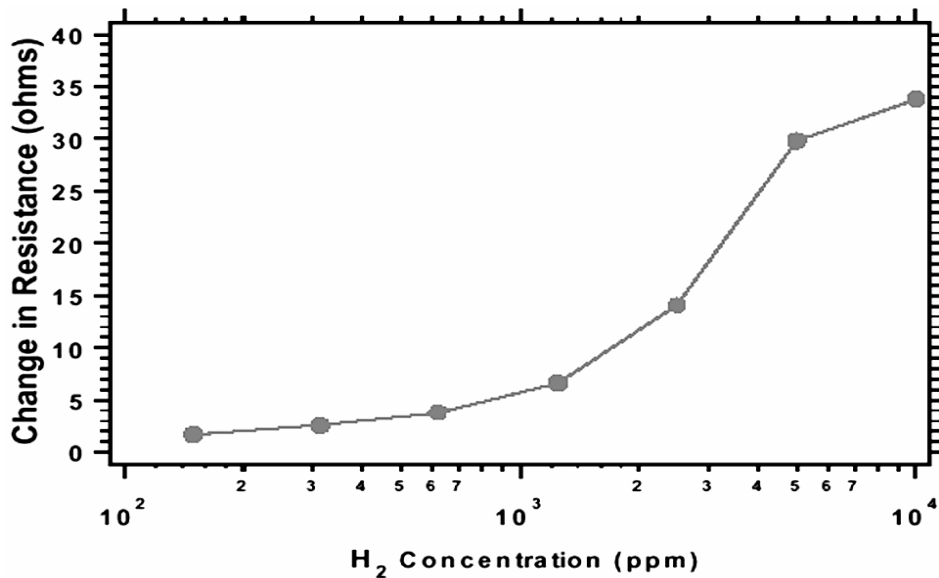
Τα κυριότερα μεγέθη από τα οποία χαρακτηρίζεται η λειτουργία ενός αισθητήρα αερίων είναι η ευαισθησία, η επιλεκτικότητα, η σταθερότητα και ο χρόνος απόκρισης. Αυτό που μας ενδιαφέρει κατά την τελική φάση κατασκευής του δεν είναι μόνο το να έχει καλές επιδόσεις στην ανίχνευση ενός αερίου, αλλά επιπλέον να παρουσιάζει σταθερότητα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του και να αποκρίνεται σχετικά γρήγορα στα ερεθίσματα που δέχεται. Όταν ένας αισθητήρας δε μπορεί να χαρακτηριστεί ως αξιόπιστος, τότε δεν είναι δυνατό να αξιοποιηθεί έξω από τα εργαστήρια κατασκευής του. Αναλυτικά στοιχεία για τα κυριότερα μεγέθη με τα οποία μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ένα αισθητήρα, δίνονται παρακάτω.

#### 1. ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ (SENSITIVITY)

Η ευαισθησία φανερώνει το επίπεδο συγκέντρωσης ενός αερίου, πάνω από το οποίο μπορεί να ανιχνευτεί. Στα σχήματα 1.1 και 1.2 φαίνεται η μεταβολή αντίστασης που προκαλείται όταν ο αισθητήρας εκτίθεται σε συγκεντρώσεις  $H_2$  από 0,01% ως 1% (από τον πίνακα 2.3 φαίνεται ότι το LEL του  $H_2$  είναι 4% στους 560 °C). Η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί είτε εμφυτεύοντας προσμίξεις στο ενεργό υλικό, ώστε να μεταβάλουμε τη συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας και την ευκινησία τους, είτε αλλάζοντας τη μικροσκοπική δομή του υλικού (πχ το μέγεθος των ενεργών σωματιδίων).

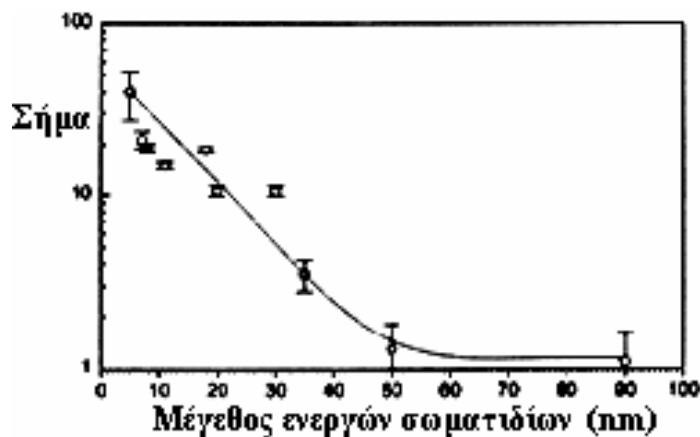


**Σχήμα 1.1.** Μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα με το χρόνο, για συγκεντρώσεις  $H_2$  από 0,01% ως 1% [1]



**Σχήμα 1.2** Μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα με τη συγκέντρωση H<sub>2</sub>, για τιμές της από 0,01% ως 1% [1]

Για παράδειγμα στο σχήμα 1.3 φαίνεται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην ευαισθησία ενός αισθητήρα SnO<sub>2</sub> για H<sub>2</sub>. Γενικά παρατηρείται βελτίωση της ευαισθησίας τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους, όταν το μέγεθος των σωματιδίων κατέβει σε τάξεις nm. Το όριο μέχρι το οποίο παρατηρείται ουσιαστική βελτίωση εξαρτάται από το υλικό, τις προσμίξεις και τη διαδικασία παρασκευής του.



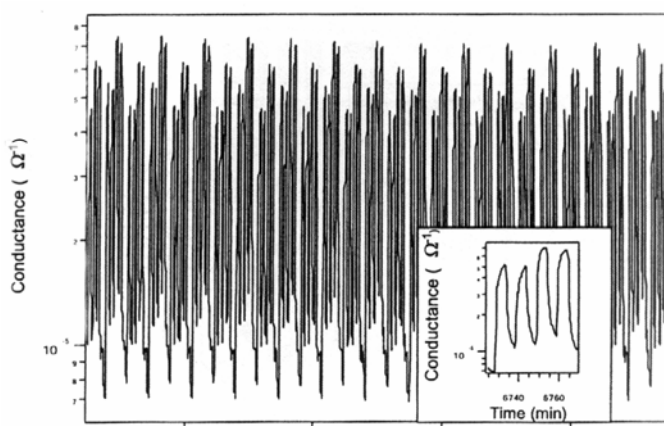
**Σχήμα 1.3** Μεταβολή της ευαισθησίας αισθητήρα με το μέγεθος των ενεργών σωματιδίων του.

## 2. ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (SELECTIVITY)

Ένα άλλο επιθυμητό χαρακτηριστικό για έναν αισθητήρα αερίων είναι η επιλεκτικότητα, δηλαδή η ανίχνευση ενός συγκεκριμένου αερίου σε περιβάλλοντα όπου συνυπάρχουν πολλά αέρια. Η επιλεκτικότητα εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Συνήθως επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας καταλύτες με τροποποιημένες ιδιότητες (πχ προσθέτοντας μεταλλικά συμπλέγματα στην επιφάνειά τους) και ρυθμίζοντας την επιφανειακή προσρόφιση με την επιλογή κατάλληλης θερμοκρασίας λειτουργίας. Στο επόμενο υποκεφάλαιο θα αναφερθούμε στην ανάλυση σήματος για την ταυτόχρονη ανίχνευση αερίων που συνυπάρχουν σε ένα μίγμα και θα εξηγήσουμε πως σχεδιάζεται ένας αισθητήρας ώστε να έχει τέτοιες δυνατότητες.

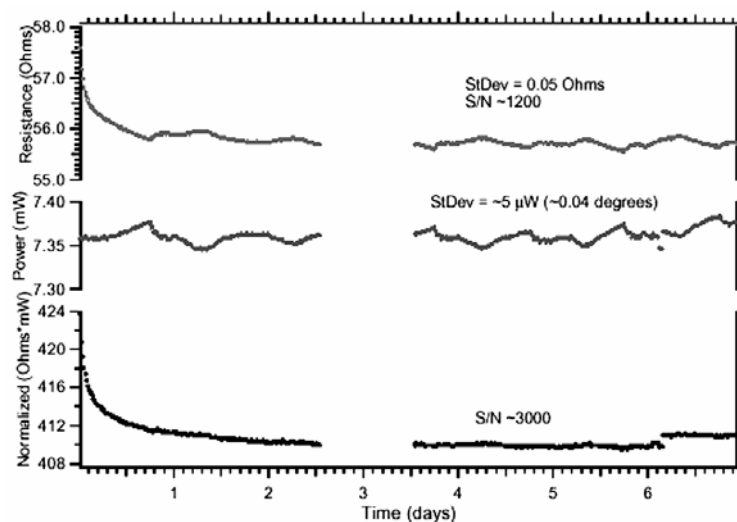
## 3. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ (STABILITY)

Ένα χαρακτηριστικό που πρέπει να συνοδεύει έναν αξιόπιστο αισθητήρα, είναι η σταθερότητα λειτουργίας του. Εκτός του ότι αισθητήρες που κατασκευάζονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο συμβαίνει πολλές φορές να παρουσιάζουν αποκλίσεις, έχει επίσης παρατηρηθεί ότι ακόμη και ο ίδιος αισθητήρας μπορεί ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα να έχει διαφορετική απόκριση, δηλαδή να παρουσιάζει μετατόπιση στα χαρακτηριστικά λειτουργίας του. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζεται ένα τεστ σταθερότητας σε αισθητήρα αερίων, χρησιμοποιώντας μίγμα αιθανόλης και μεθανόλης. Επίσης στο ένθετο διάγραμμα παρουσιάζεται η μορφή της επαναλαμβανόμενης απόκρισης σε ένα δεύτερο τεστ σταθερότητας που χρησιμοποιεί μόνο τη μεθανόλη.



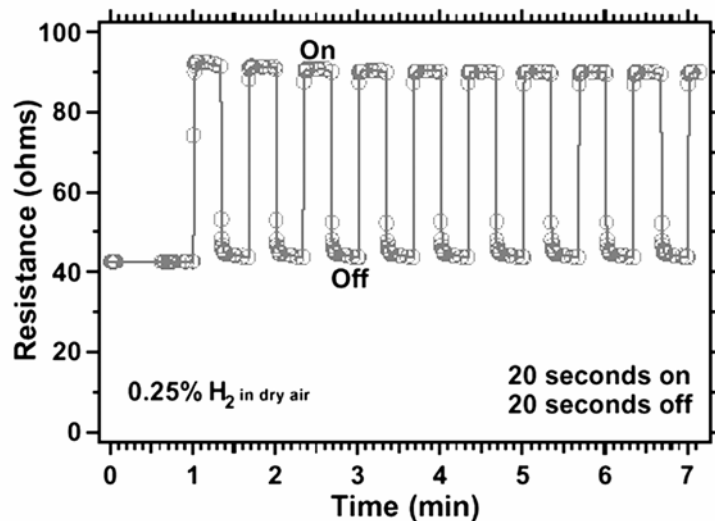
**Σχήμα 1.4** Τεστ σταθερότητας που δείχνει τις τελευταίες 24 ώρες (σε σύνολο 120 ωρών ) έκθεσης ενός αισθητήρα σε αιθανόλη και μεθανόλη. Το ένθετο γράφημα δείχνει την επαναλαμβανόμενη απόκριση του ίδιου αισθητήρα σε 4 δόσεις μεθανόλης (διάρκεια έκθεσης 112 ώρες) [2].

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ενός τεστ σταθερότητας 7 ημερών, σε αισθητήρα H<sub>2</sub>. Η διαφορά από τα προηγούμενα τεστ βρίσκεται στον τρόπο λειτουργίας του αισθητήρα, που χαρακτηρίζεται από απουσία ανιχνεύσιμου αερίου (H<sub>2</sub>) και γενικότερα ρεύματος αέρα πάνω από το ενεργό υλικό. Εξετάζεται δηλαδή πόση είναι η μεταβολή στην τιμή της αντίστασης απουσία ανιχνεύσιμου αερίου. Στο επάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίσταση στον αέρα, στο μεσαίο η καταναλισκόμενη ισχύς, ενώ στο κάτω η



**Σχήμα 1.5** Τεστ σταθερότητας 7 ημερών, σε αισθητήρα H<sub>2</sub> : Πάνω: αντίσταση στον αέρα Μέση: καταναλισκόμενη ισχύς πάνω στην αντίσταση Κάτω: κανονικοποιημένη απόκριση του αισθητήρα δηλ. αντίσταση \* ισχύς [1].

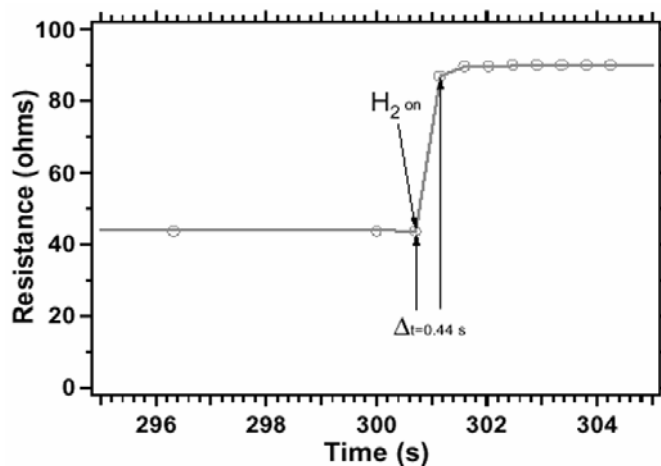
κανονικοποιημένη απόκριση του αισθητήρα, δηλαδή αντίσταση \* ισχύς, ώστε να έχουμε ένα πιο σωστό μέτρο του λόγου σήμα προς θόρυβο [1]. Από τη μεσαία γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι υπάρχει ένας ημερήσιος κύκλος μεταβολής της καταναλισκόμενης ισχύος πάνω στην αντίσταση, λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της νύχτας. Αν η τιμή της αντίστασης πολλαπλασιαστεί με την καταναλισκόμενη ισχύ (που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας), για αντιστάθμισμα των θερμοκρασιακών μεταβολών, βρίσκουμε το λόγο σήματος προς θόρυβο (μέση τιμή / τυπική απόκλιση) να είναι 3000. Αν δεν κάνουμε τη διόρθωση της ημερήσιας διακύμανσης της θερμοκρασίας, ο ίδιος λόγος βγαίνει 1200. Η αρχική (κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας) μεγάλη πτώση στην τιμή της αντίστασης, οφείλεται στην έξοδο H<sub>2</sub> είτε από το ενεργό υλικό, είτε από το θάλαμο της δοκιμής.



Σχήμα 1.6 Απόκριση αντίστασης για επαναλαμβανόμενη έκθεση σε 0.25% H<sub>2</sub> στον αέρα. [1]

#### 4. ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η σταθερά χρόνου του αισθητήρα, που δείχνει πόσο γρήγορα μπορεί να αποκριθεί στην παρουσία ενός αερίου, είναι ένα χαρακτηριστικό που έχει βελτιωθεί πολύ λόγω της χρήσης μικροθερμαντικών πλακών. Εξαρτάται από το αέριο το οποίο ανιχνεύεται (συνήθως ως αέριο βαθμονόμησης χρησιμοποιείται το CH<sub>4</sub>), το ποσοστό του LEL στο οποίο αναφερόμαστε (συνήθως 50%) και το ποσοστό της μέγιστης τιμής του σήματος στο οποίο μετράμε τον χρόνο αυτόν (συνήθως 66% ή 90%). Στα σχήματα 1.6, 1.7 φαίνεται ένας απλός τρόπος εκτίμησής της. Όταν η μεταβολή της αντίστασης φτάσει στο 90% της μέγιστης τιμής της, μετράμε στον οριζόντιο άξονα το χρόνο που πέρασε από τη χρονική στιγμή που ξεκίνησε. Συνήθως οι σταθερές χρόνου είναι της τάξης μερικών δευτερολέπτων [3], [4], [5]. Όσο μικρότερη είναι η τιμή τους, τόσο πιο έγκαιρα μπορούμε να προειδοποιηθούμε για μια επικίνδυνη κατάσταση.

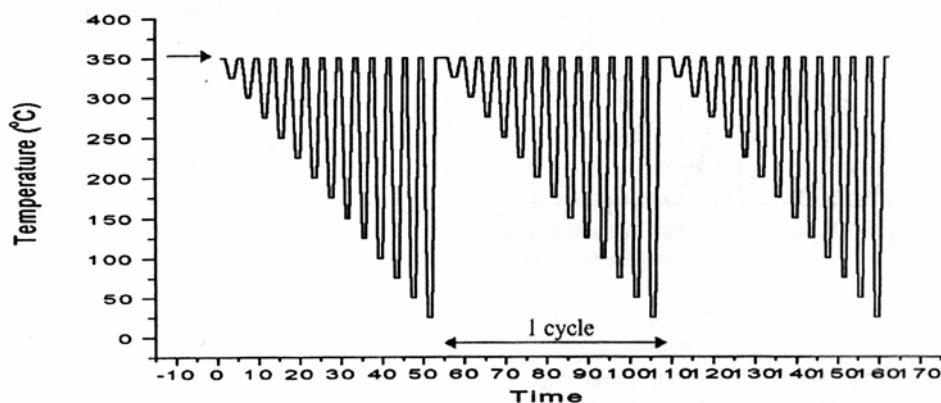


Σχήμα 1.7 Μεγέθυνση του προηγούμενου σχήματος ώστε να εκτιμηθεί η σταθερά χρόνου του αισθητήρα [1]



## 1.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΠΟΛΛΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Η γρήγορη θέρμανση/ψύξη που μπορεί να πετύχει μια μικροθερμαντική πλάκα, μαζί με την ικανότητα ελέγχου της θερμοκρασίας της με ανατροφοδότηση, την κάνουν ιδανική για να τεθεί σε κατάσταση λειτουργίας μεταβλητής θερμοκρασίας (temperature programmed sensing

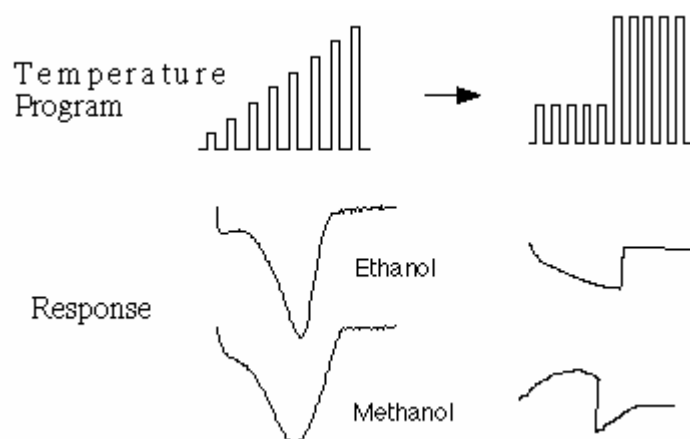


**Σχήμα 1.8** Παράδειγμα κύκλων θερμοκρασίας σε κατάσταση λειτουργίας μεταβλητής θερμοκρασίας (TPS). Το βέλος δείχνει τη θερμοκρασία βάσης, στην οποία μετριέται η αγωγιμότητα [2]

- TPS) κατά την οποία μπορούν να ανιχνευτούν διαφορετικά αέρια. Στο σχήμα 1.8 δίνεται ένα παράδειγμα για το πως μπορεί να μεταβληθεί η θερμοκρασία με σκοπό την αύξηση της επιλεκτικότητας ενός αισθητήρα. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επιτρέπει τη διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων των αερίου με το ενεργό υλικό του αισθητήρα. Διαφορετικά αέρια χαρακτηρίζονται από διαφορετικές θερμοκρασίες προσρόφησης, εκρόφησης και χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια του ενεργού υλικού. Έτσι αν μετριέται, σε μια σταθερή θερμοκρασία βάσης, κάποιο φυσικό μέγεθος που έχει σχέση με την αγωγιμότητα του ενεργού υλικού, τότε μπορούν και ανιχνεύονται οι αλλαγές που προκαλούνται λόγω των παλμών της θερμοκρασίας που προηγήθηκαν. Οι παλμοί θερμοκρασίας επιστρέφουν σε μια σταθερή θερμοκρασία βάσης ώστε να μην εισάγονται διαφορετικές επιδράσεις (πχ θερμικά διεγερόμενοι φορείς) στην μετρούμενη απόκριση.

Κάθε αέριο μπορεί να αφήσει τη δικιά του διαφορετική υπογραφή (απόκριση) ανάλογα με τον τρόπο μεταβολής της θερμοκρασίας. Υπάρχει περίπτωση χρησιμοποιώντας κάποιο πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας να μη μπορούμε να ξεχωρίσουμε δυο διαφορετικά αέρια. Στο σχήμα 1.9 [6], [7] παρουσιάζεται μια τέτοια περίπτωση, κατά την οποία εφαρμόζοντας ένα πρόγραμμα γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας, η αιθανόλη και η μεθανόλη δίνουν παρόμοια απόκριση. Μόλις όμως αλλάξουμε το πρόγραμμα, οι αποκρίσεις γίνονται διαφορετικές. Αυτό συμβαίνει επειδή στη μεν χαμηλή θερμοκρασία μόνο η

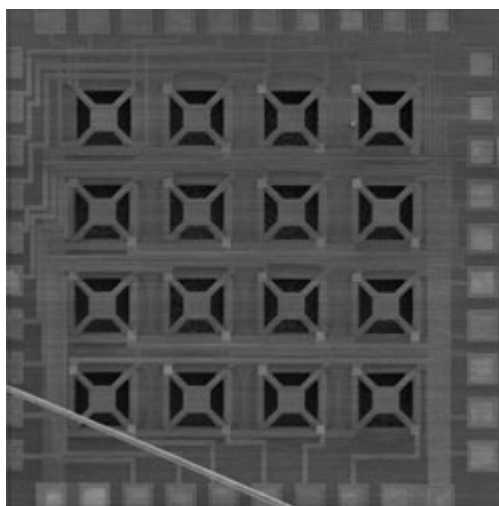
μεθανόλη μπορεί να προσροφηθεί, στη δε υψηλή μόνο η αιθανόλη μπορεί να δώσει χημική



αντίδραση με το ενεργό υλικό του αισθητήρα.

**Σχήμα 1.9** Διαφορετικά προγράμματα TPS που εφαρμόζονται με σκοπό την ταυτόχρονη ανίχνευση μεθανόλης και αιθανόλης. (δεξιά επιτυχία, αριστερό αποτυχία) [6]

Στην πράξη, όταν σχεδιάζεται ένας αισθητήρας για να λειτουργήσει σε σύνθετα περιβάλλοντα όπου συνυπάρχουν διαφορετικά αέρια προς ανίχνευση, δεν χρησιμοποιείται μόνο μια μικροθερμαντική πλάκα με κάποιο καταλυτικό υλικό αλλά πολλές. Η καθεμία περιέχει διαφορετικό υλικό και λειτουργεί σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας για την ανίχνευση κάποιων αερίων. Όλες μαζί αποτελούν μια συστοιχία από αισθητήρες. Τα σήματα συγκεντρώνονται και αναλύονται έτσι ώστε τελικά να προσδιοριστεί η σύνθεση του μίγματος. Στην φωτογραφία 1.4 παρουσιάζεται μια τέτοια συστοιχία αποτελούμενη από 16 μικροθερμαντικές πλάκες [2]. Η κατασκευή μιας ηλεκτρονικής μύτης που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές, είναι μια από τις επιδιώξεις της σύγχρονης έρευνας. Η παραπάνω μέθοδος αποτελεί μια σταθερή βάση πάνω στην οποία μπορεί στηριχθεί η επιστημονική έρευνα, ώστε να γίνει δυνατή η υλοποίησή της αρκετά σύντομα.



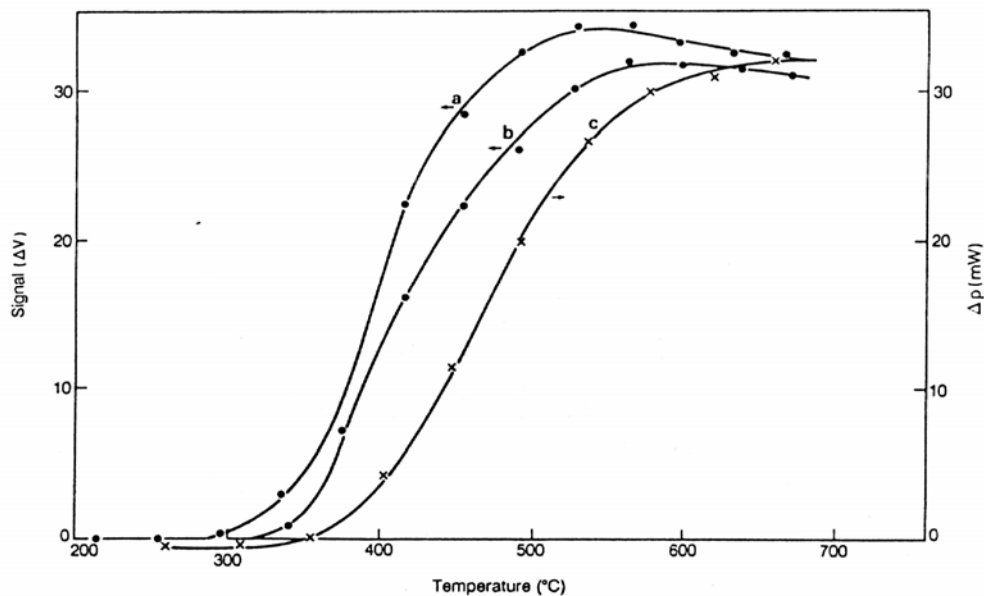
**Φωτο 1.4** Συστοιχία αισθητήρων αποτελούμενη από 16 μικροθερμαντικές πλάκες [2].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Η λειτουργία των θερμικών αισθητήρων αερίων θερμοδομετρικού τύπου βασίζεται στην παρουσία κάποιου καταλύτη, ο οποίος συνοδεύεται από μια θερμαντική αντίσταση και από ευαίσθητο υλικό στην ανίχνευση μεταβολών θερμοκρασίας. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση ανίχνευσης είναι η καύση εύφλεκτων αερίων (πχ  $H_2$ , υδρογονανθράκων ή  $CO$ ) με το οξυγόνο



**Σχήμα 2.1** Εξάρτηση των καταλυτικών αντιδράσεων καύσης από την θερμοκρασία [8]

της ατμόσφαιρας, κατά την οποία παράγονται επαρκώς μεγάλες ποσότητες θερμότητας. Ο καταλύτης επιταχύνει την πραγματοποίηση των εξώθερμων αντιδράσεων της καύσης, ώστε να μπορεί να υπάρξει έγκαιρα προειδοποίηση για αυτές. Το ποσό θερμότητας που εκλύεται μεταβάλλει την θερμοκρασία του θερμικά ευαίσθητου υλικού που βρίσκεται σε επαφή με τον καταλύτη. Ουσιαστικά το υλικό αυτό (συνήθως Pt) λειτουργεί ως θερμομέτρο αντίστασης. Στη συνέχεια η μεταβολή της θερμοκρασίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και μετά από κατάλληλη επεξεργασία προκύπτει η συγκέντρωση του αερίου. Για να μπορέσει ο καταλύτης να επιταχύνει την καύση πρέπει πρώτα να θερμανθεί σε κάποια σχετικά υψηλή θερμοκρασία

με τη βοήθεια μιας θερμαντικής αντίστασης (πολυκρυσταλικού πυριτίου ή Pt). Στο σχήμα 2.1 παρατηρούμε την απόκριση ενός αισθητήρα τέτοιου τύπου, για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας και τρεις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης (a – σταθερής τάσης, b – σταθερού ρεύματος, c – σταθερής αντίστασης). Το αέριο που ανιχνεύεται είναι CH<sub>4</sub> συγκέντρωσης 1% κατ'όγκο και η θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα, στην οποία το καταλυτικό υλικό γίνεται ενεργό, βρίσκεται κοντά στους 450 °C.

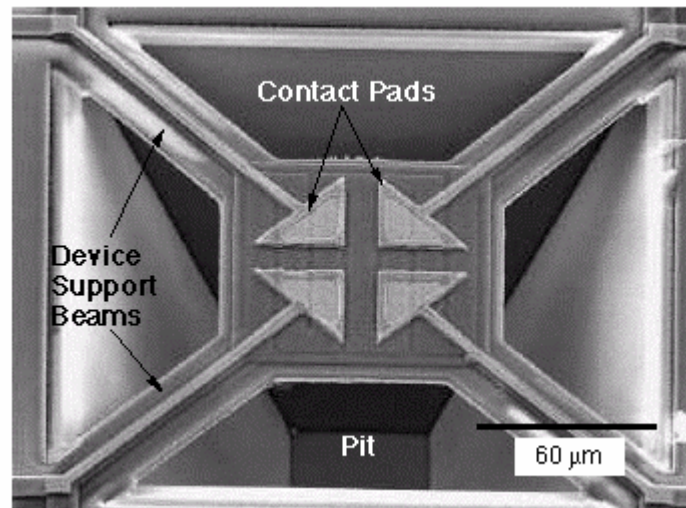
## **2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΟΝΩΣΗΣ – ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΑΝΤΙΚΕΣ ΠΛΑΚΕΣ**

Όπως αναφέραμε στην προηγούμενη ενότητα, η ανίχνευση αερίων με θερμικούς αισθητήρες βασίζεται στην ύπαρξη καταλυτικού υλικού που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Για να μπορέσει το καταλυτικό υλικό να δράσει, θα πρέπει πρώτα να υψωθεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Γι' αυτό το λόγο απαιτείται η κατασκευή διατάξεων που να το θερμαίνουν με τη λιγότερη δυνατή κατανάλωση ισχύος. Απώλειες ισχύος συμβαίνουν λόγω αγωγής θερμότητας προς τα υπόλοιπα μέρη του αισθητήρα, προς τον αέρα (convection) καθώς και με ακτινοβολία. Ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός που κυριαρχεί. Το μικρό μέγεθος του αισθητήρα είναι ένας βασικός παράγοντας που εξασφαλίζει την ελαχιστοποίηση των απωλειών. Σημαντικό όμως κέρδος μπορεί να προκύψει αν περιοριστούν οι απώλειες προς τα άλλα μέρη του αισθητήρα, χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους θερμικής μόνωσης.

Τα τελευταία χρόνια έχουν βρεθεί ικανοποιητικές λύσεις που περιλαμβάνουν μεμβράνες κατασκευασμένες έτσι, ώστε να παρουσιάζουν πολύ μικρή επιφάνεια επαφής με το υπόστρωμα. Συνήθως χρησιμοποιείται ο όρος μικροθερμαντική πλάκα για να υποδηλώσει μια τέτοια μεμβράνη που περιέχει θερμαντική αντίσταση και ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από πολύ καλή θερμική μόνωση.

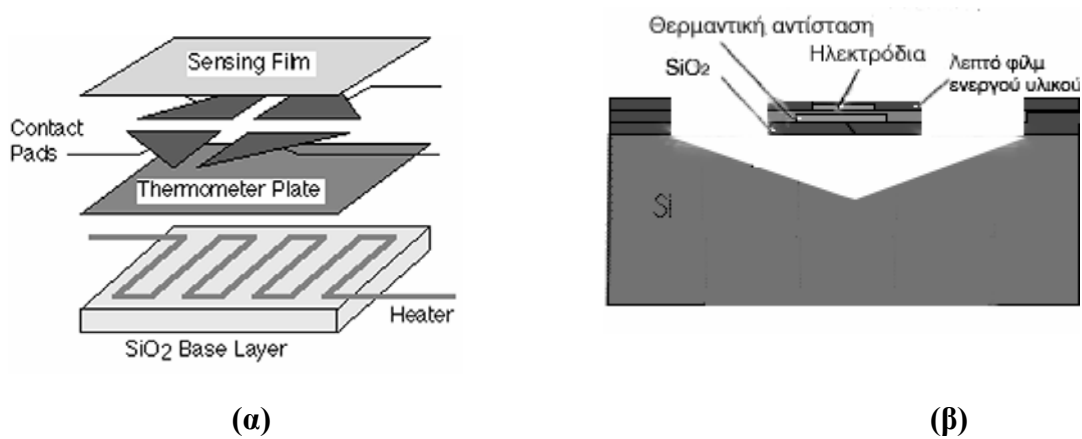
Οι μικροθερμαντικές πλάκες κατασκευάζονται με σκοπό να χρησιμεύσουν ως βάσεις υποδοχής. Στην περίπτωση των αισθητήρων αερίων, επιστρώνουμε λεπτό στρώμα από κατάλληλο υλικό, για να τη κάνουμε ευαίσθητη στην ύπαρξη κάποιου αερίου. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατασκευής μιας μικροθερμαντικής πλάκας. Στον τύπο που ονομάζεται αιωρούμενης μεμβράνης (suspended ή αλλιώς spider type), η πλάκα στερεώνεται στο υπόστρωμα με τη βοήθεια δοκών χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας. Επειδή οι δρόμοι από τους οποίους μπορεί να διαφύγει θερμότητα είναι πολύ στενοί, λόγω της πολύ μικρής διατομής των δοκών, η διάταξη αυτή θεωρείται ιδανική για θερμική μόνωση. Εκτός από τον τύπο της αιωρούμενης μεμβράνης, που είναι και ο αποδοτικότερος, ένας άλλος διαδεδομένος τύπος είναι αυτός της κλειστής μεμβράνης (closed type) στον οποίο όλη η μικροθερμαντική

πλάκα ακουμπάει με τα άκρα της πάνω στο υπόστρωμα. Σ' αυτήν την περίπτωση, η επιφάνεια από την οποία μπορεί να διαφύγει θερμότητα είναι πολύ μεγαλύτερη αλλά η κατασκευή της είναι πολύ πιο εύκολη και η μηχανική σταθερότητά της μεγαλύτερη.



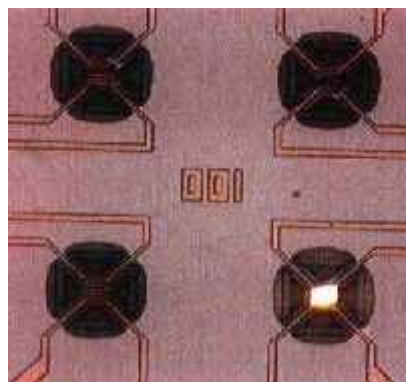
**Φωτο 2.1** Μικροθερμαντική πλάκα κατασκευασμένη στο NIST για να χρησιμοποιηθεί ως βάση αισθητήρα αερίων [9], [10]

Στη φωτογραφία 2.1 παρουσιάζεται μια πλάκα κατασκευασμένη για τέτοια χρήση. Στο επάνω της μέρος έχει επιστρωθεί ένα διάφανο ενεργό υλικό. Τα ηλεκτρόδια (contact pads) του ηλεκτρονικού κυκλώματος ανίχνευσης του αερίου, είναι αυτά που ξεχωρίζουν έντονα. Για να κλείσει κύκλωμα, το ρεύμα πρέπει να περάσει μέσα από το διάφανο ενεργό υλικό, η αγωγιμότητα του οποίου εξαρτάται από το προσροφούμενο αέριο ή τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν. Λίγο πιο βαθιά ξεχωρίζει αρκετά αγνά η μικροθερμαντική αντίσταση. Κάτω από τη πλάκα έχει εγχαραχθεί κοιλότητα προς την οποία διαφεύγει πολύ μικρό ποσοστό θερμότητας (αφού η θερμική αγωγιμότητα του αέρα είναι πολύ μικρή). Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας αυτού του αισθητήρα είναι: μέγεθος 50 -200 μm, θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 20 και 500 °C, κατανάλωση ισχύος 50 mW στους 500 °C και σταθερά χρόνου 1 ms μεταξύ ανοίγματος και κλεισίματος. Συγκριτικά αναφέρουμε ότι κεραμικοί αισθητήρες, κατασκευασμένοι με άλλες τεχνικές για παρόμοια χρήση, καταναλώνουν ισχύ 1W και έχουν σταθερά χρόνου 10s.



**Σχήμα 2.2** (α) Διαστρωμάτωση και (β) κάθετη τομή της μικροθερμαντικής πλάκας που παρουσιάζεται στη φωτογραφία 2.1 [9], [10]

Οι αισθητήρες αυτού του τύπου αποτελούνται από πολλά επίπεδα. Στο σχήμα 2.2 μπορούμε να διακρίνουμε τα σπουδαιότερα, από τα οποία αποτελείται ο αισθητήρας της φωτογραφίας 2.1. Ξεκινώντας από τη βάση πρώτα συναντάμε τη μικροθερμαντική αντίσταση από πολυκρυσταλλικό Si, κατόπιν ένα μεταλλικό θερμόμετρο αντίστασης (πχ Al ή W) μαζί με την πλάκα μετάδοσης της θερμότητας και στο ψηλότερο επίπεδο τα ηλεκτρόδια που βρίσκονται μέσα στο λεπτό στρώμα ενεργού υλικού. Αυτά τα τρία είναι τα λειτουργικά στρώματα του αισθητήρα και χωρίζονται μεταξύ τους με μονωτικά στρώματα SiO<sub>2</sub> για να μη βραχυκυκλώνουν. Από τις δοκούς που στερεώνουν την αιωρούμενη μεμβράνη, περνάνε 10 ηλεκτρικές γραμμές προς τα λειτουργικά στρώματα : 2 για την μικροθερμαντική αντίσταση, 4 για το μεταλλικό θερμόμετρο αντίστασης (για μετρήσεις αντίστασης Van der Pauw) και 4 για τα ηλεκτρόδια που βρίσκονται μέσα στο ενεργό υλικό.



**Φωτο 2.2** Μικροθερμαντική πλάκα που φωτοβολεί, λόγω λειτουργίας σε υψηλή θερμοκρασία [9]

Στη φωτογραφία 2.2 μπορούμε να διαπιστώσουμε ένα χαρακτηριστικό φαινόμενο που συνοδεύει τη λειτουργία μιας μικροθερμαντικής πλάκας: η κάτω δεξιά πλάκα φωτοβολεί.

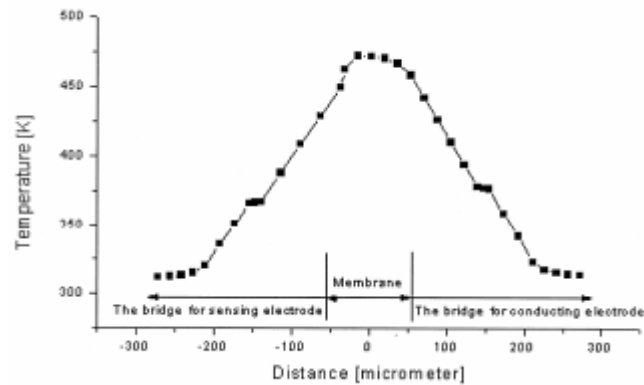
Αυτό το φαινόμενο θα παρατηρηθεί αν υψώσουμε πολύ την θερμοκρασία της. Ανάλογα με το πάχος της μπορούν να προκληθούν ανεπανόρθωτες βλάβες επειδή απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες θερμότητας που αλλοιώνουν το υλικό της.

ΥΛΙΚΟ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (K)	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (W / m.K)	ΘΕΡΜΟ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ( $10^6 \times \text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ )
Silicon Undoping Doping ( $10^{19}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	300	150	1.63
	n.s	50, 70	-
Nitrided porous silicon (55% porosity)	n.s	0,74-4,09	-
Silicon Oxide	300	1,4	1.61
Silicon Nitride	300	9-30	1.86-2.48
Polysilicon ( $10^{20}$ atoms/cm <sup>3</sup> ) n-Doping ( $10^{20}$ atoms/cm <sup>3</sup> ) p-Doping ( $10^{20}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	n.s	29-34	-
	n.s	16-24	-
	n.s	17-20	-
Platinum	293	70	2.85
Air	193	0.026	-
	593	0.044	-

**Πίνακας 2.1** Θερμικές αγωγιμότητες και θερμοχωρητικότητες των υλικών που συνήθως χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας μικροθερμαντικής πλάκας [11]

Στην περίπτωση που το πάχος μιας μεμβράνης είναι αρκετά μεγάλο, μετατοπίζεται η θερμοκρασία λειτουργίας και συνεπώς η ευαισθησία του αισθητήρα, ενώ αν είναι πολύ μικρό ο χρόνος ζωής μειώνεται αρκετά. Πρέπει λοιπόν κατά το σχεδιασμό και την κατασκευή της να χρησιμοποιηθούν κατάλληλες διαστάσεις, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπ' όψιν τις θερμικές αγωγιμότητες των υλικών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Στον πίνακα 2.1 [11] δίνονται οι θερμοχωρητικότητες και οι θερμικές αγωγιμότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται για θερμική μόνωση (nitrided porous silicon, silicon oxide, silicon nitride) καθώς και των υπολοίπων υλικών που συνήθως χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας μικροθερμαντικής πλάκας.

Για να θεωρείται η θερμική μόνωση αποτελεσματική, θα πρέπει το υπόστρωμα Si να παραμένει ανεπηρέαστο κατά τη διάρκεια λειτουργίας του αισθητήρα. Δηλαδή κατά μήκος των δοκών στήριξης, θα πρέπει η θερμοκρασία να παρουσιάζει μια τέτοια πτώση ώστε να έχει εξισωθεί με αυτήν του περιβάλλοντος στο σημείο που ακουμπάνε το υπόστρωμα. Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η καμπύλη μεταβολής της θερμοκρασίας από το κέντρο μιας μεμβράνης επιφανείας  $110 \mu\text{m}^2 \times 110 \mu\text{m}^2$  και κατά μήκος των δοκών στήριξης της, μήκους



150  $\mu\text{m}$ .

Παρατηρούμε ότι πράγματι η πτώση είναι τέτοια ώστε το υπόστρωμα να διατηρείται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η πτώση της θερμοκρασίας ακολουθεί μια σχεδόν γραμμική πορεία.

Ως σπουδαιότερα πλεονεκτήματα των αισθητήρων που χρησιμοποιούν μικροθερμαντικές πλάκες μπορούν να θεωρηθούν τα ακόλουθα.

- Κατ' αρχήν η κατανάλωση ισχύος είναι πολύ μικρή (30-150 mW) και το

**Σχήμα 2.3** Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος των δοκών στήριξης μικροθερμαντικής πλάκας [12]

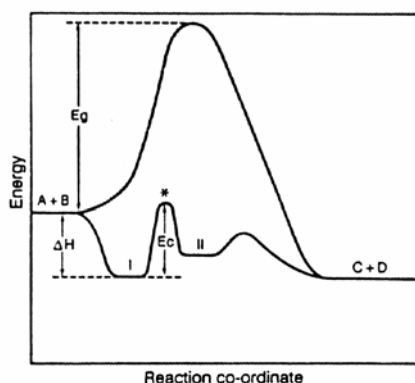
υπόστρωμα παραμένει σχεδόν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως επακόλουθο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φορητές συσκευές, δίνοντάς τους μεγάλη αυτονομία.

- Η απόκριση είναι πάρα πολύ γρήγορη και τα ηλεκτρονικά κυκλώματα που επεξεργάζονται το σήμα κατασκευάζονται στο ίδιο ολοκληρωμένο κύκλωμα.
- Μπορούν να χωρέσουν σε πολύ μικρό χώρο συστοιχίες από αισθητήρες, με διαφορετικές ιδιότητες ο καθένας, ώστε να είναι δυνατή η ταυτόχρονη ανίχνευση διαφορετικών αερίων.



## 2.3 Η ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

Η λειτουργία του καταλύτη έγκειται στο ότι προσφέρει εναλλακτικά μονοπάτια για την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να υφίσταται κάποια μόνιμη



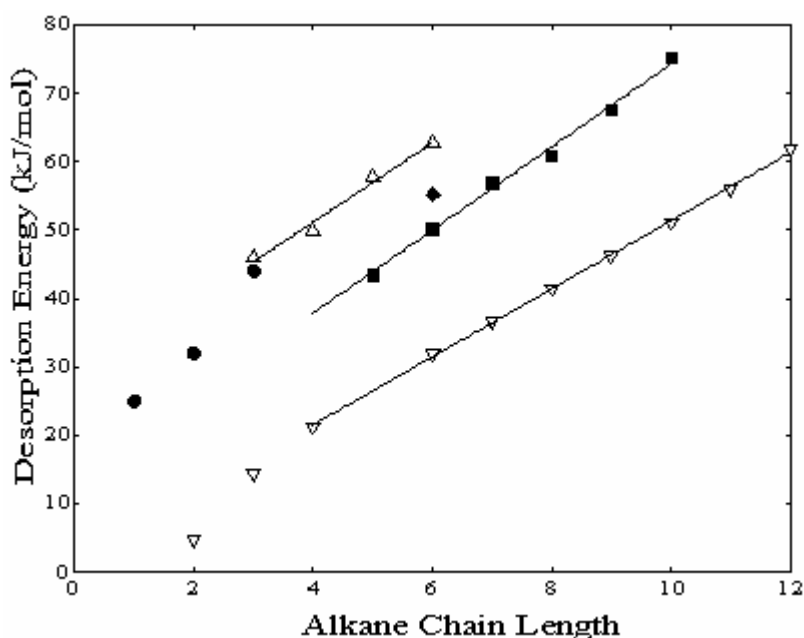
**Σχήμα 2.4** Ενεργειακά φράγματα για την αντίδραση  $A+B \rightarrow C+D$  χωρίς (g) ή με (c) καταλυτικό υλικό [8]

ενέργεια αυτή θα απελευθερώνεται ώστε τελικά το σύστημα να βρεθεί σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από αυτήν που ξεκίνησε. Αντίθετα, παρουσία καταλύτη, η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_c$  είναι αρκετά μικρότερη. Στο πρώτο στάδιο, το ένα ή και τα δυο μόρια (A και B) που πρόκειται να αντιδράσουν προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη απελευθερώνοντας θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H$  (κατάσταση I). Στη συνέχεια αντιδρούν με ενέργεια ενεργοποίησης  $E_c$  (κατάσταση \*) σχηματίζοντας ενδιάμεσα προϊόντα (κατάσταση II) από τα οποία προκύπτουν στο τελευταίο στάδιο τα τελικά προϊόντα C και D.

Είναι φανερό πως αν η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H$  είναι αρκετά μεγάλη (δηλαδή συμβεί ισχυρή προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων A και B στην επιφάνεια του καταλύτη), η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_c$  θα γίνει υψηλή και η αντίδραση δε θα επιταχυνθεί. Βέβαια όσο αυξάνεται η  $\Delta H$  τόσο αυξάνεται και το ποσοστό κάλυψης του καταλύτη από τα μόρια A και B, γεγονός που επιταχύνει την αντίδραση. Γι' αυτό το λόγο ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται μέγιστος όταν η προσρόφηση είναι σχετικά ασθενής αλλά ταυτόχρονα η επιφάνεια του καταλύτη είναι επαρκώς καλυμμένη.

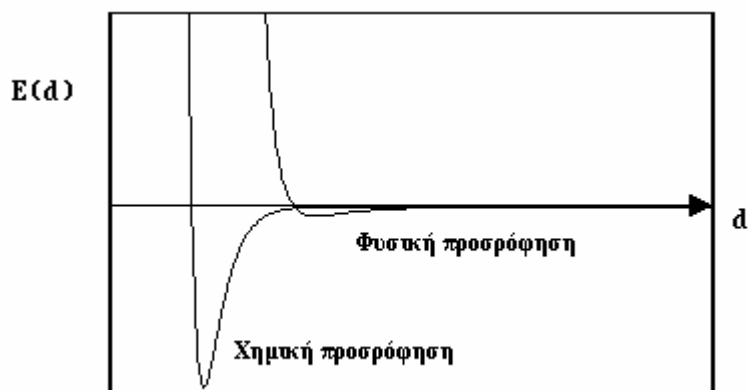
Προσρόφηση αερίου σε κάποια επιφάνεια είναι εύκολο να συμβεί. Η απλούστερη αλληλεπίδραση ενός αερίου μορίου με μια επιφάνεια είναι η απλή σύγκρουση και η επιστροφή του μορίου στην ατμόσφαιρα. Κάτι τέτοιο για παράδειγμα συμβαίνει, όταν η ενέργεια της σύγκρουσης είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H$ .

Ωστόσο, σε επαρκώς χαμηλές θερμοκρασίες, κάθε μόριο μπορεί να υποστεί φυσική προσρόφηση λόγω ελκτικών δυνάμεων Van Der Waals. Όταν ένα αργά κινούμενο μόριο πλησιάζει μια επιφάνεια, η κατανομή της ηλεκτρονικής του πυκνότητας μεταβάλλεται εξ αιτίας των ηλεκτρονίων που παρουσιάζονται μπροστά του, με αποτέλεσμα να μετατραπεί σε δίπολο. Οι ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals που αναπτύσσονται το επιταχύνουν μέχρι να συγκρουστεί μαζί της. Μετά τη σύγκρουση, ένα ποσοστό της κινητικής ενέργειας του μορίου έχει χαθεί και συνεπώς η ταχύτητα του μπορεί να είναι μικρότερη από τη ταχύτητα που χρειάζεται για να διαφύγει από το πηγάδι δυναμικού. Έτσι το μόριο προσροφάται και τελικά ισορροπεί σε απόσταση 3-5 Å από την επιφάνεια, αποκτώντας ίδια θερμοκρασία με αυτήν. Τα μεγάλα μόρια συγκρατούνται πιο εύκολα από τα μικρά επειδή εμφανίζουν μεγαλύτερη πολικότητα. Η φυσική προσρόφηση συμβαίνει εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανεξάρτητα από το είδος της επιφανείας και του αερίου. Επειδή όμως οφείλεται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις (η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H$  είναι αρκετά μικρή  $\approx 5-40$  kJ, ανάλογη της θερμότητας υγροποίησης), τα μόρια μπορούν εύκολα να εκροφηθούν αν απλά αυξήσουμε τη θερμοκρασία της επιφανείας και συνεπώς τη κινητική ενέργεια των μορίων. Συνήθως τα μεγαλύτερα μόρια θα διαφύγουν τελευταία (σχήμα 2.5) [13].



**Σχήμα 2.5** Μεταβολή της θερμότητας προσρόφησης των αλκανίων σε σχέση με το μέγεθος του μορίου τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (<200 °C). Οι διαφορετικές σειρές δεδομένων αντιστοιχούν σε μεταλλικές επιφάνειες Cu, Pt, Ru, και Au [13]

Όταν κάποιο μόριο προσροφηθεί φυσικά σε μια επιφάνεια, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις διαταράσσονται πολύ λίγο και γι' αυτό η καταλυτική δραστηριότητα είναι πολύ χαμηλή. Εάν όμως το προσροφόμενο μόριο μπορεί να μοιραστεί ηλεκτρόνια με τα μόρια της επιφάνειας (όταν πχ διαθέτουν τροχιακά σθένους μη κατειλημμένα) τότε συμβαίνει χημική προσρόφηση, δηλαδή το προσροφόμενο μόριο δένεται στην επιφάνεια με χημικό δεσμό, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις διαταράσσονται πολύ και η καταλυτική δραστηριότητα είναι μεγάλη. Η χημική



**Σχήμα 2.6** Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας όσο απομακρυνόμαστε από την

επιφάνεια, για φυσική και χημική προσρόφηση.

προσρόφηση, παρ' ότι είναι εξώθερμη και χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμότητα προσρόφησης, είναι δύσκολο να συμβεί επειδή δημιουργούνται ενδιάμεσες καταστάσεις με ενεργειακά φράγματα που πρέπει να υπερπηδηθούν. Η φυσική προσρόφηση είναι συνήθως πρόδρομος και υποβοηθάει την χημική προσρόφηση, επειδή συγκρατώντας το μόριο στην επιφάνεια του δίνει τη δυνατότητα να επιχειρήσει πολλές φορές να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα που το εμποδίζει να προσροφηθεί χημικά. Στη συνέχεια, η χημική προσρόφηση με τη σειρά της επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις οδηγώντας τις σε καινούργια μονοπάτια με ενδιάμεσα προϊόντα.

Στο σχήμα 2.6 φαίνεται η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας σαν συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια, για τις διαδικασίες προσρόφησης. Το ελάχιστο στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης είναι πολύ ρηχό, ενώ για τη χημική προσρόφηση είναι βαθύ και πιο κοντινό στην επιφάνεια. Το βάθος και η απόστασή από την επιφάνεια εξαρτάται από το είδος του χημικού δεσμού με το οποίο προσροφάται το μόριο (μπορεί να είναι από ομοιοπολικός ως και ιοντικός δεσμός). Η απότομη αύξηση κοντά στην επιφάνεια οφείλεται στην απωθητική δύναμη που προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών.

Όπως έχουμε αναφέρει η φυσική προσρόφηση συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως για τα μικρά μόρια. Παράλληλα όμως για να διευκολυνθεί η μετάβαση προς τη χημική προσρόφηση θα πρέπει η θερμοκρασία να είναι αρκετά υψηλή, δηλαδή θα πρέπει να υπάρχει διαθέσιμη επαρκής θερμική ενέργεια ώστε μετά από κάποιες προσπάθειες να υπερπηδάται το ενεργειακό φράγμα. Μπορεί να βρεθεί, λοιπόν, μια κατάλληλη επιφανειακή θερμοκρασία, στην οποία να συμβαίνει μέγιστη χημική προσρόφηση και συνεπώς μέγιστη καταλυτική δράση. Μεγάλα μόρια, που είναι ακόμα ικανά για φυσική προσρόφηση σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες, μπορούν να εκμεταλλευτούν τη διαθέσιμη θερμική ενέργεια και να ξεπεράσουν αρκετά εύκολα το ενεργειακό φράγμα προς τη χημική προσρόφηση.

Όσον αφορά το καταλυτικό υλικό, θα πρέπει να διαθέτει μερικώς κατειλημμένες ζώνες d, ώστε να υπάρχουν περιθώρια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων του και των ηλεκτρονίων του προσροφόμενου μορίου. Πρέπει επίσης, όπως έχουμε εξηγήσει προηγουμένως, η ενέργεια (χημικής) προσρόφησης των αντιδρώντων μορίων να είναι αρκετά χαμηλή ώστε να μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της χημικής αντίδρασης, αλλά ταυτόχρονα αρκετά υψηλή ώστε το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας να είναι επαρκές. Ευγενή μέταλλα όπως τα Rh, Pd, Ir, και Pt είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για αντιδράσεις οξειδωσης.

## 2.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΥΣΗΣ

Οι πιο συνηθισμένες εξώθερμες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα και μπορεί να ανιχνεύσει ένας αισθητήρας θερμοδομετρικού τύπου, είναι οι καύσεις. Μόρια οξυγόνου προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού και διασπώνται σε ιόντα οξυγόνου. Τα πιο συνηθισμένα αέρια που αντιδρούν και ανιχνεύονται είναι το H<sub>2</sub>, οι υδρογονάνθρακες και το CO. Καθώς καίγονται, η δυναμική τους ενέργεια μετατρέπεται κατά ένα ποσοστό σε θερμότητα και φως. Για παράδειγμα η οξειδωση του προπανίου είναι:



Καθώς το προπάνιο καίγεται, τα άτομα του C ενώνονται με το O και σχηματίζουν CO<sub>2</sub>. Με τη σειρά τους, τα άτομα του H ενώνονται με το O και σχηματίζουν H<sub>2</sub>O.

Το πιο απλό καύσιμο είναι το μοριακό H<sub>2</sub>, που αντιδρά εύκολα με O σχηματίζοντας H<sub>2</sub>O.



Η θερμότητα που απελευθερώνεται είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.2 που ακολουθεί:

ΑΕΡΙΟ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	Υψηλότερη θερμότητα καύσης (HHV)	
		σε Kj/g	σε σχέση με το H <sub>2</sub>
Υδρογόνο H <sub>2</sub>	2	143	1.00
Δευτέριο D <sub>2</sub>	4	72	0.50
Μεθάνιο CH <sub>4</sub>	16	55	0.39
Ακετυλένιο C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	50	0.35
Αιθάνιο C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	51	0.36
Προπάνιο C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	50	0.35

**Πίνακας 2.2** Θερμότητες καύσης υδρογονανθράκων, σε σχέση με το υδρογόνο [14]

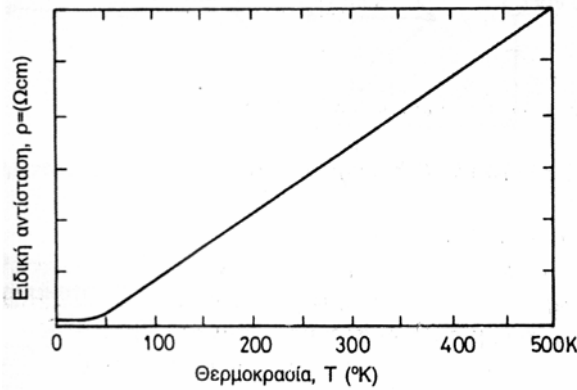
Για όλα τα παραπάνω αέρια υπάρχουν κάποια όρια τιμών (πίνακας 2.3, σε % κατ' όγκο), τα οποία αν ξεπεραστούν υπάρχει κίνδυνος ανάφλεξης μόλις υπάρξει κάποια αφορμή (πχ πηγή θερμότητας, σπινθήρας ή φλόγα). Η ευαισθησία των αισθητήρων λοιπόν πρέπει να κατεβαίνει αρκετά χαμηλότερα ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόληψη ατυχημάτων.

Αέριο	Αιθάνιο	Βενζόλιο	nΒουτάνιο	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)	305	560	365	605	595	560
LEL (%)	1,5 ως 2,5	1,2 ως 1,4	1,5 ως 2,0	12,5	5,0 ως 5,3	4,0
HEL (%)	81 ως 100	8,0	8,5	74,2	14 ως 15	75,6

**Πίνακας 2.3** Χαμηλότερα (LEL: Lower Explosive Level) και υψηλότερα (HEL: Higher Explosive Level) επίπεδα έκρηξης των κοινών αερίων καύσιμων [15]

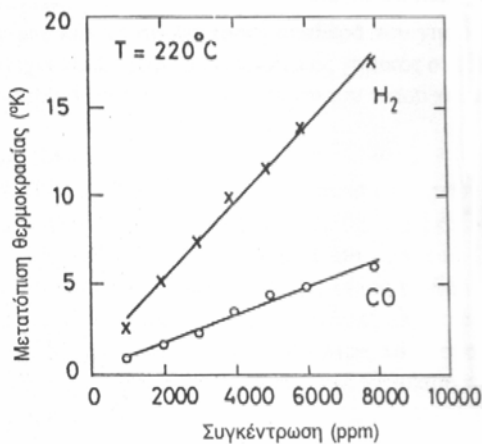
## 2.5 Η ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Το εκλύμενο ποσό θερμότητας λόγω της καύσης που πραγματοποιείται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, προκαλεί μεταβολή θερμοκρασίας που μπορεί να μετρηθεί με διάφορους τρόπους. Οι πιο συνηθισμένοι είναι με την αλλαγή της αντίστασης πλατίνας, με το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο και με θερμίστορ.



**Σχήμα 2.7** Μεταβολή της ειδικής αντίστασης Pt με τη θερμοκρασία (0-500 K) [15]

Τα θερμόμετρα αντίστασης πλατίνας (Pt) είναι τα πιο διαδεδομένα γιατί διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα. Η περιοχή λειτουργίας τους είναι 15-1000 °C και η διακριτική τους ικανότητα  $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$  [15]. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 2.7 [15], όπου παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση της Pt στην περιοχή από 0-500 K, η ειδική αντίσταση των μετάλλων μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (<20 K) είναι σταθερή, ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, και οφείλεται σε σκεδάσεις προσμίξεων- ηλεκτρονίων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (20-50 K) παρατηρείται ένας εκθετικός νόμος που εξηγείται από τις



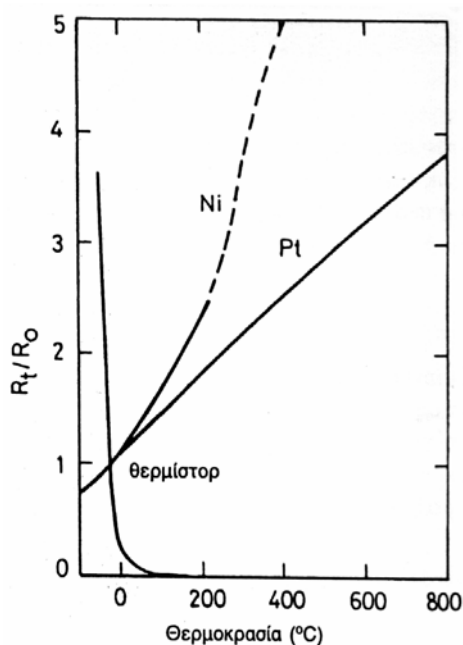
**Σχήμα 2.8** Μετατόπιση της θερμοκρασίας μικροαισθητήρα, σε διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  [16]

σκεδάσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου. Σε θερμοκρασίες >50 K, η σχέση είναι σχεδόν γραμμική και καθορίζεται από σκεδάσεις ηλεκτρονίων - φωνονίων.

Για τιμές θερμοκρασίας μέσα στην κατά προσέγγιση γραμμική περιοχή, η ειδική αντίσταση  $\rho$  μπορεί να περιγραφεί καλά από ένα πολώνυμο δευτέρου βαθμού  $\rho = \rho_0(1 + \alpha T + \beta T^2)$  όπου  $\rho_0$  είναι η ειδική αντίσταση σε θερμοκρασία

αναφοράς  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $\alpha, \beta$  σταθερές που εξαρτώνται από το υλικό. Η πλατίνα αποτελεί μια δημοφιλή επιλογή μετάλλου, επειδή η αντίστασή της είναι ιδιαίτερα γραμμική με τη θερμοκρασία (δηλαδή το  $\beta$  είναι μικρό, με τιμή  $-5,9 \times 10^{-7} / \text{K}^2$ , ενώ το  $\alpha$  είναι  $39,2 \times 10^{-4} / \text{K}$ ). Επίσης είναι εύκολο να βρεθεί στην αγορά σύρμα Pt υψηλής χημικής σταθερότητας και καθαρότητας. Τα θερμόμετρα αντίστασης Ni έχουν ακόμα μεγαλύτερο  $\alpha$  ( $68,1 \times 10^{-4} / \text{K}$ )

αλλά καλύπτουν μια περιοχή από 70-600 °C. Στο σχήμα 2.8 [16] παρουσιάζεται η μετατόπιση της θερμοκρασίας που προκαλείται κατά την ανίχνευση διαφόρων συγκεντρώσεων H<sub>2</sub> και CO στην ατμόσφαιρα, χρησιμοποιώντας θερμοαντίσταση Pt. Η απόκριση του αισθητήρα είναι γραμμική αφού η θερμοκρασία είναι κοντά στους 220 °C, ενώ οι μεταβολές είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση του H<sub>2</sub> επειδή κατά την καύση του απελευθερώνεται μεγαλύτερη ποσότητα θερμότητας.



**Σχήμα 2.9** Μεταβολή της αντίστασης με τη θερμοκρασία για διάφορα υλικά [15]

που προκαλούνται όταν αυξηθεί η θερμοκρασία στα υλικά που έχουμε αναφέρει. Έτσι μπορεί να γίνει μια σύγκριση μεταξύ τους.

Εναλλακτικά η μέτρηση της θερμοκρασίας μπορεί να γίνει με χρήση θερμοστοιχείων, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο παρατηρείται όταν έρθουν σε επαφή δυο μέταλλα σε δυο σημεία τους, και τα σημεία επαφής αποκτήσουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Γενικά τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από διαφορετική ενέργεια Fermi (είναι η μέγιστη ενέργεια ενός ηλεκτρονίου κάτω από συνθήκες ισορροπίας), με αποτέλεσμα το έργο εξόδου ενός ηλεκτρονίου να διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο. Έτσι μόλις τα φέρουμε σε επαφή, ηλεκτρόνια περνάνε από το ένα μέταλλο στο άλλο και σχηματίζεται ένα φορτίο χώρου κοντά στις επαφές και συνεπώς μια εσωτερική διαφορά δυναμικού. Αν οι δυο επαφές των μετάλλων βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, οι δύο τάσεις αλληλοεξουδετερώνονται και δεν κυκλοφορεί ρεύμα. Αν όμως

Είναι δυνατό το μέταλλο μιας θερμοαντίστασης να αντικατασταθεί με μια ευαίσθητη στη θερμοκρασία αντίσταση ημιαγωγού που σχηματίζεται από οξείδια διαφόρων μετάλλων ή από πυρίτιο. Όμως οι ημιαγωγικές αυτές θερμοαντιστάσεις είναι λιγότερο σταθερές και ακριβείς από τις θερμοαντιστάσεις πλατίνας και η περιοχή λειτουργίας τους δεν υπερβαίνει συνήθως τους 500 °C. Πλεονέκτημά τους αποτελεί το χαμηλό κόστος παραγωγής. Ο όρος θερμίστορ χρησιμοποιείται γενικά για τη ταξινόμηση των ημιαγωγών θερμοαντιστάσεων που κατασκευάζονται από κεραμικά υλικά. Στο σχήμα 2.9 [15] παρουσιάζονται μεταβολές στην αντίσταση

αλλάξει η θερμοκρασία της μιας επαφής, τότε θα αλλάξει και η ενέργεια Fermi. Συνεπώς οι δυο τάσεις δεν θα εξισορροπούνται πλέον και θα κυκλοφορήσει ρεύμα. Η προσρόφιση αερίων στην επιφάνεια της μιας επαφής, μπορεί να αποδώσει ανιχνεύσιμη ποσότητα θερμότητας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η ανάπτυξη μικρομηχανικών αισθητήρων αερίων έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητικών ομάδων. Κοινός στόχος όλων των προσπαθειών είναι η ανάπτυξη αισθητήρων χαμηλής κατανάλωσης ισχύος με μεγάλη ευαισθησία. Για την επίτευξη των παραπάνω η ερευνητική δραστηριότητα επικεντρώνεται σε δύο κατευθύνσεις: στην ανάπτυξη μικρο-θερμαντικών πλακών (micro hotplates), σε μορφή μεμβρανών πολυκρυσταλλικού πυριτίου, για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών με την ελάχιστη δυνατή κατανάλωση ισχύος και στην βελτιστοποίηση των μηχανισμών της κατάλυσης στην επιφάνεια του καταλυτικού μετάλλου.

Για την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών στο αισθητήρα είναι απαραίτητο να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες θερμότητας προς το υπόστρωμα του κρυσταλλικού πυριτίου, το οποίο έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα ( $145 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ ). Για το σκοπό αυτό οι μέχρι σήμερα προσπάθειες εστιάστηκαν κυρίως στην ανάπτυξη αστήρικτων μεμβρανών πολυκρυσταλλικού πυριτίου, πάχους  $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$ , οι οποίες ενδέχεται να εμφανίζουν προβλήματα μηχανικής σταθερότητας και παραμορφώσεων εξαιτίας των τάσεων που αναπτύσσονται σε αυτές. Γι αυτό τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί στην ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών. Μια τέτοια τεχνολογία είναι η τεχνολογία του πορώδους πυριτίου [17], [18].

Η θερμική αγωγιμότητα του πορώδους Si είναι  $0.1\text{-}2 \text{ W/m.K}$ , τιμή πολύ μικρή και συγκρίσιμη με αυτήν του  $\text{SiO}_2$ . Το πορώδες Si είναι μια μορφολογία του Si που έχει ερευνηθεί μόλις κατά τη τελευταία δεκαετία, εν αντιθέση με τη μονοκρυσταλλική, την πολυκρυσταλλική και την άμορφη που είναι πολύ καλά γνωστές. Οι κύριοι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του είναι το μέγεθος  $r$  των κρυστάλλων Si που συνιστούν την πορώδη δομή (κυμαίνεται από  $1 \text{ nm}\text{-}1 \mu\text{m}$ ), ο λόγος επιφάνειας - όγκου (κυμαίνεται από  $200 - 800 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ ) και η αναλογία των πόρων (κυμαίνεται από  $10 - 90 \%$ ).

Στον πίνακα 3.1 [19] παρουσιάζονται μερικές ενδεικτικές τιμές θερμικής αγωγιμότητας που έχουν επιτευχθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες σχηματισμού πορώδους Si. Οι πιο σημαντικοί λόγοι στους οποίους οφείλει την ύπαρξή της η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα είναι η ύπαρξη των πόρων (επειδή ο αέρας που περιέχουν έχει πολύ χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με το Si), το πολύ μικρό μέγεθος των κρυστάλλων Si (της τάξης των nm), και η ακανόνιστη δομή των διασυνδέσεων των διαφόρων κρυστάλλων Si. Οι Lysenko et

al [20] επιβεβαιώνουν την εξάρτηση από την αναλογία των πόρων, ενώ οι τιμές που δημοσιεύουν οι Benedetto et al [21] και Gosele et al [22] επιβεβαιώνουν ότι το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων Si παίζει ρόλο στη θερμική μόνωση.

Βιβλιογραφική αναφορά	Πάχος στρώματος πορώδους Si ( $\mu\text{m}$ )	Μέγεθος κρυστάλλων (nm)	Αναλογία των πόρων	Θερμική αγωγιμότητα ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
[20]	100	8.3	38	4.6
	”	7.2	62	0.9
	”	7	74	0.3
[21]	23	100-1000	60	2.5
	10	”	50	3.9
[22]	31	1.7	64	0.2
	31	2.7	79	0.04
	21	9	64	0.8

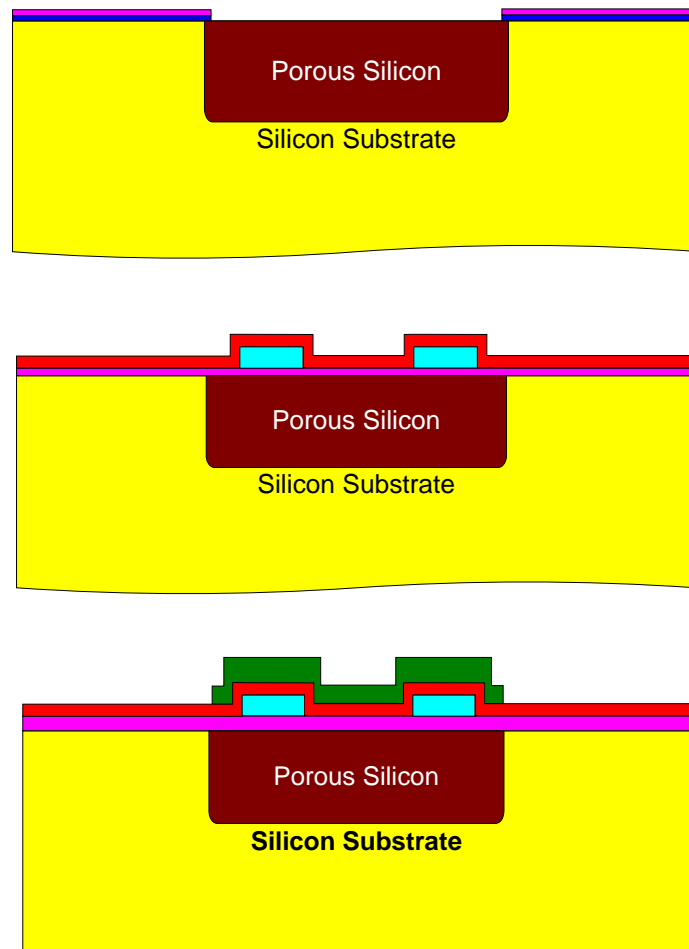
**Πίνακας 3.1** Εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας του πορώδους Si, από την αναλογία των πόρων και το μέγεθος των κρυστάλλων [19]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών διατάξεις : α) Διατάξεις με μόνωση παχέως υμενίου πορώδους πυριτίου που προσφέρουν αρκετά ικανοποιητική μόνωση και χρησιμοποιήθηκαν σαν διατάξεις ελέγχου, και β) Αιωρούμενες μικροθερμαντικές πλάκες πορώδους πυριτίου, οι οποίοι προσφέρουν πολύ πιο αποτελεσματική θερμική μόνωση ενώ ταυτόχρονα έχουν πολύ καλή μηχανική σταθερότητα.

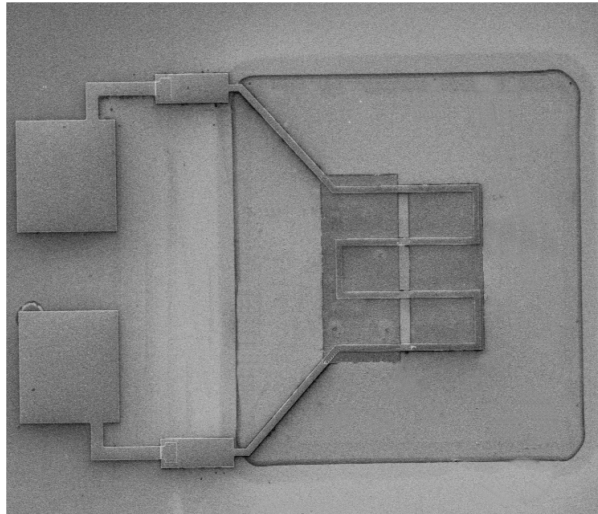
#### Διατάξεις με μόνωση πορώδους πυριτίου

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται περιληπτικά η διαδικασία κατασκευής μιας διάταξης με μόνωση παχέως υμενίου πορώδους πυριτίου. Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιείται δισκίο Si (πχ τύπου p, <100>, αντίστασης 1-10  $\Omega\cdot\text{cm}$ ). Στο πίσω μέρος του δισκίου σχηματίζεται μια ωμική επαφή με ιοντική εμφύτευση, αναπτύσσεται ένα θερμικό οξύδειο (1050  $^{\circ}\text{C}$  για 30 min σε  $\text{O}_2$ ) και εναποτίθεται ένα στρώμα πολυκρυσταλλικού Si με LPCVD. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανοδείωση σε ηλεκτρολυτική κυψελίδα, με διάφορες τιμές ρεύματος από 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  και χρόνους, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πορώδους Si πάχους αρκετών δεκάδων μικρών (60-80 $\mu\text{m}$ ) [23].

Στη συνέχεια κατασκευάζεται η θερμαντική αντίσταση (από πολυκρυσταλλικό Si, ή από Ti/Pt) που θα θερμαίνει το καταλυτικό υλικό. Μεταξύ της αντίστασης και του πορώδους Si πρέπει να μεσολαβήσει ένα στρώμα θερμικού οξειδίου που θα χρησιμεύει ως ηλεκτρική μόνωση. Η τοποθέτηση του καταλυτικού υλικού γίνεται στο τελευταίο βήμα. Καλό είναι να διαχωρίζεται από τη μικροθερμαντική αντίσταση με τη βοήθεια θερμοαγωγίμου υλικού, που θα αφήνει να περνάει η θερμότητα αλλά θα παρεμποδίζει την διάχυσή του καταλυτικού υλικού. Στη φωτογραφία 3.1 φαίνεται μια διάταξη με μόνωση παχέως υμενίου πορώδους πυριτίου με καταλυτικό υλικό και αντίσταση πολυκρυσταλλικού πυριτίου



**Σχήμα 3.1** Σχηματική αναπαράσταση των σπουδαιότερων βημάτων που ακολουθούνται για την κατασκευή μιας διάταξης με μόνωση παχέως υμενίου πορώδους πυριτίου.

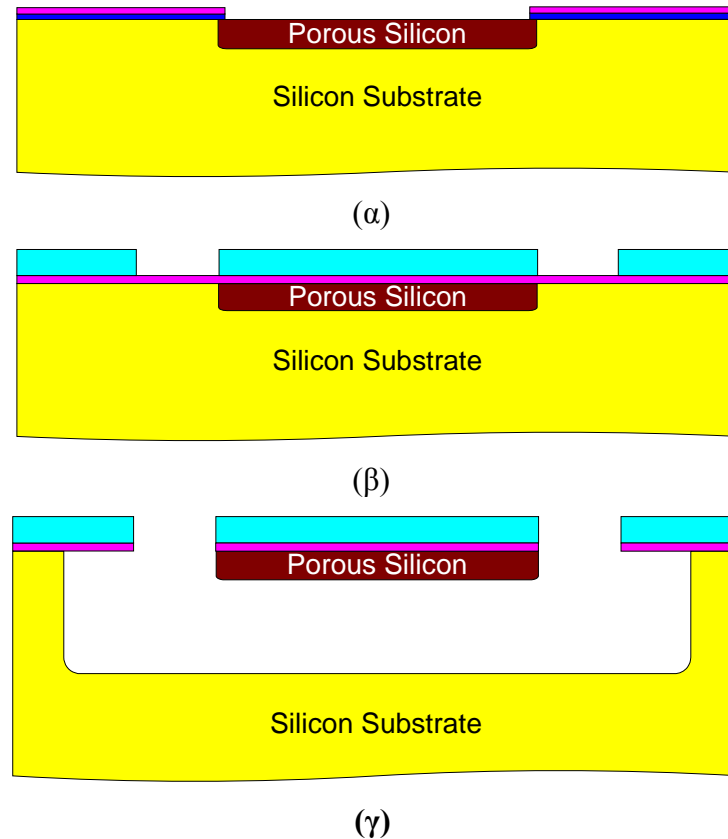


**Φωτο 3.1** Φωτογραφία SEM διάταξης με μόνωση παχέως υμενίου πορώδους πυριτίου.

### **Διατάξεις με αιωρούμενες μικροθερμαντικές πλάκες πορώδους πυριτίου**

Στο σχήμα 3.2 [24] παρουσιάζεται περιληπτικά η διαδικασία κατασκευής μιας μεμβράνης αιωρούμενου τύπου. Αναλυτικότερα, τα διαδοχικά βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν είναι τα εξής: Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιείται δισκίο Si (πχ τύπου p,  $<100>$ , αντίστασης 1-100  $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Στο πίσω μέρος του δισκίου σχηματίζεται μια ωμική επαφή με ιοντική εμφύτευση, αναπτύσσεται ένα θερμικό οξύδριο ( $1050^\circ \text{C}$  για 30 min σε  $\text{O}_2$ ) και εναποτίθεται ένα στρώμα πολυκρυσταλλικού Si με LPCVD. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανοδείωση σε ηλεκτρολυτική κυψελίδα, με τιμές ρεύματος από 10 ως 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  και χρόνους από 1 ως 10 min, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πορώδους Si (σχήμα 3.2α). Ακολουθεί ανόπτηση και κατόπιν εναποτίθεται πάνω στο δισκίο ένα στρώμα φωτοευαισθητοποιητή (photoresist). Τοποθετώντας κατάλληλη μάσκα, και με χρήση φωτολιθογραφίας, διατηρούμε τον φωτοευαισθητοποιητή (photoresist) μόνο πάνω από τις περιοχές που δεν θέλουμε να εγχαράκουν, ώστε να τις προστατεύσει κατά το επόμενο βήμα (σχήμα 3.2β). που είναι η εγχάραξη (σχήμα 3.2γ). Με τη βοήθεια της σχηματίζεται μια κοιλότητα, κάτω από τη βάση στην πρόκειται να τοποθετηθεί το καταλυτικό υλικό. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερη θερμική μόνωση. Η εγχάραξη του υποστρώματος Si πρέπει να είναι ισοτροπική, ώστε να μπορέσει η μεμβράνη να απελευθερωθεί, και γι' αυτό χρησιμοποιείται αέριο που περιέχει F (πχ  $\text{SF}_6$ ) μέσα σε αντιδραστήρα πλάσματος (ICP). Είναι απαραίτητο να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα πλάσματος (ICP) ώστε να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί και καλή επιλεκτικότητα εγχάραξης του υποστρώματος Si, σε σχέση με τον

φωτοευαίσθητοποιητή (photoresist) και το πορώδες Si. Οι βέλτιστες συνθήκες παρατηρήθηκαν σε υψηλή πίεση και ισχύ, αλλά μέτρια bias voltage. Η επιλεκτικότητα προσδιορίστηκε ότι μπορεί να φτάσει σε ικανοποιητικές τιμές (μέχρι 100:1).



**Σχήμα 3.2** Σχηματική αναπαράσταση των σπουδαιότερων βημάτων που ακολουθούνται για την κατασκευή μιας αιωρούμενης μεμβράνης από πορώδες Si:

**α.** Τοπικός σχηματισμός πορώδους Si.

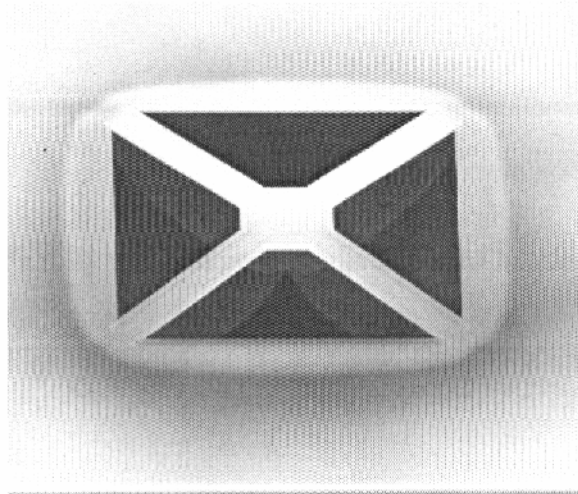
**β.** Φωτολιθογραφία.

**γ.** Ισοτροπική εγχάραξη του υποστρώματος Si, ώστε να απελευθερωθεί η μεμβράνη.

Στη φωτογραφία 3.2 [24] φαίνεται μια πλήρως απελευθερωμένη μεμβράνη πορώδους Si, διαστάσεων  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Οι δοκοί που την υποβαστάζουν έχουν μήκος  $100 \mu\text{m}$ , πλάτος  $25 \mu\text{m}$ , ενώ το πάχος του στρώματος πορώδους Si είναι  $4 \mu\text{m}$ . Η διάρκεια της εγχάραξης, σε πλάσμα  $\text{SF}_6$ , ήταν  $9 \text{ min}$  και το βάθος της κοιλότητας φτάνει τα  $60 \mu\text{m}$ . Οι δοκοί αλλά και η περιφέρεια του υποστρώματος πάνω στην οποία ακουμπάνε, αποτελούνται επίσης από πορώδες Si.

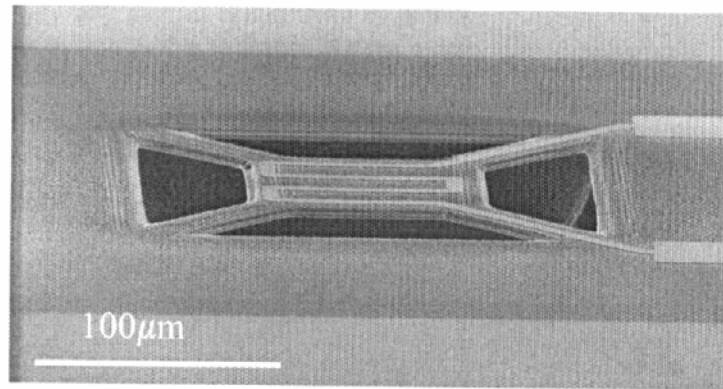
Ένα σπουδαίο σημείο που έπρεπε ιδιαίτερα να προσεχθεί, ήταν η χρήση συνηθισμένου φωτοευαίσθητοποιητή (photoresist) ώστε η διαδικασία να είναι πλήρως συμβατή με την

διαδεδομένη τεχνολογία Si. Ο ρυθμός εγχάραξης του είναι εξαιρετικά χαμηλός (0.1  $\mu\text{m} / \text{min}$ ) σε σχέση με αυτόν του υποστρώματος Si (6-7  $\mu\text{m} / \text{min}$ ), με αποτέλεσμα να μπορεί να ανταπεξέλθει σε διάρκειες εγχάραξης μέχρι 15 min, που μπορούν να απελευθερώσουν μεμβράνες μέχρι 150x150  $\mu\text{m}$ . Επιπλέον αυτός ο φωτοευαίσθητοποιητής (photoresist) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την προστασία των στοιχείων που θα τοποθετηθούν πάνω στη μεμβράνη, απλοποιώντας έτσι τη διαδικασία κατασκευής του αισθητήρα.



**Φωτο 3.2** Φωτογραφία SEM πλήρους απελευθερωμένης αιωρούμενης μεμβράνης πορώδους Si. [24]

Αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε την αιωρούμενη μεμβράνη για την κατασκευή ενός αισθητήρα αερίων, θα πρέπει να προσθέσουμε μερικά επιπλέον βήματα. Κατ' αρχήν μετά τον σχηματισμό του πορώδους Si και πριν την απελευθέρωση της μεμβράνης, κατασκευάζεται η μικροθερμαντική αντίσταση (από πολυκρυσταλλικό Si, ή από Ti/Pt) που θα θερμαίνει το καταλυτικό υλικό. Μεταξύ της αντίστασης και του πορώδους Si πρέπει να μεσολαβήσει ένα στρώμα θερμικού οξυδείου που θα χρησιμεύει ως ηλεκτρική μόνωση. Η τοποθέτηση του καταλυτικού υλικού γίνεται στο τελευταίο βήμα. Καλό είναι να διαχωρίζεται από τη μικροθερμαντική αντίσταση με τη βοήθεια θερμοαγωγίμου υλικού, που θα αφήνει να περνάει η θερμότητα αλλά θα παρεμποδίζει την διάχυσή του καταλυτικού υλικού. Στη φωτογραφία 3.3 [24] φαίνεται μια αιωρούμενη μεμβράνη στην οποία έχει τοποθετηθεί μικροθερμαντική αντίσταση. Το μέγεθός της είναι 100x100  $\mu\text{m}^2$ , οι δοκοί που την υποβαστάζουν έχουν μήκος 100  $\mu\text{m}$ , πλάτος 25  $\mu\text{m}$ , ενώ το πάχος του στρώματος πορώδους Si είναι 4  $\mu\text{m}$ .

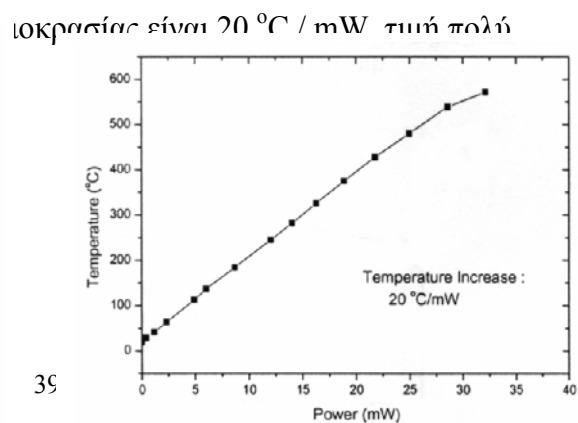
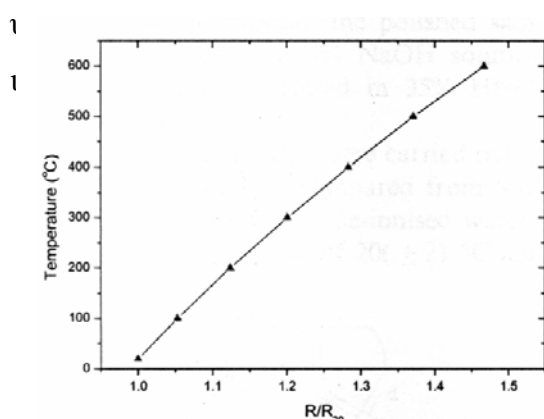


**Φωτο 3.3** Φωτογραφία SEM πλήρους απελευθερωμένης αιωρούμενης μεμβράνης πορώδους Si, πάνω στην οποία έχει τοποθετηθεί μικροθερμαντική αντίσταση [24]

Για να υπολογιστεί η θερμοκρασία της μικροθερμαντικής αντίστασης ως συνάρτηση της ισχύος με την οποία την τροφοδοτούμε, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσες και έμμεσες τεχνικές. Για άμεσο υπολογισμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμογραφία υγρών κρυστάλλων ή υπέρυθρη θερμογραφία, ή ελεγκτής θερμοκρασίας που να σταθεροποιεί την αντίσταση σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μια έμμεση τεχνική είναι η κατασκευή ενός αναλυτικού μοντέλου που να λαμβάνει υπ' όψη τις παραμέτρους που επηρεάζουν την θερμοκρασία της αντίστασης. Βέβαια θα πρέπει να γίνουν κάποιες παραδοχές όπως οι ακόλουθες:

- α) Η θερμοκρασία της μεμβράνης είναι ομοιόμορφη.
- β) Κατά μήκος των δοκών η θερμοκρασία μειώνεται γραμμικά. Στο ένα άκρο της δοκού η θερμοκρασία θεωρείται ίδια με αυτήν του υποστρώματος Si (δηλαδή τη θερμοκρασία περιβάλλοντος), ενώ στο άλλο ίδια με αυτήν της μεμβράνης.
- γ) Το μέρος της αντίστασης που ακουμπάει στο υπόστρωμα Si έχει πάντα τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακόμα και όταν διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Αποτελέσματα ενός τέτοιου αναλυτικού μοντέλου για τη μεμβράνη της φωτογραφίας 3.3 παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3 [25]. Στο α) υπολογίζεται η αύξηση της αντίστασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στο β) χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα από τον χαρακτηρισμό της αντίστασης και αποτελέσματα του αναλυτικού μοντέλου από το α), υπολογίζεται η θερμοκρασία ως συνάρτηση της ισχύος. Από την κλίση της καμπύλης







## ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

### 4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

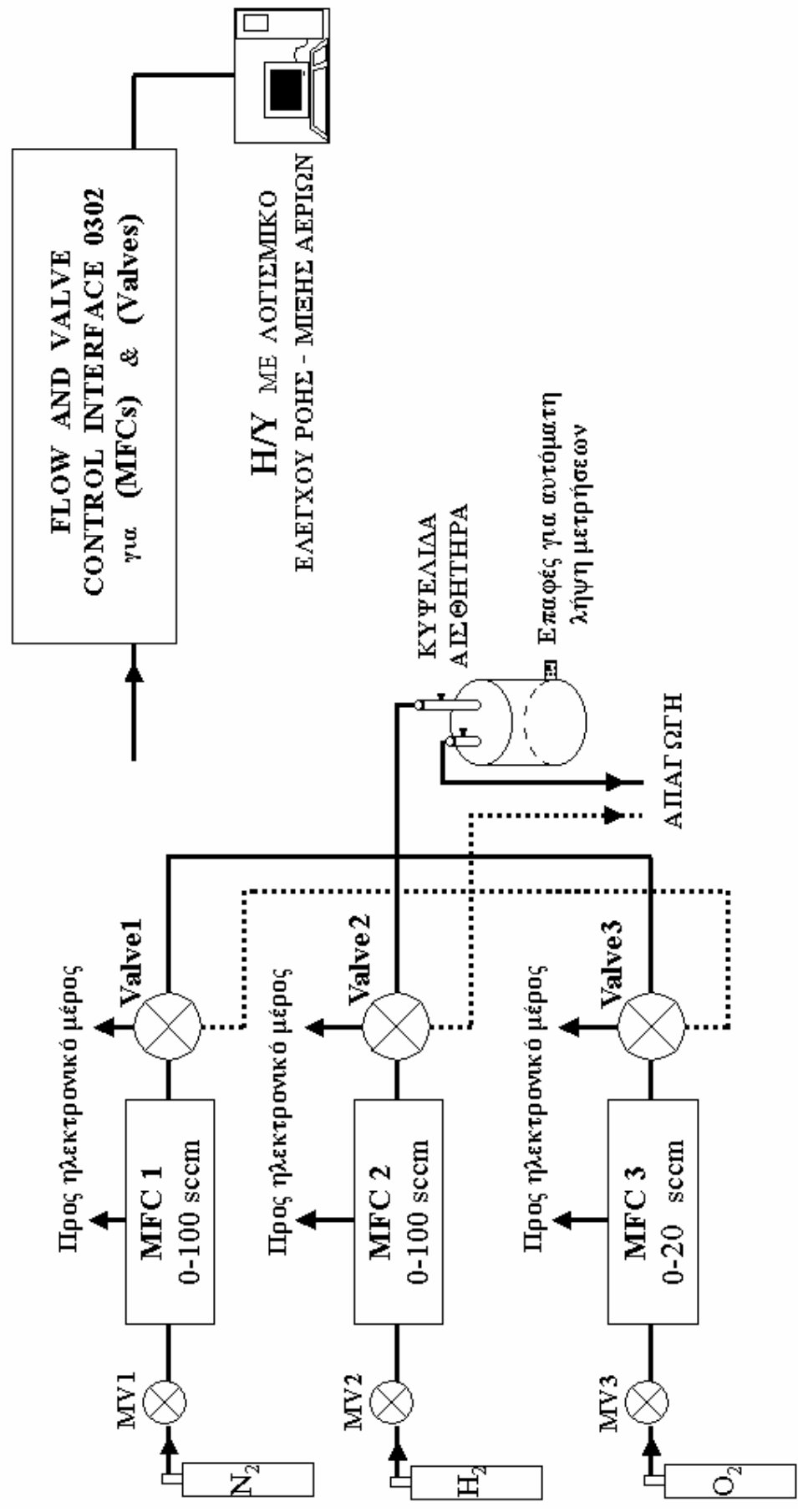
Κάθε καινούργιος τύπος αισθητήρα πρέπει αρχικά να μελετηθεί κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες λειτουργίας ώστε να φανούν τα όρια και οι δυνατότητες του. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη πειραματική διάταξη (φωτο 4.1) που βρίσκεται εγκατεστημένη στο εργαστήριο μέτρησης αερίων του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ. Ο προς εξέταση αισθητήρας εκτίθεται στο επιθυμητό μίγμα αερίων. Με τη βοήθεια Η/Υ εφοδιασμένου με εξειδικευμένο λογισμικό (φωτο 4.2) ελέγχεται η ροή των αερίων και παράλληλα γίνεται αυτόματη λήψη μετρήσεων. Η ειδικά κατασκευασμένη κυψελίδα μέσα στην οποία τοποθετείται ο αισθητήρας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, φαίνεται στη φωτογραφία 4.3 .

Στο σχήμα 4.1 γίνεται παρουσίαση της πειραματικής διάταξης, με τη βοήθεια ενός διαγράμματος. Στην αριστερή πλευρά περιγράφεται το μηχανικό της μέρος. Ξεκινάμε από τις φιάλες των αερίων που είναι απαραίτητα για την διεξαγωγή των πειραμάτων ( $N_2 - H_2 - O_2$ ). Τα αέρια με τη βοήθεια διακοπών (MV1, MV2, MV3) διοχετεύονται προς την υπόλοιπη πειραματική διάταξη. Πρώτα συναντάνε τους ελεγκτές ροής (MFC1, MFC2, MFC3) οι οποίοι ρυθμίζουν την ακριβή ποσότητα που θα περάσει και συνεπώς καθορίζουν την σύνθεση του μίγματος των αερίων που θα χρησιμοποιηθεί στο κάθε πείραμα. Κατόπιν περνάνε από τις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες (Valve1, Valve2, Valve3) που είτε προωθούν το αέριο προς την κυψελίδα, ώστε αφού συμμετάσχει στο πείραμα τελικά να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα (συμπαγής γραμμή), είτε το εκτρέπουν κατευθείαν προς την ατμόσφαιρα (διακεκομμένη γραμμή). Δηλαδή καθορίζουν το χρονικό διάστημα κατά το οποίο κάποιο από τα αέρια θα έχει συμμετοχή στο πείραμα. Στην φωτο 4.1, οι διακόπτες φαίνονται στο αριστερό μέρος της διάταξης, αμέσως μετά είναι συνδεδεμένοι οι ελεγκτές ροής, ενώ στο δεξιό μέρος βρίσκονται τοποθετημένες οι ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες. Στην ίδια φωτογραφία, μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε τους δυο δυνατούς δρόμους στους οποίους διακλαδίζεται, μέσω των ηλεκτρομαγνητικών βαλβίδων, ο δρόμος που ξεκινάει από τους ελεγκτές ροής.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

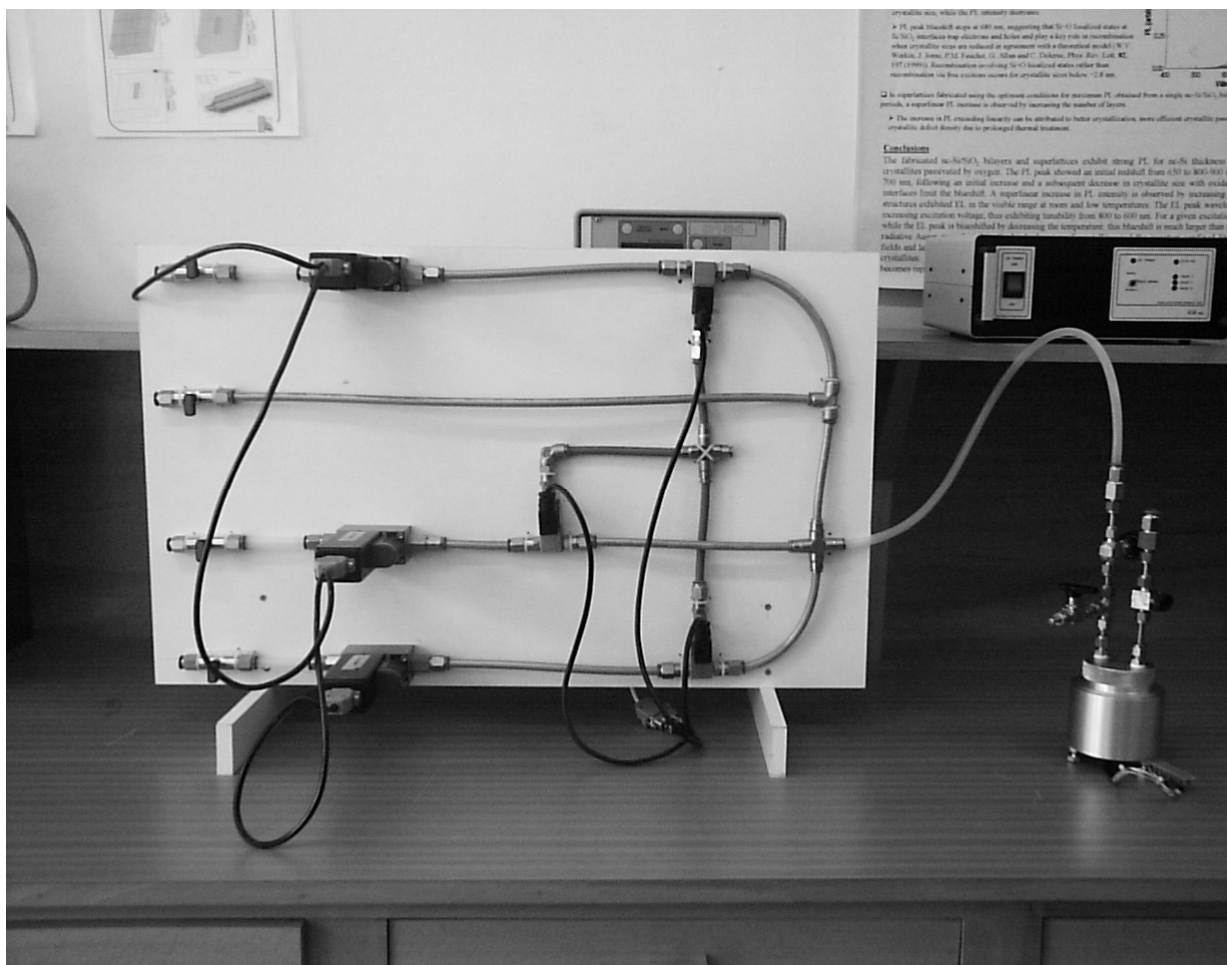
## α) ΜΗΧΑΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## β) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Σχήμα 4.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Στην δεξιά πλευρά του σχήματος 4.1 περιγράφεται το ηλεκτρονικό μέρος της πειραματικής διάταξης. Με τη βοήθεια κατάλληλου ηλεκτρονικού κυκλώματος, του FLOW AND VALVE CONTROL INTERFACE 0302, που διακρίνεται στα δεξιά της φωτο 4.1 ακριβώς πάνω από την κυψελίδα, ελέγχονται οι ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες και οι ελεγκτές ροής. Αυτό το ηλεκτρονικό κύκλωμα ελέγχεται με τη σειρά του από λογισμικό εγκατεστημένο σε Η/Υ. Έτσι μπορούμε μέσω Η/Υ να καθορίζουμε την σύνθεση του αερίου που θέλουμε να συμμετέχει την κάθε χρονική στιγμή σε κάποιο πείραμα. Επίσης η κυψελίδα του αισθητήρα διαθέτει επαφές στις οποίες συνδέουμε την πηγή ρεύματος με την οποία τροφοδοτούμε τον αισθητήρα, καθώς και ένα πολύμετρο με το οποίο μετράμε την τάση στα άκρα του (έξοδος). Ο καθορισμός της τιμής της έντασης του ρεύματος καθώς και η καταγραφή της εξόδου (τάσης) γίνεται με τη βοήθεια λογισμικού εγκατεστημένου στον ίδιο Η/Υ (πρόγραμμα Labview). Ως πηγή ρεύματος χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό όργανο KEITHLY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE, ενώ ως πολύμετρο το KEITHLY 195A DIGITAL MULTIMETER.



**Φωτο 4.1.** Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στον χαρακτηρισμό των αισθητήρων.

Στη φωτο 4.2 φαίνεται η οθόνη του προγράμματος H/Y που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής και τη μίξη των αερίων. Στην 1<sup>η</sup> στήλη αναγράφεται ο αριθμός του βήματος ενώ στη 2<sup>η</sup> στήλη η χρονική στιγμή κατά την οποία αρχίζει. Το τέλος ενός βήματος συμπίπτει με την αρχή του επόμενου. Στο δεξιό τμήμα της οθόνης, κάτω από το σημείο που αναγράφεται η λέξη LOOP, μας δίνεται η δυνατότητα να ορίσουμε επαναλαμβανόμενα βήματα. Δίπλα στις λέξεις START και END δίνουμε αντίστοιχα τον αριθμό του πρώτου και του τελευταίου βήματος που θέλουμε να επαναληφθούν, ενώ δίπλα στη λέξη TIMES δηλώνουμε πόσες φορές θέλουμε να συμβεί η επανάληψη. Στην συγκεκριμένη οθόνη έχει οριστεί να επαναληφθούν 5 φορές, τα βήματα 2 ως 3. Το βήμα 2 αρχίζει στα 600 sec και τελειώνει στα 1200 sec, ενώ το βήμα 3 (αλλά και γενικά το τελευταίο βήμα κάθε σειράς επαναλαμβανόμενων βημάτων) αρχίζει πάντα τη χρονική στιγμή 0 και τελειώνει όταν είναι να αρχίσει το πρώτο από τα επαναλαμβανόμενα βήματα (δηλαδή το βήμα 2 στα 600 sec). Ο βρόγχος της επανάληψης πρέπει να ξεκινάει υποχρεωτικά από το 2<sup>ο</sup> ή το 3<sup>ο</sup> βήμα.

The screenshot shows the 'Relay Control' software window. At the top, there is a menu bar with 'File', 'DMFC', and 'About'. Below the menu is a table with the following data:

STEP	SEC	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	98.8	100	81.78	0	0	0	0	0
2	600	1	0	1	0	0	0	0	0	98.8	100	81.78	0	0	0	0	0
3	1200	0	1	1	0	0	0	0	0	98.8	100	81.78	0	0	0	0	0
4	1200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Below the table, there are control buttons for 'Start' and 'Stop'. To the right, there is a 'LOOP' section with input fields for 'Start' (value 2), 'End' (value 3), and 'Times' (value 5). Below this, there are indicators for 'RX' (green) and 'TX' (red). At the bottom, there is a 'Step' and 'Time' input area, a 'Ready' indicator, and a 'Steps' counter set to 4 with '+' and '-' buttons.

**Φωτο 4.2** Το πρόγραμμα ελέγχου ροής και μίξης των αερίων.

Στις στήλες με τις ενδείξεις R1-R8 δίνουμε εντολή στις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες να είναι ανοικτές (1) ή κλειστές (0). Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να ρυθμίσουμε αν στο βήμα αυτό, το αντίστοιχο αέριο θα συμμετέχει ή όχι στο πείραμα. Η στήλη R1 αντιστοιχεί στο N<sub>2</sub>, η R2 στο μίγμα N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ενώ η R3 στο O<sub>2</sub>. Παράλληλα, στις στήλες με τις ενδείξεις 01-08 καθορίζουμε τη ποσότητα του αερίου που θέλουμε να αφήσουν να περάσει οι ελεγκτές ροής.

Ο ελεγκτής ροής 01 είναι βαθμονομημένος για να επιτρέπει ροή  $O_2$  μέχρι 100 ml/min. Επειδή όμως εμείς τον χρησιμοποιούμε για να ρυθμίσει ροή  $N_2$ , παρατηρείται μετατόπιση της κλίμακας που συσχετίζει το σήμα εξόδου με την τιμή της ροής. Αυτό συμβαίνει εξ' αιτίας της διαφοράς στις θερμοχωρητικότητες των δυο αερίων και μπορεί να διορθωθεί αν πολλαπλασιάσουμε την τιμή που παίρνουμε από τον ελεγκτή ροής με το λόγο των μοριακών ειδικών θερμοτήτων των δυο αερίων ή αλλιώς με το λόγο των ειδικών συντελεστών που δίνει η κατασκευάστρια εταιρία.



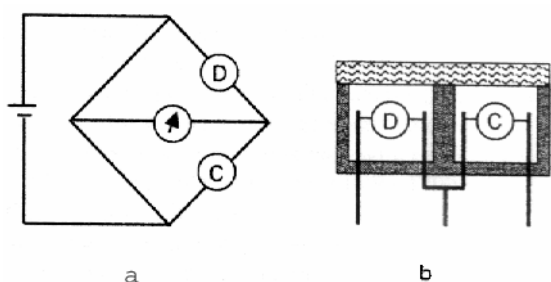
**Φωτο 4.3** Η κυψελίδα στην οποία τοποθετήθηκαν οι αισθητήρες, για τον χαρακτηρισμό τους.

Γενικά ισχύει ο μαθηματικός τύπος: Ποσοστό μεταβολής της ένδειξης του ελεγκτή ροής = συντελεστής του αερίου που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε / συντελεστής του αερίου με το οποίο έχει γίνει η ρύθμιση του ελεγκτή ροής. Οι συντελεστές αυτοί δίνονται από την κατασκευάστρια εταιρία και είναι 1 για το  $N_2$  και 0,988 για το  $O_2$ . Συνεπώς το ποσοστό μεταβολής της ένδειξης του ελεγκτή ροής είναι  $1 / 0,988 = 1,012$ . Δηλαδή όταν ο ελεγκτής ροής μας δείχνει ότι περνάει ροή 100 ml/min, στην πραγματικότητα περνάει 101,2 ml/min. Συνεπώς για να ρυθμίσουμε την πραγματική ροή στα 100 ml/min, θα πρέπει να γράψουμε στη στήλη 01 το αντίστροφο του ποσοστού μεταβολής, δηλαδή συντελεστής του αερίου ρύθμισης του ελεγκτή ροής / συντελεστής του αερίου που χρησιμοποιούμε =  $0,988 / 1 =$

98,8%. Γράφοντας μικρότερο ποσοστό από 98,8% παίρνουμε αντίστοιχα μικρότερο ποσοστό της μέγιστης ροής των 100 ml/min. Παρόμοια ο ελεγκτής ροής O<sub>3</sub> είναι κατασκευασμένος για να επιτρέπει ροή CH<sub>4</sub> μέχρι 20 ml/min. Επειδή όμως εμείς τον χρησιμοποιούμε για να ρυθμίσει ροή O<sub>2</sub>, που έχει διαφορετική θερμοχωρητικότητα σε σχέση με το CH<sub>4</sub> (οι ειδικοί συντελεστές τους είναι αντίστοιχα 0,988 και 0,808), το ποσοστό μεταβολής θα είναι 0,988/0,808 και το αντίστροφο του 0,808 / 0,988 = 0,8178 = 81,78%. Συνεπώς πετυχαίνουμε τη μέγιστη επιτρεπόμενη ροή 20 ml/min, γράφοντας στη στήλη O<sub>3</sub> 81,78. Ο ελεγκτής ροής O<sub>2</sub> επιτρέπει μέγιστη ροή 100 ml/min και είναι κατασκευασμένος για να επιτρέπει ροή μίγματος N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Γι' αυτό δεν χρειάζεται κάποιο συντελεστή μετατροπής.

## 4.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Γενικά υπάρχουν τρεις μέθοδοι μέτρησης με τις οποίες μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τη λειτουργία ενός αισθητήρα: του σταθερού ρεύματος, της σταθερής τάσης και της σταθερής αντίστασης. Οι δυο πρώτες είναι μη ισόθερμες ενώ η τρίτη ισόθερμη. Στις μη ισόθερμες μεθόδους, που είναι και οι πιο διαδεδομένες, η θερμοκρασία του στοιχείου που ανιχνεύει ένα αέριο επιτρέπεται να αυξηθεί ως αποτέλεσμα της οξειδωσης που συμβαίνει στην καταλυτική του επιφάνεια. Συνεπώς η συγκέντρωση του αερίου μπορεί να υπολογιστεί από την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην εμπορική τους μορφή αισθητήρες αυτού του τύπου κατασκευάζονται με τη μορφή γέφυρας wheatstone, όπου το καταλυτικά ενεργό στοιχείο που ανιχνεύει



**Σχήμα 4.2** Ανιχνευτής (D) και αντισταθμιστής (C)  
 a. σε γέφυρα wheatstone  
 b. τοποθετημένοι μέσα σε συσκευασία αισθητήρα

αισθητήρα, λαμβάνει χώρα οξειδωση μόνο στο καταλυτικά ενεργό στοιχείο, υψώνοντας με αυτόν τον τρόπο την θερμοκρασία του. Έτσι η ισορροπία των δυο τάσεων χαλάει και ανιχνεύεται το αέριο. Η αρχή λειτουργίας ενός σύγχρονου αισθητήρα εκρηκτικών αερίων (φωτογραφία 4.4a) απεικονίζεται επίσης στην φωτογραφία 4.4b. Στο πάνω μέρος του αισθητήρα έχει τοποθετηθεί φίλτρο, από το οποίο μπορεί να περάσει ο αέρας, ενώ στο κάτω ο ανιχνευτής και ο αντισταθμιστής (σε αντιστοιχία με το σχήμα 4.2b).

(ανιχνευτής) και ένα παρόμοιο αλλά καταλυτικά αδρανές (αντισταθμιστής) τοποθετούνται συμμετρικά σε αυτήν (σχήμα 4.2) [26]. Το κύκλωμα τροφοδοτείται με ισχύ που θερμαίνει τα στοιχεία σε κατάλληλη θερμοκρασία λειτουργίας. Όταν το εκρηκτικό αέριο περνάει πάνω από τον



**a**



**b**

**Φωτο 4.4** **a.** Σύγχρονος αισθητήρας εκρηκτικών αερίων [3]  
**b.** Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του [4]

Ένα άλλο ενδιαφέρον στοιχείο που πρέπει να αναφέρουμε είναι το ότι η θερμοκρασία των στοιχείων επηρεάζεται και από τις αλλαγές στη θερμική αγωγιμότητα του περιβάλλοντος αερίου. Έτσι όταν το προς ανίχνευση αέριο έχει πολύ διαφορετική θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τον αέρα, απάγεται θερμότητα με πολύ διαφορετικό ρυθμό σε σχέση με το αναμενόμενο. Για παράδειγμα το  $H_2$  απάγει τη θερμότητα με πολύ γρήγορο ρυθμό, προκαλώντας έντονη ψύξη των στοιχείων του αισθητήρα, ενώ ταυτόχρονα ένα ποσοστό του οξειδώνεται στο ενεργό στοιχείο και προκαλεί θέρμανση αλλά με πιο αργό ρυθμό. Έτσι λοιπόν όταν ανιχνεύεται  $H_2$  συμβαίνει τελικά ψύξη και των δυο στοιχείων του αισθητήρα, αντί για θέρμανση του ανιχνευτή όπως θα περιμέναμε. Επειδή ο αντισταθμιστής αποκρίνεται σε αυτό το φαινόμενο εντελώς παρόμοια με τον ανιχνευτή, η παρουσία του κρίνεται και γι' αυτόν τον λόγο απαραίτητη. Δηλαδή αντισταθμίζει τις αλλαγές των συνθηκών του περιβάλλοντος, είτε πρόκειται για τη θερμική αγωγιμότητα, είτε για μεταβολές στη θερμοκρασία, την υγρασία και την ατμοσφαιρική πίεση.

Οι δυο μη ισόθερμες μέθοδοι μέτρησης (σταθερού ρεύματος και σταθερής τάσης) διαφέρουν μόνο ως προς τον τρόπο τροφοδοσίας του αισθητήρα με ισχύ. Η πρώτη χρησιμοποιείται σε μόνιμες εγκαταστάσεις ενώ η δεύτερη σε φορητές συσκευές. Προτιμούνται σε σχέση με την ισόθερμη μέθοδο γιατί αποτελούνται από απλό κύκλωμα (ειδικά για τη σταθερή τάση), δίνουν άμεση έξοδο σε πολύμετρο και αντισταθμίζουν τις

διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του αισθητήρα που οφείλονται σε αλλαγές των συνθηκών του περιβάλλοντος.

Στην ισόθερμη μέθοδο (σταθερής αντίστασης), όπου η θερμοκρασία του ανιχνευτή παραμένει σταθερή, ο αντισταθμιστής αντικαθίσταται από μια σταθερή αντίσταση. Επιπλέον προστίθεται ένα κύκλωμα ανατροφοδότησης που ελέγχει την ισχύ με την οποία τροφοδοτείται η γέφυρα, έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ της τάσης στη σταθερή αντίσταση και στον ανιχνευτή να παραμένει πολύ μικρή. Δηλαδή μόλις η καύση του αερίου δώσει ένα ποσό ενέργειας στον ανιχνευτή, που τείνει να του αυξήσει τη θερμοκρασία, η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια από το κύκλωμα τροφοδοσίας μειώνεται κατά το ίδιο ποσό, ώστε η θερμοκρασία να παραμείνει αμετάβλητη. Από τη μεταβολή στην ισχύ τροφοδοσίας μεταξύ του ανιχνευτή και της σταθερής αντίστασης, μπορεί να ανιχνευτεί κάποιο αέριο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η σταθερότητα και η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του αισθητήρα [4]. Τα μειονεκτήματα είναι ότι χρειάζονται δυο μετρήσεις (τάσης και ρεύματος) για να υπολογιστεί η ισχύς, γεγονός που απαιτεί την κατασκευή πολυπλοκότερου κυκλώματος.

Ο αισθητήρας που χαρακτηρίσαμε δεν κατασκευάστηκε με δυο διαφορετικά στοιχεία (ανιχνευτή και αντισταθμιστή). Γι' αυτό τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε αποτελούνταν από δυο διαδοχικές φάσεις. Στην πρώτη φάση χρησιμοποιούσαμε το ευαίσθητο στοιχείο του ως αντισταθμιστή ενώ στη δεύτερη ως ανιχνευτή. Για παράδειγμα στην πρώτη φάση χρησιμοποιούσαμε κύκλους στους οποίους εναλλάσσονταν  $N_2$  και μίγμα  $N_2H_2$ , ώστε να υπολογιστεί η επίδραση του  $H_2$  στη θερμική αγωγιμότητα, ενώ στη δεύτερη κύκλους στους οποίους εναλλάσσονταν μίγμα  $N_2O_2$  (δηλαδή αέρας) και μίγμα  $N_2O_2$  μαζί με  $H_2$  (δηλαδή αέρας στον οποίο υπάρχει και  $H_2$ ). Στο τέλος συγκρίναμε τις μεταβολές στο σήμα (παλμούς) που παίρναμε από τις δυο διαδοχικές φάσεις και από τη διαφορά τους υπολογίζαμε την ποσότητα ενέργειας που απελευθερωνόταν λόγω της καύσης του  $H_2$ , και συνεπώς την ποσότητα του  $H_2$  που υπήρχε στην ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο επίσης απομονώναμε την επίδραση των εκρηκτικών αερίων (που καίγονται) από τα υπόλοιπα που πιθανόν να συνυπήρχαν στην ατμόσφαιρα.

Η συνολική ροή των αερίων που διοχετεύονταν πάνω από τον αισθητήρα ήταν 100 ml/min. Για παράδειγμα στην πρώτη φάση εναλλάσσονταν [100ml/min  $N_2$ ] με [20 ml/min  $N_2$  + 80 ml/min μίγματος  $N_2H_2$ ] (δηλαδή αέριο περιεκτικότητας 0,8%  $H_2$  κατ' όγκο αφού η περιεκτικότητα του μίγματος  $N_2H_2$  σε  $H_2$  ήταν 1%). Αυτό επιτυγχάνονταν ζητώντας (μέσω του προγράμματος που ρυθμίζει τη ροή των αερίων) από τον ελεγκτή ροής 01 (του  $N_2$ ) να αφήσει να περάσει ποσοστό 98,8% της μέγιστης επιτρεπόμενης ροής ενώ στο επόμενο βήμα από τον ελεγκτή ροής 01 (του  $N_2$ ) να αφήσει να περάσει ποσοστό  $98,8\% * 20\% = 19,76\%$  της



μέγιστης επιτρεπόμενης ροής και από τον ελεγκτή ροής O<sub>2</sub> (του μίγματος N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) να αφήσει να περάσει ποσοστό  $100\% \cdot 80\% = 80\%$ . Στη δεύτερη φάση εναλλάσσονταν [80% N<sub>2</sub> + 20% O<sub>2</sub>] με [80% μίγμα N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 20% O<sub>2</sub>] (περιεκτικότητας 0,8% H<sub>2</sub> κατ' όγκο, όπως εξηγήθηκε παραπάνω). Αυτό επιτυγχάνονταν ζητώντας (μέσω του προγράμματος που ρυθμίζει τη ροή των αερίων) από τον ελεγκτή ροής O<sub>1</sub> (του N<sub>2</sub>) να αφήσει να περάσει ποσοστό  $98,8\% \cdot 80\% = 79,04\%$  της επιτρεπόμενης μέγιστης ροής και από τον ελεγκτή ροής O<sub>3</sub> (του O<sub>2</sub>) να αφήσει να περάσει ποσοστό 81,78% ενώ στο επόμενο βήμα από τον ελεγκτή ροής O<sub>2</sub> (του μίγματος N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) να αφήσει να περάσει ποσοστό  $100\% \cdot 80\% = 80\%$  της επιτρεπόμενης μέγιστης ροής και από τον ελεγκτή ροής O<sub>3</sub> (του O<sub>2</sub>) να αφήσει να περάσει ποσοστό 81,78%.

Συνοπτικά οι ροές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με H<sub>2</sub> ήταν οι εξής:

1 <sup>η</sup> φάση:	100 ml/min N <sub>2</sub>	80 ml/min N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1%) + 20 ml/min N <sub>2</sub>
2 <sup>η</sup> φάση:	80 ml/min N <sub>2</sub> + 20 ml/min O <sub>2</sub>	80 ml/min N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1%) + 20 ml/min O <sub>2</sub>

Αν η αρχική συγκέντρωση στη μπουκάλα που περιέχει το μίγμα N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> είναι 1% και υποθέσουμε ότι η περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε O<sub>2</sub> είναι 20%, τότε η μέγιστη συγκέντρωση H<sub>2</sub> που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε σε πείραμα είναι 0.8% (αφού το μίγμα N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> αραιώνεται με O<sub>2</sub>).

### 4.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕ ΜΟΝΩΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ Si

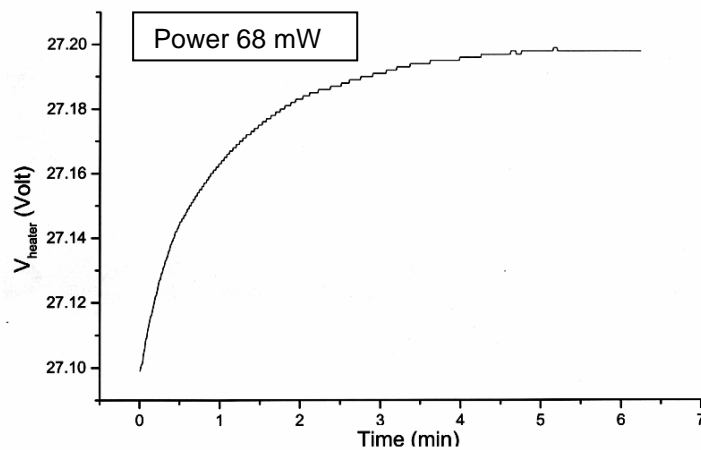
Σε αυτόν το σχεδιασμό, οι αισθητήρες κατασκευάζονται κατευθείαν πάνω στο δισκίο Si, σε περιοχή που έχει μετατραπεί σε πορώδες Si. Γι' αυτό το λόγο η θερμική τους μόνωση δεν είναι η καλύτερη δυνατή και χρειάζεται να τροφοδοτηθούν με αρκετή ισχύ ώστε να μπορέσουν να φτάσουν στις θερμοκρασίες ενεργοποίησης του καταλυτικού υλικού. Ως μέθοδος μέτρησης του σήματος χρησιμοποιήθηκε αυτή του σταθερού ρεύματος ενώ το προς ανίχνευση αέριο ήταν H<sub>2</sub>.

Όσον αφορά την απόκριση των αισθητήρων, το πρώτο που παρατηρούμε είναι η μετατόπιση της λειτουργίας τους μόλις η ισχύς τροφοδοσίας ξεπεράσει κάποια τιμή. Συγκεκριμένα πάνω από αυτό το όριο, η τιμή της αντίστασης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου συνεχώς αυξάνεται και η λειτουργία του αισθητήρα δε μπορεί να σταθεροποιηθεί. Στο σχήμα 4.3α παρουσιάζεται η απόκριση ενός αισθητήρα, όταν τροφοδοτείται από πηγή ρεύματος 2.5 mA. Η λειτουργία του σταθεροποιείται μετά από 5 min. Αντίθετα στο σχήμα 4.3β που η ένταση του ρεύματος και συνεπώς η καταναλισκόμενη ισχύς είναι μεγαλύτερη (2.8 mA - 90 mW - 235 °C), παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της αντίστασης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και συνεπώς και της τάσης. Για να υψωθεί η θερμοκρασία του καταλυτικού υλικού σε επίπεδα τέτοια ώστε να μπορούν να πραγματοποιηθούν καταλυτικές

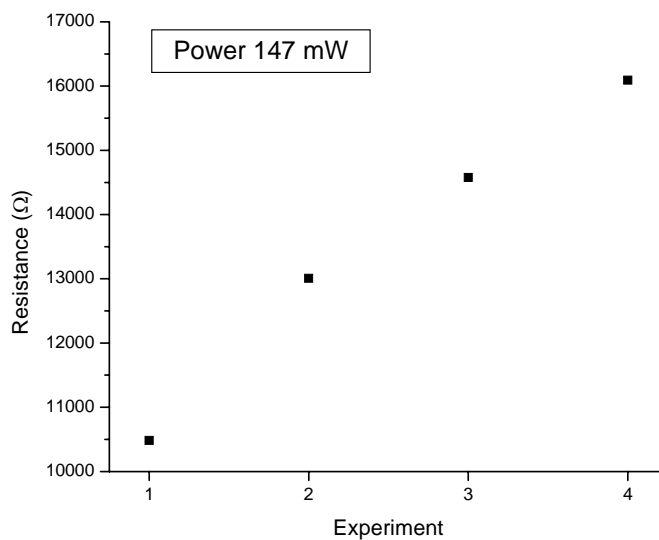
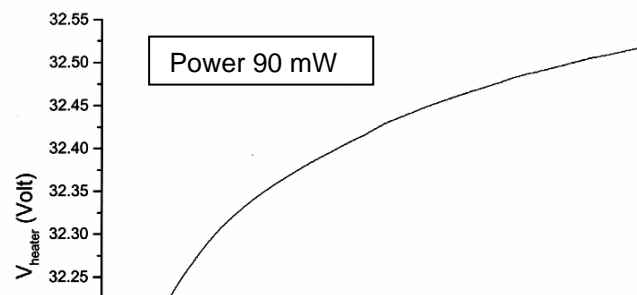
αντιδράσεις καύσης, είναι απαραίτητο η ισχύς να ξεπεράσει τα 100 mW. Συνεπώς κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, η αντίστασή τους θα αυξάνεται συνεχώς.

Ως αποτέλεσμα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3γ, παρατηρήθηκαν μόνιμες αλλαγές στην αντίσταση του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (αύξηση από 10,5 kΩ στην πρώτη σειρά των πειραμάτων, σε 16 kΩ στην τελευταία που ολοκληρώθηκε ύστερα από αρκετές εβδομάδες). Συγκεκριμένα, για να επιτύχουμε κάποια τιμή καταναλισκόμενης ισχύος χρειαζόταν τροφοδοσία με ολοένα και μικρότερη ένταση ρεύματος. Αυτή η μόνιμη αλλαγή στην αντίσταση δείχνει ότι αλλοιώνεται το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Η απουσία στρώματος ουδετεροποίησης (passivation) μεταξύ της αντίστασης του πολυκρυσταλλικού πυριτίου και του καταλύτη ( $V_2O_5$ ) αποτελεί μια πιθανή εξήγηση, γιατί επιτρέπει στα δυο αυτά υλικά να αντιδράσουν.

**α.**



**β.**

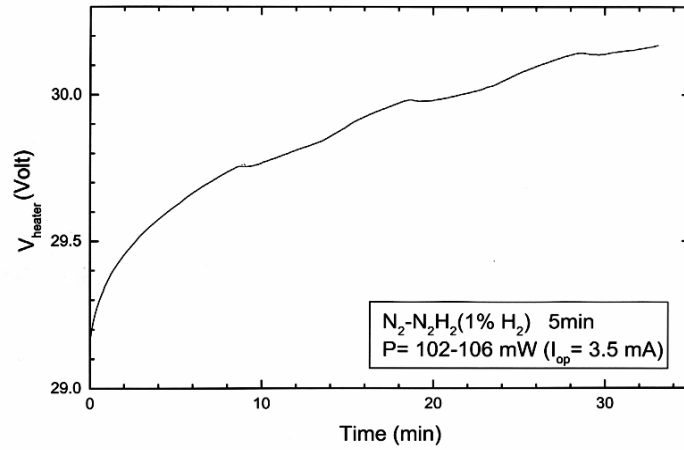


γ.

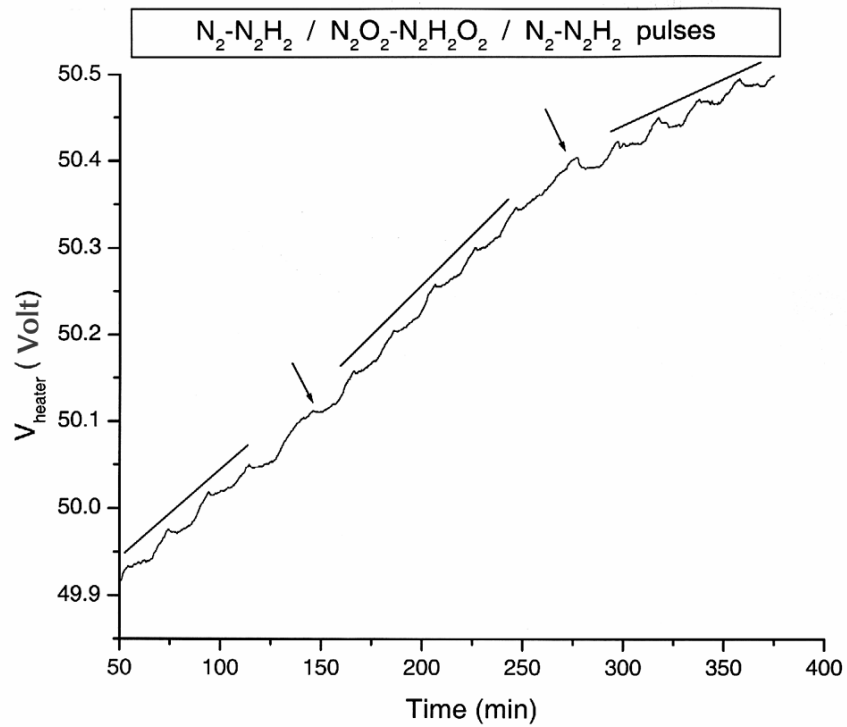
**Σχήμα 4.3** α. Σταθεροποιημένη λειτουργία του αισθητήρα απουσία ανιχνεύσιμου αερίου (σε σταθερή ισχύ 68 mW – 175 °C)  
β. Συνεχής μεταβολή της απόκρισης του αισθητήρα απουσία ανιχνεύσιμου αερίου (σε σταθερή ισχύ 90 mW – 235 °C)  
γ. Μόνιμες αλλαγές στην τιμή της αντίστασης του αισθητήρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λόγω λειτουργίας σε υψηλή ισχύ (147 mW – 380 °C).

Αν διοχετεύσουμε  $H_2$  πάνω από τον αισθητήρα, ως μίγμα με  $N_2$  και απουσία  $O_2$ , τότε επειδή αυξάνεται ο ρυθμός απαγωγής της θερμότητας, η τιμή της αντίστασης και συνεπώς και της τάσης παρουσιάζει πτώση. Αν στο μίγμα  $H_2$  και  $N_2$  προσθέσουμε και  $O_2$  τότε αρχίζει να συμβαίνει ένα ανταγωνιστικό φαινόμενο. Έχουμε καύση του  $H_2$  με το  $O_2$  και απελευθέρωση θερμότητας που αυξάνει την τιμή της αντίστασης και συνεπώς και της τάσης. Ανάλογα με τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά και τις συνθήκες λειτουργίας του αισθητήρα, μπορεί να υπερισχύει το πρώτο (απαγωγή της θερμότητας) ή το δεύτερο (απελευθέρωση της θερμότητας καύσης) φαινόμενο. Στην περίπτωση των αισθητήρων μας υπερισχύει το πρώτο. Στο σχήμα 4.4α παρουσιάζεται η απόκριση ενός αισθητήρα όταν τροφοδοτείται σε κύκλους των 5 min, πρώτα με  $N_2$  και κατόπιν με μίγμα  $N_2 H_2$  (1%  $H_2$ ). Μετά τα πρώτα 10 min, κατά τα οποία καθαρίζουμε το περιβάλλον του αισθητήρα διοχετεύοντας  $N_2$ , παρατηρείται μια περιοδική πτώση τάσης που ξεκινάει μόλις τον τροφοδοτούμε με μίγμα  $N_2 H_2$  (1%  $H_2$ ). Επίσης στο σχήμα 4.4β παρουσιάζεται μια εναλλαγή σειράς παλμών  $N_2 - N_2H_2$ ,  $N_2 O_2 - N_2H_2O_2$ ,  $N_2 - N_2H_2$ . Τα σημεία αλλαγής δηλώνονται με βέλη. Παρατηρούμε ότι παρουσία  $O_2$ , η πτώση τάσης λόγω απαγωγής θερμότητας είναι μικρότερη ενώ η κλίση, που δείχνει το ρυθμό αύξησης της τάσης καθώς εξελίσσεται το πείραμα, είναι μεγαλύτερη.

**α.**



**β.**



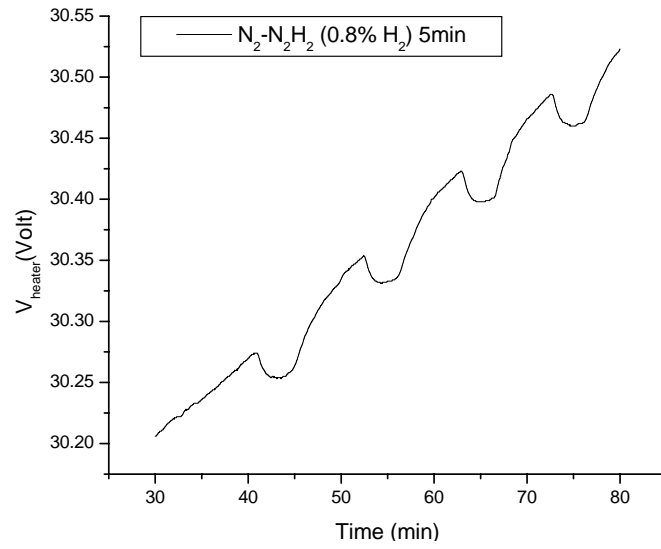
**Σχήμα 4.4 α.** Επίδραση του  $\text{H}_2$  στην απόκριση του αισθητήρα

**β.** Εναλλαγή σειράς παλμών  $\text{N}_2 - \text{N}_2\text{H}_2$  και  $\text{N}_2\text{O}_2 - \text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2$ .

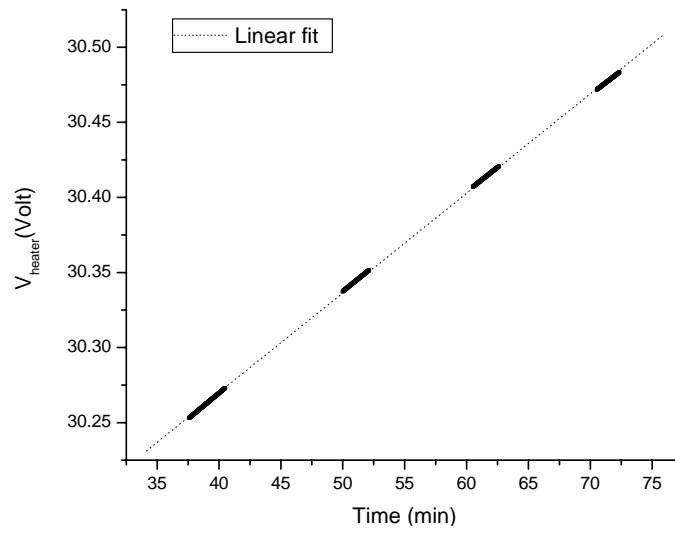
Στους ανιχνευτές εκρηκτικών αερίων που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιλαμβάνονται δυο ίδιοι αισθητήρες, από τους οποίους μόνο ο ένας έχει καταλυτικό υλικό. Από τη διαφορά στο σήμα τους μπορεί να διαπιστωθεί η καταλυτική δράση και συνεπώς η παρουσία κάποιου εκρηκτικού αερίου. Αν διαθέταμε λοιπόν δυο ίδιους αισθητήρες, θα επιστρώναμε μόνο στον ένα καταλυτικό υλικό και συνεπώς θα χρειαζόταν μόνο ένα πείραμα με εναλλαγή  $N_2$   $O_2$  (αέρα) -  $N_2H_2O_2$  (αέρα με  $H_2$ ) για να μετρήσουμε την ευαισθησία του ανιχνευτή μας, συγκρίνοντας το σήμα των δυο αισθητήρων. Όμως στη δική μας περίπτωση, επειδή δεν διαθέταμε δυο ίδιους αισθητήρες, έπρεπε με τον ένα (που διέθετε καταλυτικό υλικό) να πάρουμε σήμα με και χωρίς καταλυτική δράση, κάτω από ίδιες συνθήκες λειτουργίας (ίδια ισχύ, ίδια συγκέντρωση  $H_2$  και ίδια εξωτερική θερμοκρασία και πίεση). Γι' αυτό ακολουθήσαμε τη παρακάτω τεχνική. Σε πειράματα με εναλλαγή  $N_2$  -  $N_2H_2$  μετράμε απόκριση ίδια με αυτήν που θα είχε ο αισθητήρας αν δεν διέθετε καταλυτικό υλικό (αντί να αφαιρέσουμε το καταλυτικό υλικό από τον αισθητήρα, αφαιρούμε το οξυγόνο από τα αέρια των πειραμάτων ώστε να μην έχουμε καταλυτική δράση) ενώ στα πειράματα με  $N_2$   $O_2$  -  $N_2H_2O_2$  (ίδιας συγκέντρωσης  $H_2$  και με ίδια ισχύ τροφοδοσίας) μετράμε την απόκριση του αισθητήρα με το καταλυτικό υλικό. Τα πειράματα πρέπει να είναι διαδοχικά ώστε να μην αλλάζουν ουσιαστικά οι εξωτερικές συνθήκες (θερμοκρασία και πίεση).

Στη συνέχεια για να βρούμε ποιο είναι το σήμα του αισθητήρα χωρίς και με καταλυτικό υλικό ακολουθούμε την παρακάτω διαδικασία. Από τις καμπύλες  $N_2$ - $N_2H_2$  και  $N_2O_2$ - $N_2H_2O_2$  αντίστοιχα αφαιρούμε το τμήμα που επηρεάζεται από την παρουσία του  $H_2$ , φέρουμε την καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων (βρίσκοντας με αυτόν τον τρόπο ποια θα ήταν η απόκριση αν είχαμε συνεχώς  $N_2$  και  $N_2O_2$  αντίστοιχα) και στη συνέχεια υπολογίσουμε τη διαφορά μεταξύ των τμημάτων  $N_2H_2$ ,  $N_2H_2O_2$  αντίστοιχα και της καμπύλης ελαχίστων τετραγώνων. Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζονται τα παραπάνω στάδια για εναλλαγή  $N_2$ - $N_2H_2$ . Στο α. φαίνεται το αρχικό σήμα, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια πολυμέτρου, στο β. έχει αφαιρεθεί το τμήμα που επηρεάζεται από την παρουσία του  $H_2$  (ουσιαστικά έχει παραμείνει το τμήμα που αντιστοιχεί στη ροή του  $N_2$ ) και έχει χαραχθεί η καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων, στο γ. συνυπάρχουν η καμπύλη (ευθεία) ελαχίστων τετραγώνων που δείχνει ποια θα ήταν η απόκριση του αισθητήρα σε καθαρή ροή  $N_2$ , μαζί με το αρχικό σήμα που περιέχει και την επίδραση του  $H_2$  και στο δ. παρουσιάζεται η διαφορά των δυο προηγούμενων καμπυλών που δείχνει την απόκριση του αισθητήρα στο  $H_2$ . Η παρουσία του  $H_2$  δίνει αρνητικό σήμα αλλά οι παλμοί έχουν αντιστραφεί για να εμφανιστούν σε θετικούς άξονες.

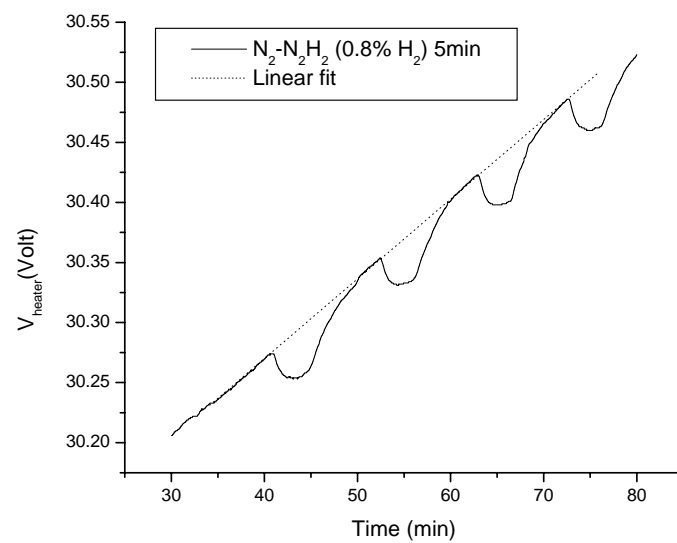
**$\alpha.$**



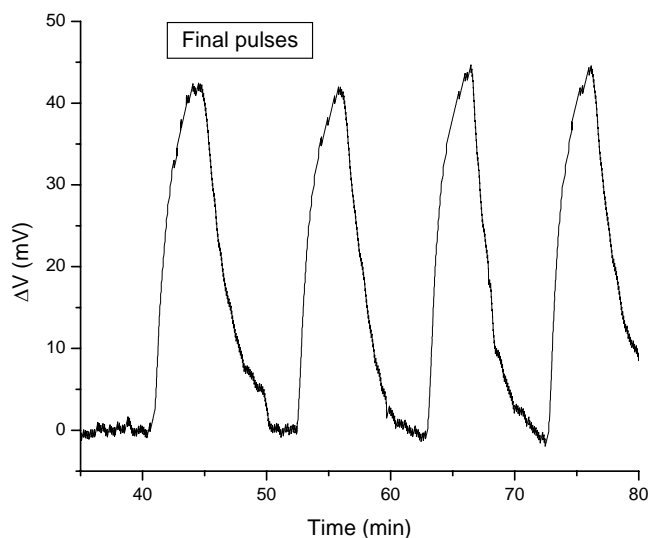
**$\beta.$**



**$\gamma.$**



δ.



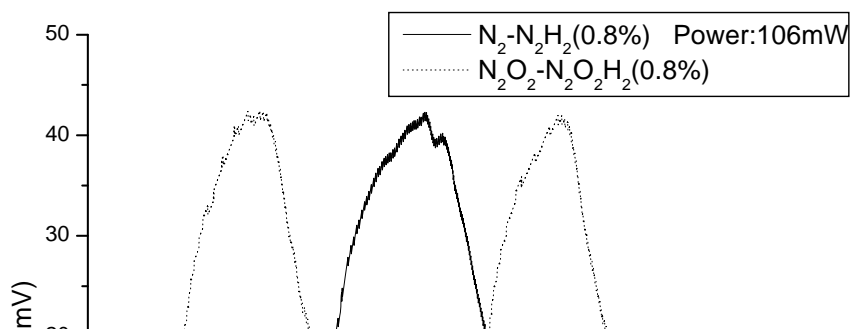
Σχήμα 4.5 Εύρεση της απόκρισης αισθητήρα στο  $H_2$ , με εναλλαγή παλμών  $N_2-N_2H_2$

- α. το αρχικό σήμα, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια πολυμέτρου
- β. αφαίρεση του τμήματος που επηρεάζεται από την παρουσία του  $H_2$  (ουσιαστικά έχει παραμείνει το τμήμα που αντιστοιχεί στη ροή του  $N_2$ ) και εύρεση της καμπύλης ελαχίστων τετραγώνων.
- γ. η καμπύλη (ευθεία) ελαχίστων τετραγώνων που δείχνει ποια θα ήταν η απόκριση του αισθητήρα σε καθαρή ροή  $N_2$ , μαζί με το αρχικό σήμα που περιέχει και την επίδραση του  $H_2$
- δ. η διαφορά των δυο προηγούμενων καμπυλών που δείχνει την απόκριση του αισθητήρα στο  $H_2$ .

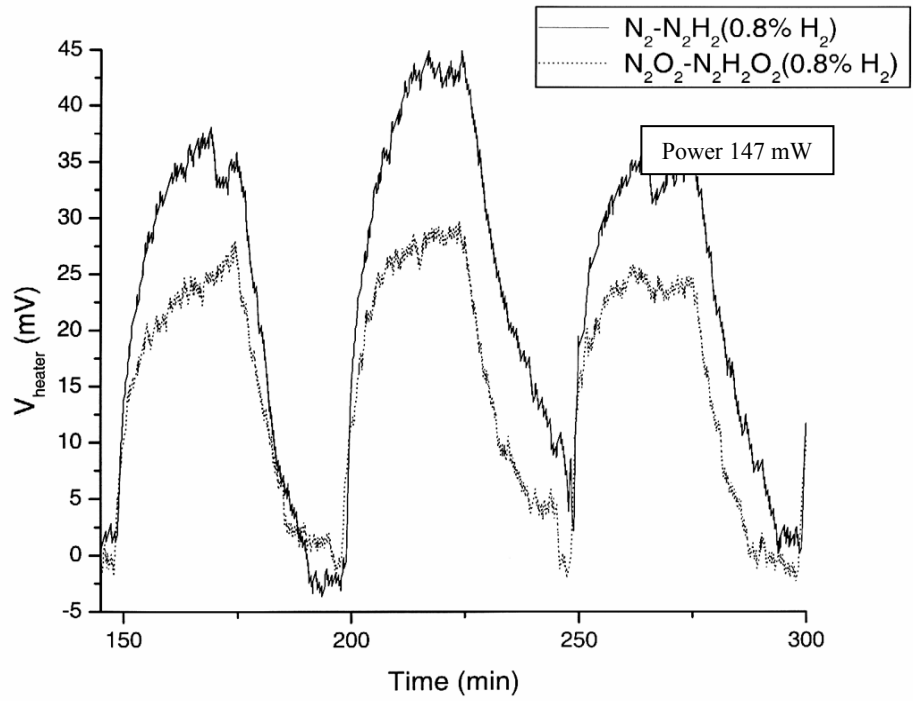
Η σύγκριση των σημάτων χωρίς και με καταλυτική δράση φαίνεται στο σχήμα 4.6 . Αρχικά τα πειράματα έγιναν με ισχύ τροφοδοσίας 106mW (280 °C ) και με χρόνο εναλλαγής των αερίων τα 5 min (σχήμα 4.6α). Δεν παρατηρήθηκε καταλυτική δράση και ο χρόνος των 5 min αποδείχθηκε λίγος για να προλάβει να ισορροπήσει ο αισθητήρας μετά την αλλαγή κάποιου αερίου. Τελικά (σχήμα 4.6β) αποδείχθηκε ότι χρειάζονταν χρόνοι 15-20 min και ισχύς τροφοδοσίας 145-150mW (380 °C). Πράγματι τότε παρατηρείται καταλυτική δράση, αφού λόγω της απελευθέρωσης της θερμότητας καύσης πάνω στο καταλυτικό υλικό, οι παλμοί είναι χ

ην

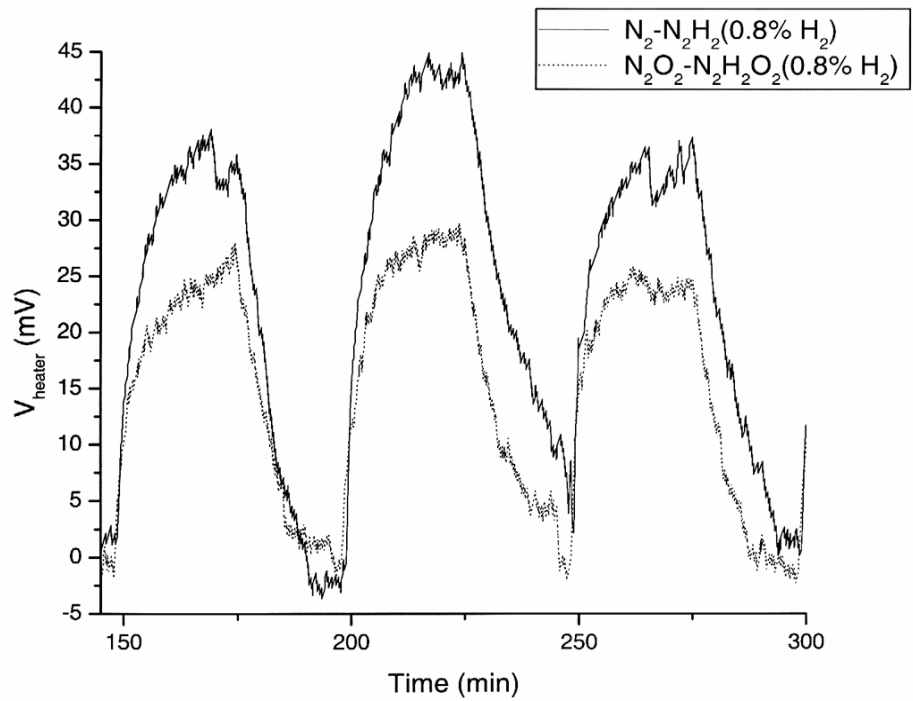
αστάθεια που



**α.**



**β.**



**Σχήμα**



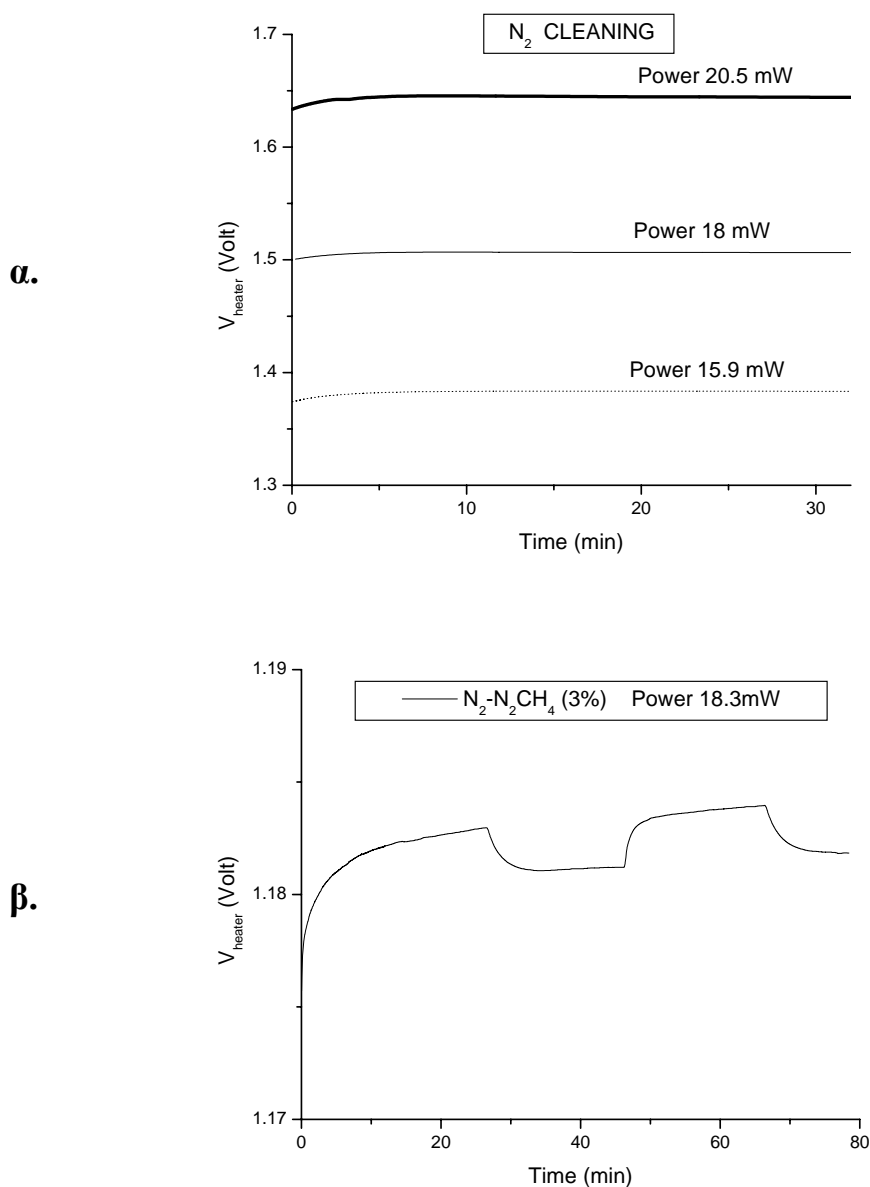
**4.6** Διαφορά στο μέγεθος των παλμών  $N_2 - N_2H_2$  και  $N_2O_2 - N_2H_2O_2$  που δείχνει την ύπαρξη καταλυτικής δράσης.

**α.** Εναλλαγή παλμών κάθε 5 min, ισχύς 106 mW-280 °C (δε παρατηρείται καταλυτική δράση)

**β.** Εναλλαγή παλμών κάθε 25 min, ισχύς 147 mW-380 °C (παρατηρείται καταλυτική δράση)

#### 4.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Στη δεύτερη φάση του χαρακτηρισμού ασχοληθήκαμε με αισθητήρες αιωρούμενης μεμβράνης, που χαρακτηρίζονται από πολύ καλή θερμική μόνωση. Γι' αυτό το λόγο χρειάζονται πολύ λιγότερη ισχύ σε σχέση με τους αισθητήρες απλής μόνωσης πορώδους Si, ώστε να μπορέσουν να φτάσουν στις θερμοκρασίες ενεργοποίησης του καταλυτικού υλικού. Έτσι δεν ταλαιπωρούνται από μετατόπιση στη λειτουργία τους και χαρακτηρίζονται πιο αξιόπιστοι και μακρόβιοι. Ως μέθοδος μέτρησης του σήματος χρησιμοποιήθηκε αυτή του σταθερού ρεύματος ενώ το προς ανίχνευση αέριο ήταν  $CH_4$ .



**Σχήμα 4.7 α.** Σταθεροποίηση λειτουργίας αισθητήρα αιωρούμενης μεμβράνης, για διάφορες τιμές ισχύος στις οποίες παρατηρείται καταλυτική δράση.

**β.** Παλμοί  $N_2-N_2CH_4$  (3%) σε ισχύ 18.3 mW (365 °C), με σταθερά χρόνου < 10min.

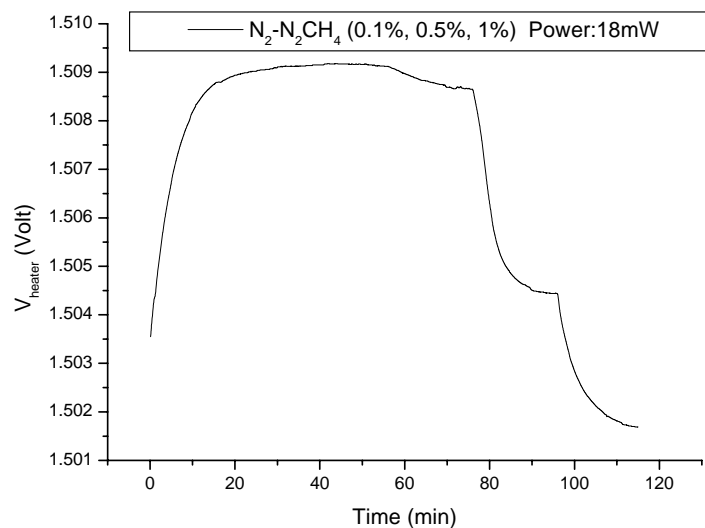
Το πρώτο χαρακτηριστικό αυτών των αισθητήρων, λοιπόν, είναι η σταθεροποίηση της λειτουργίας τους και ο μικρότερος χρόνος απόκρισης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.7α, η κατανάλωση ισχύος μειώθηκε δραματικά (από 150mW σε 20 mW) ενώ από το 4.7β βγάζουμε το συμπέρασμα ότι η σταθερά χρόνου μειώνεται κατά 50% (είναι 7-10 min).

Η μελέτη της ευαισθησίας των αισθητήρων αυτού του τύπου στο  $CH_4$ , ξεκίνησε πριν τους προσθέσουμε το καταλυτικό υλικό ( $V_2O_5$ ). Η θερμοαντίσταση αποτελούνταν από σύρμα Pt, που από μόνο του αποτελεί καταλυτικό υλικό για τις χημικές αντιδράσεις καύσης. Βέβαια η επιφάνειά του είναι μικρή και δεν έχει πορώδη μορφή που θα ευνοούσε ακόμα περισσότερο την καταλυτική δράση. Έτσι το μέγεθος του σήματος ήταν σχετικά μικρό. Εκμεταλλευόμενοι την εμπειρία από παλαιότερα πειράματα με τέτοιου τύπου αισθητήρες, θέσαμε την ισχύ τροφοδοσίας του αισθητήρα στα 18 mW (360 °C). Επίσης μέσα στην κυψελίδα διατηρήσαμε την μεμβράνη διάχυσης. Αυτή η μεμβράνη έχει ως σκοπό την ομαλή διάχυση των αερίων μέσα στη κυψελίδα αλλά υπήρχαν υποψίες ότι μπορεί να ελάττωνε την ευαισθησία των αισθητήρων, γεγονός που τελικά επιβεβαιώθηκε.

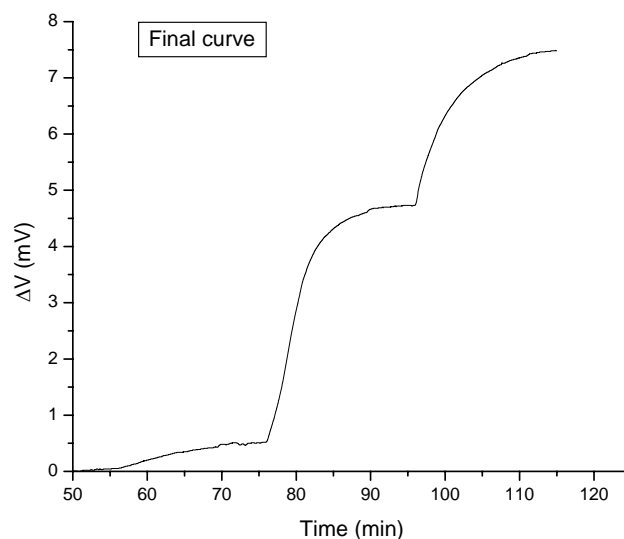
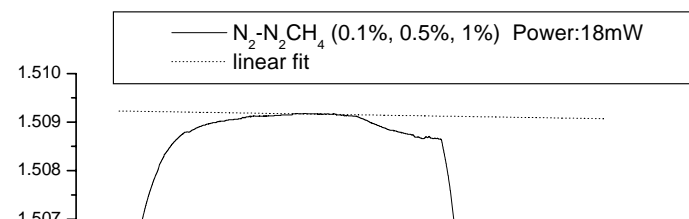
Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ευαισθησίας των αισθητήρων στηρίζεται σε λογική παρόμοια με αυτήν των πειραμάτων της προηγούμενης ενότητας με τους αισθητήρες απλής μόνωσης πορώδους Si. Επειδή διαθέταμε ένα μόνο αισθητήρα, και όχι δυο όμοιους με και χωρίς καταλυτικό υλικό, έπρεπε σε όλες τις συγκεντρώσεις που μας ενδιέφεραν να παίρναμε από τον ίδιο μετρήσεις με και χωρίς κατάλυση. Για τις μετρήσεις χωρίς κατάλυση, λοιπόν, καθαρίζαμε τη κυψελίδα με  $N_2$  για αρκετή ώρα και στη συνέχεια διοχετεύαμε το  $CH_4$ , αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του ανά τακτά χρονικά διαστήματα και μειώνοντας αντίστοιχα τη συγκέντρωση του  $N_2$  ώστε η συνολική ροή να παραμένει σταθερή. Αμέσως μετά (για να μη προλάβουν να αλλάξουν οι εξωτερικές συνθήκες) παίρναμε τις μετρήσεις με κατάλυση καθαρίζοντας τη κυψελίδα με  $N_2O_2$  για αρκετή ώρα, διοχετεύοντας  $CH_4$  και αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Αντίστοιχα μειώναμε τη συγκέντρωση του  $N_2$ , ώστε η συνολική ροή να παραμένει σταθερή. Η συγκέντρωση του  $O_2$  διατηρούνταν σταθερή στο 20% της συνολικής ροής, αφού τόση είναι τιμή του στην ατμόσφαιρα. Αναλυτική περιγραφή για το πώς με τη βοήθεια του προγράμματος ελέγχου ροής των αερίων καθορίζαμε τις συγκεντρώσεις τους δίνεται σε παράρτημα στο τέλος της εργασίας.

Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η μέθοδος με την οποία πήραμε τις μετρήσεις ευαισθησίας, για την περίπτωση της απουσίας κατάλυσης ( $N_2 - N_2CH_4$  σε διάφορες συγκεντρώσεις). Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο πήραμε τις μετρήσεις και στην περίπτωση της κατάλυσης ( $N_2O_2 - N_2O_2CH_4$  σε διάφορες συγκεντρώσεις). Στο σχήμα 4.8α φαίνεται το αρχικό σήμα, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια πολυμέτρου. Στο σχήμα 4.8β συνυπάρχουν η καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων (που μας δείχνει ποιο θα ήταν το σήμα αν είχαμε καθαρή ροή  $N_2$  καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος), μαζί με το αρχικό σήμα που περιέχει και την επίδραση του  $CH_4$ . Τέλος στο σχήμα 4.8γ ανιχνεύεται η ύπαρξη του  $CH_4$  από τη διαφορά των δυο προηγούμενων καμπυλών. Η παρουσία του  $CH_4$  δίνει αρνητικό σήμα, όμως στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται η απόλυτη τιμή του.

**α.**



**β.**



γ.

**Σχήμα 4.8** Μέθοδος εύρεσης της ευαισθησίας αισθητήρα στο CH<sub>4</sub>

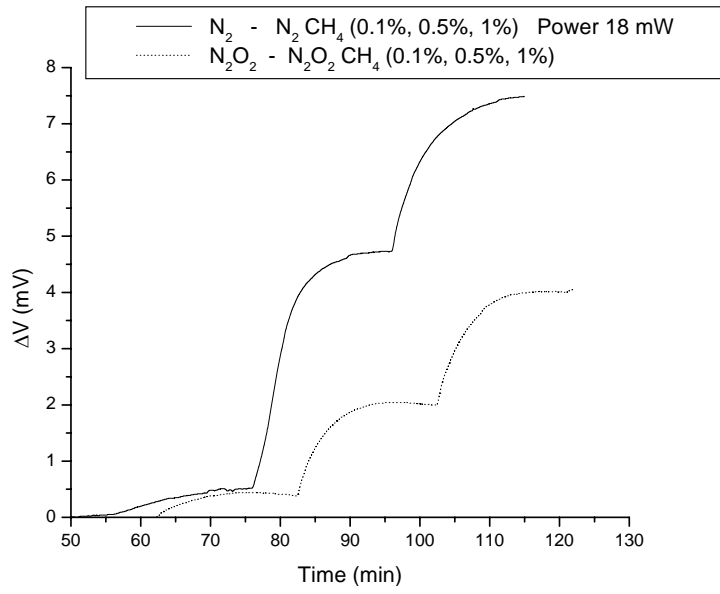
(τροφοδοσία του αισθητήρα διαδοχικά με N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> σε διάφορες συγκεντρώσεις)

- α. το αρχικό σήμα, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια πολυμέτρου
- β. η καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων που δείχνει ποια θα ήταν η απόκριση του αισθητήρα σε καθαρή ροή N<sub>2</sub>, μαζί με το αρχικό σήμα που περιέχει και την επίδραση του CH<sub>4</sub>
- γ. η διαφορά των δυο προηγούμενων καμπυλών που φανερώνει την ύπαρξη του CH<sub>4</sub>

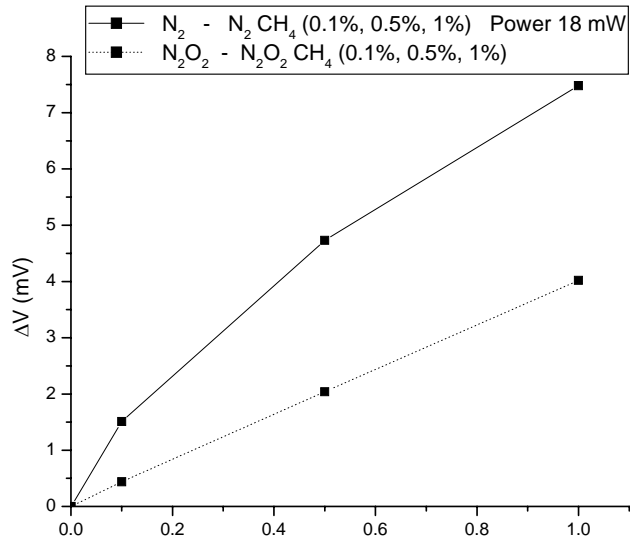
Η σύγκριση των σημάτων με και χωρίς καταλυτική δράση γίνεται στο σχήμα 4.9 . Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις του CH<sub>4</sub> είναι 0,1%, 0,5% και 1%. Στο σχήμα 4.9α παρουσιάζεται ολόκληρη η πορεία του σήματος, στο β. οι μέγιστες τιμές που παρατηρούνται σε κάθε συγκέντρωση ενώ στο γ. η διαφορά των τιμών του β., που δείχνει πόση είναι η ευαισθησία του αισθητήρα στις παραπάνω συγκεντρώσεις CH<sub>4</sub>. Ο αισθητήρας είναι ευαίσθητος σε συγκεντρώσεις > 0,1%. Σε συγκέντρωση 1% η ευαισθησία αντιστοιχεί σε τιμή 3,5 mV. Αυτό το σήμα, αν και πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο στο H<sub>2</sub> (15mV) που βγάλαμε από τους αισθητήρες απλής μόνωσης πορώδους Si, είναι ανιχνεύσιμο. Πρέπει επιπλέον να λάβουμε υπ' όψιν ότι τα πειράματα έγιναν με CH<sub>4</sub> που δεν είναι τόσο δραστικό όσο το H<sub>2</sub>, και χωρίς ειδική επίστρωση καταλυτικού υλικού.

Πριν επιστρώσουμε καταλυτικό υλικό πάνω στην θερμαντική αντίσταση του Pt, εξετάσαμε κατά πόσο επιδράει η μεμβράνη διάχυσης στην ευαισθησία του αισθητήρα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.10 η μεμβράνη μειώνει την ευαισθησία του αισθητήρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Συνεπώς αν χρησιμοποιηθεί κάποια διαφορετική μεμβράνη, ο αισθητήρας θα μπορεί να ανιχνεύει ακόμα μικρότερες ποσότητες CH<sub>4</sub> (< 0,1%). Οι επόμενες σειρές πειραμάτων, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ως καταλυτικό υλικό το V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, έγιναν χωρίς να είναι τοποθετημένη στην κυψελίδα κάποια μεμβράνη διάχυσης.

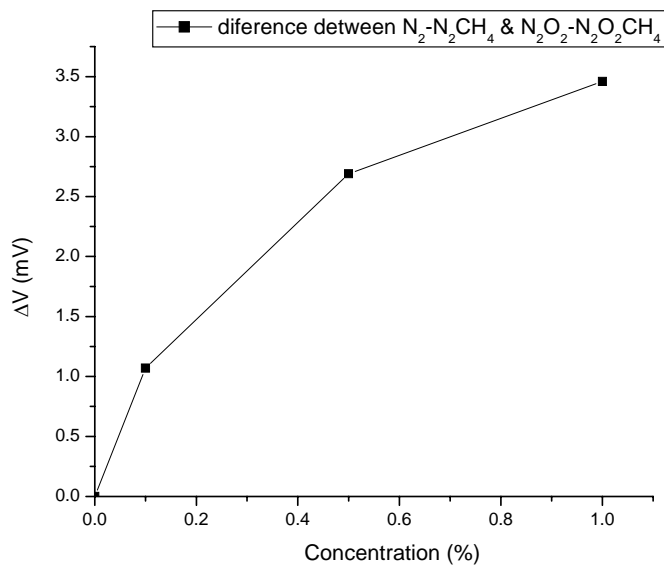
**α.**



**β.**



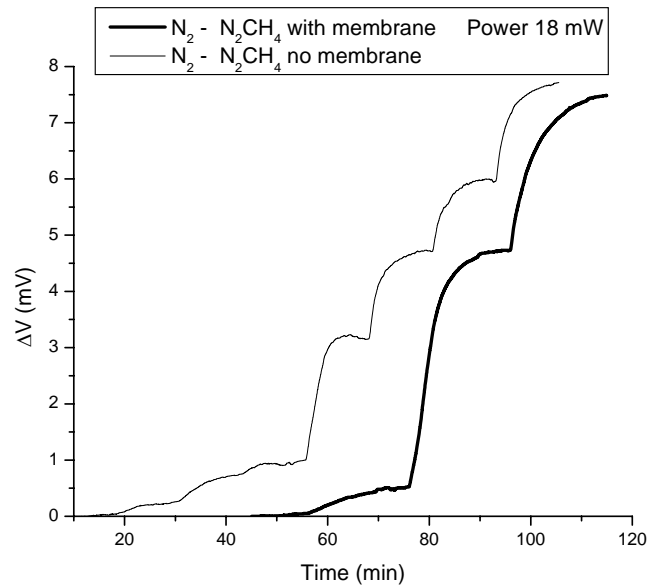
**γ.**



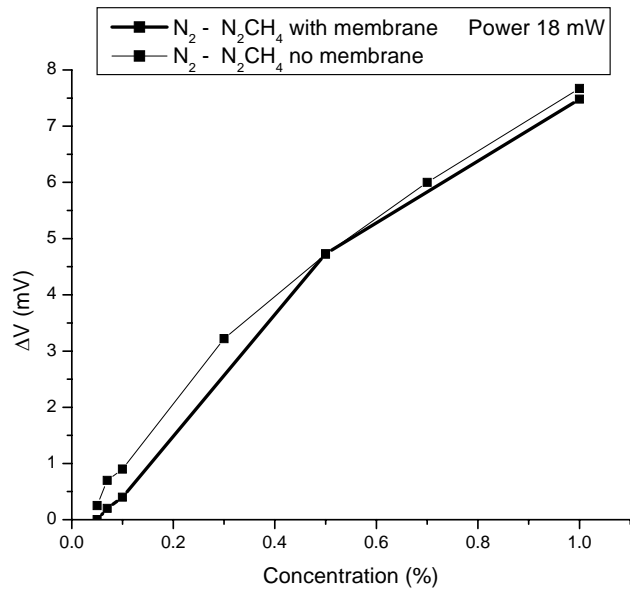
**Σχήμα 4.9** Ευαισθησία αισθητήρα αιωρούμενης μεμβράνης στο  $CH_4$

- α. Χρονική μεταβολή του σήματος με και χωρίς κατάλυση
- β. Μέγιστη τιμή του σήματος σε διάφορες συγκεντρώσεις, με και χωρίς κατάλυση
- γ. Καθαρή καταλυτική δράση σε διάφορες συγκεντρώσεις

α.



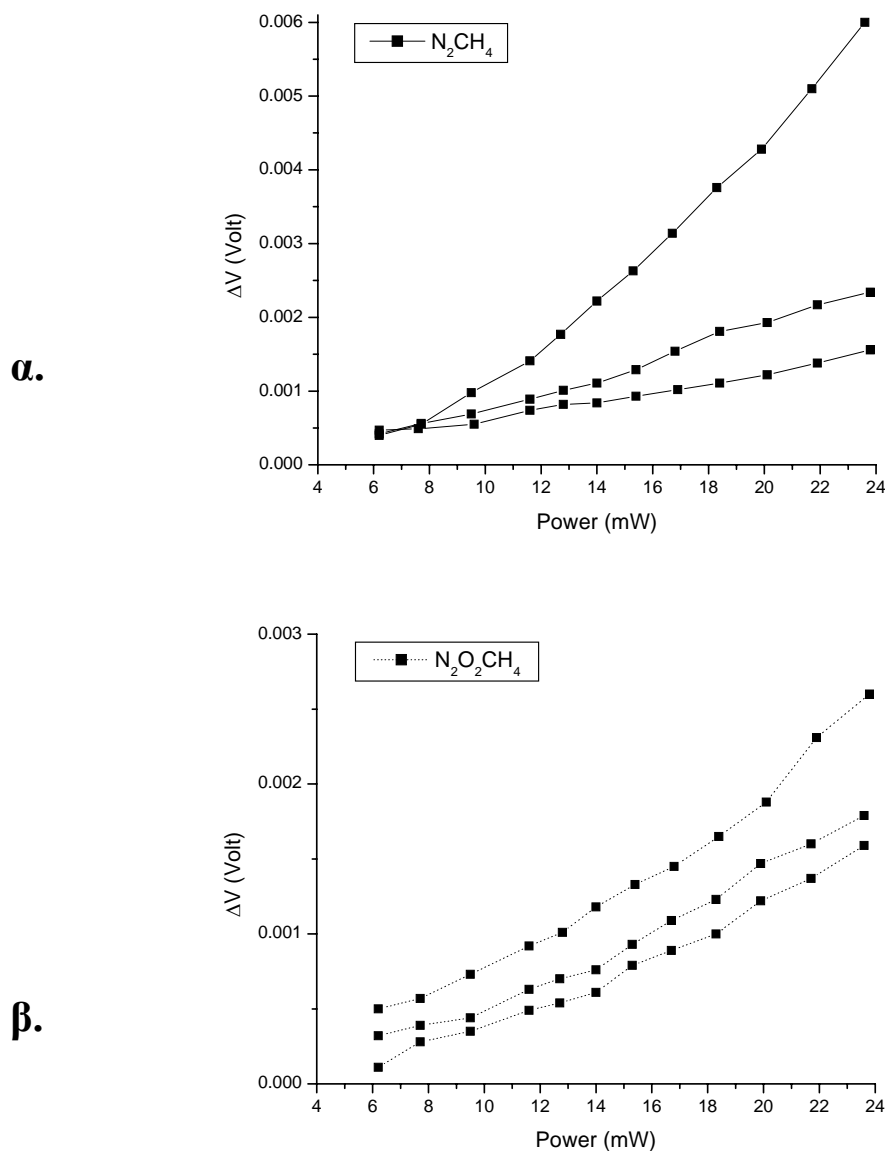
β.



**Σχήμα 4.10** Επίδραση της μεμβράνης διάχυσης στην ευαισθησία του αισθητήρα

- α. Χρονική μεταβολή του σήματος με και χωρίς μεμβράνη
- β. Μέγιστη τιμή του σήματος σε διάφορες συγκεντρώσεις, με και χωρίς μεμβράνη

Ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε αλλάζοντας το αέριο από  $H_2$  σε  $CH_4$  και βάζοντας ως καταλυτικό υλικό  $V_2O_5$ , ήταν ο σταδιακός εγκλωβισμός  $CH_4$  μέσα στη κυψελίδα, κατά τη διάρκεια διαδοχικών πολύωρων πειραμάτων, με αποτέλεσμα να πέφτει δραματικά το μέγεθος του σήματος. Λάβαμε υπ' όψιν αυτό το πρόβλημα και ως εμπειρία έμεινε ο τρόπος και η διάρκεια καθαρισμού της πειραματικής διάταξης (κυψελίδας). Στα πειράματα με  $H_2$  (που είναι πιο ευκίνητο) δεν παρατηρήθηκαν παρόμοια φαινόμενα. Στο σχήμα 4.11 δείχνουμε αυτή τη μείωση του σήματος σε πειράματα  $N_2-N_2 CH_4$  (1%) και  $N_2 O_2 - N_2 O_2 CH_4$  (1%) για διάφορες τιμές ισχύος.



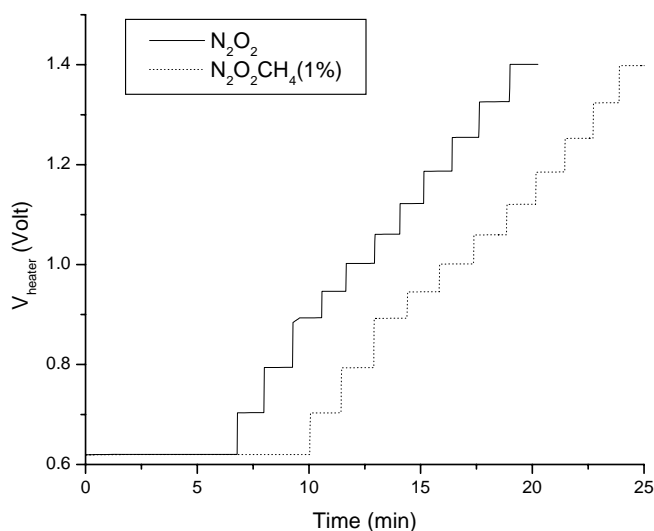
**Σχήμα 4.11** Μείωση του σήματος σε διαδοχικά πειράματα

**α.**  $N_2-N_2 CH_4$  (1%)

**β.**  $N_2 O_2 - N_2 O_2 CH_4$  (1%)

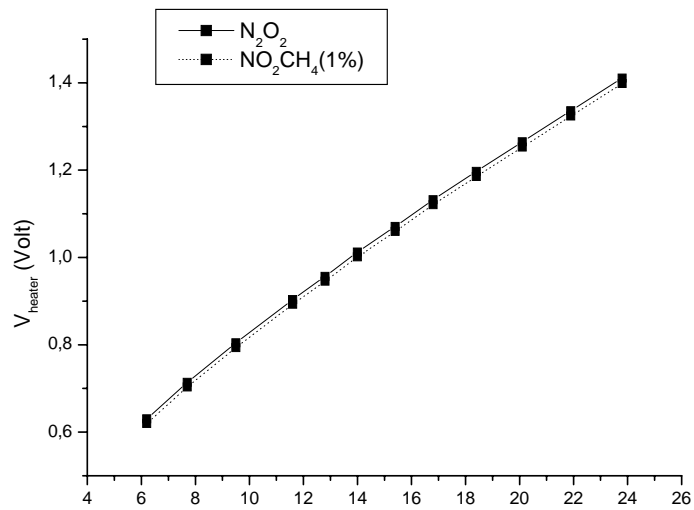
Μετά την επίστρωση καταλυτικού υλικού ( $V_2O_5$ ) πάνω από την αντίσταση Pt, έγινε προσπάθεια ώστε να βρεθεί η ισχύς τροφοδοσίας για την οποία παρατηρείται εντονότερα καταλυτική δράση. Η μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να πάρουμε αυτή τη πληροφορία είναι η εξής. Αρχικά βρίσκουμε ποια θα ήταν η απόκριση αισθητήρα με καταλυτικό υλικό στην ατμόσφαιρα, παίρνοντας για την περιοχή ισχύος που μας ενδιαφέρει μια σειρά μετρήσεων, πρώτα σε  $N_2O_2$  (αέρα) και στη συνέχεια σε  $N_2O_2CH_4$  1% (αέρα με 1%  $CH_4$ ) (σχήμα 4.12α). Στη συνέχεια παίρνουμε για κάθε τιμή ισχύος τη μέση τιμή του σήματος που της αναλογεί ή την τελευταία σταθεροποιημένη τιμή του (σχήμα 4.12β). Υπολογίζοντας τη διαφορά τους βρίσκουμε ποια θα ήταν η απόκριση του αισθητήρα με το καταλυτικό υλικό (σχήμα 4.12γ). Ακολουθώντας τα παραπάνω βήματα, κάνουμε τα ίδια για  $N_2$  και  $N_2CH_4$  (1%) και με αυτόν τον τρόπο βρίσκουμε ποια θα ήταν η απόκριση ενός ίδιου αισθητήρα στον οποίο δεν έχει τοποθετηθεί καταλυτικό υλικό. Συγκρίνοντας τη διαφορά τους (σχήμα 4.13α) μπορούμε να διαπιστώσουμε αν υπάρχει καταλυτική δράση και σε ποια ισχύ παρουσιάζει το μέγιστο (σχήμα 4.13β). Αυτό που τελικά παρατηρήθηκε είναι ένα μέγιστο στην περιοχή 16-18 mW και μια διαρκώς μειούμενη σε ένταση καταλυτική δράση, όσο προχωρούσε η σειρά των πειραμάτων (σχήμα 4.13γ). Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι περίπου  $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{mW}$ , καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασίες  $320 - 360\text{ }^\circ\text{C}$  παρατηρείται μέγιστη καταλυτική δράση. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.13β, το πειραματικό σφάλμα ήταν της τάξης του 0,1 mV.

**α.**

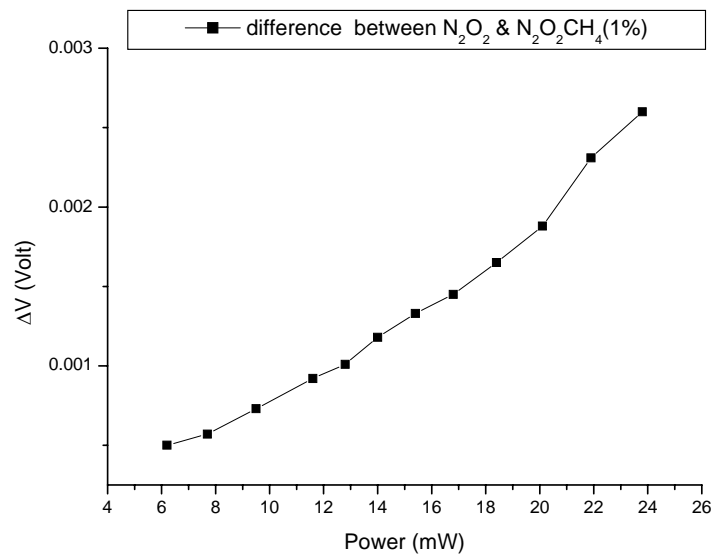




β.



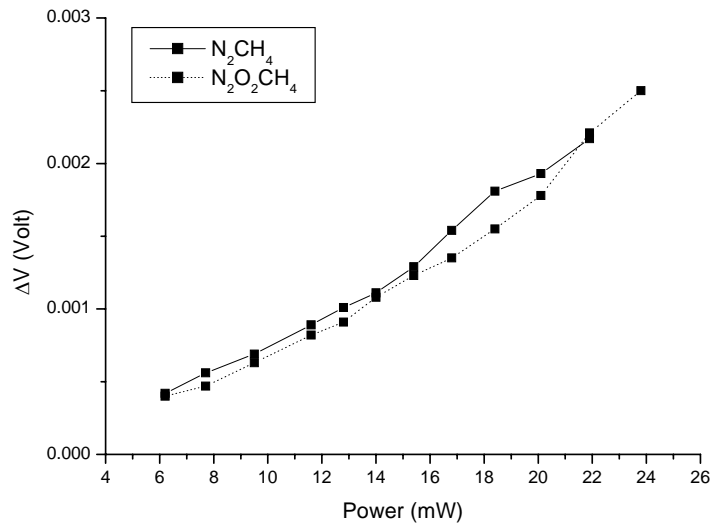
γ.



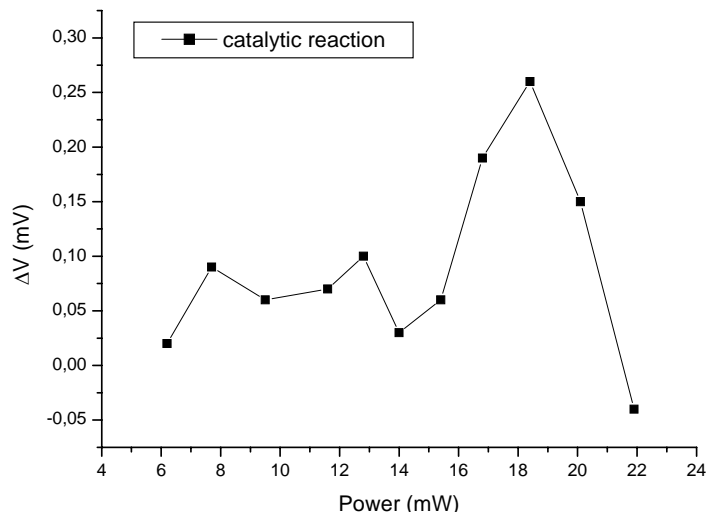
**Σχήμα 4.12** Μέθοδος εύρεσης της απόκρισης του αισθητήρα σε διάφορες τιμές ισχύος

- α. Το αρχικό σήμα όπως προκύπτει αλλάζοντας την ισχύ και κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση του αερίου (που ήταν αρχικά  $\text{N}_2\text{O}_2$  και στη συνέχεια  $\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_4$  1%)
- β. Η τελευταία σταθεροποιημένη τιμή του σήματος για κάθε τιμή ισχύος, σε  $\text{N}_2\text{O}_2$  και  $\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_4$  (1%)
- γ. Η διαφορά των δυο προηγούμενων σημάτων, που δείχνει ποια θα ήταν η απόκριση αισθητήρα με καταλυτικό υλικό στην ατμόσφαιρα

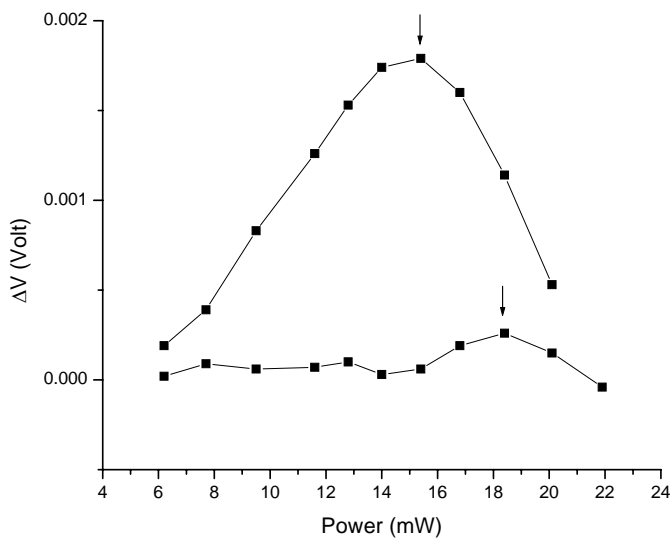
**α.**



**β.**



**γ.**

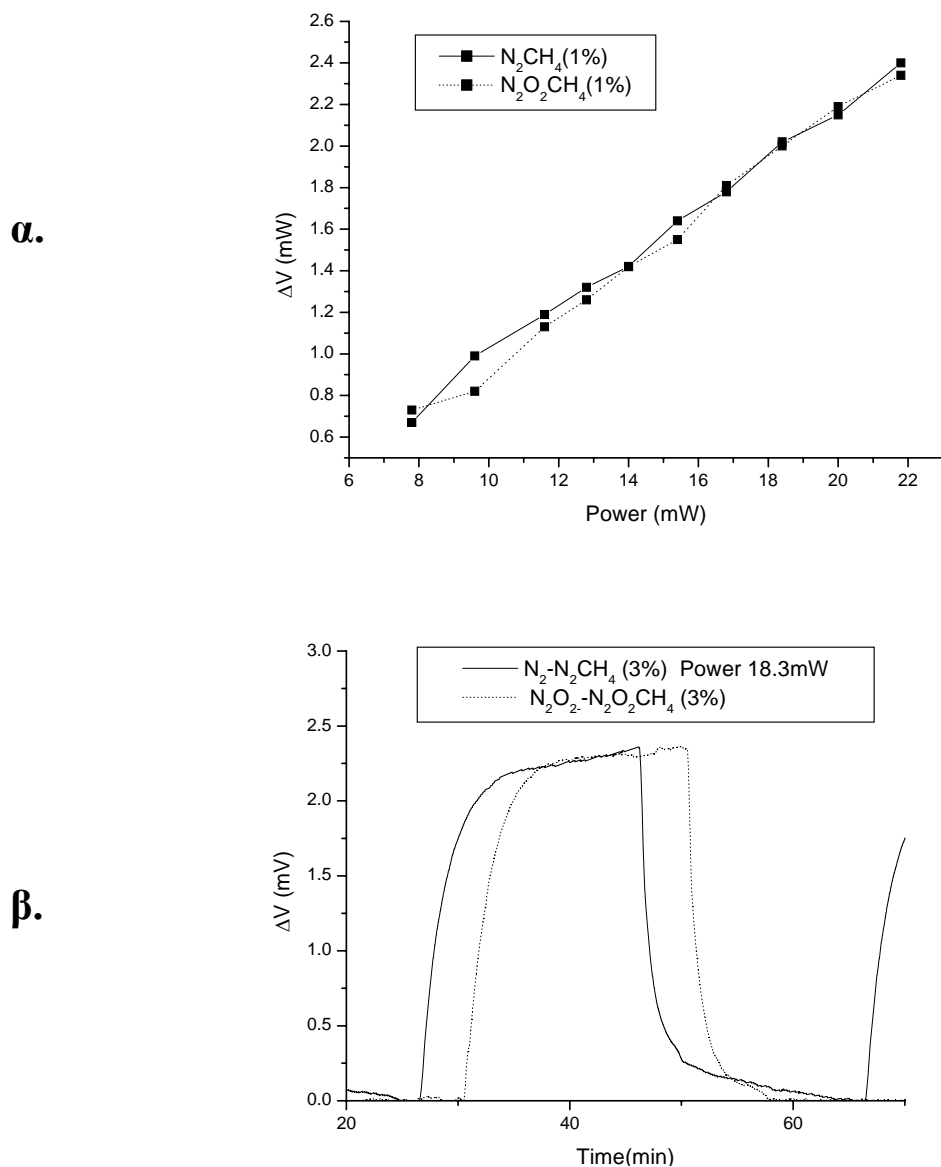


**Σχήμα 4.13 α.** Σύγκριση της απόκρισης αισθητήρα σε μίγμα  $CH_4$  (1%), παρουσία και απουσία  $O_2$ , για διάφορες τιμές ισχύος.

**β.** Διαφορά των δυο προηγούμενων καμπυλών με σκοπό τη διαπίστωση της ύπαρξης καταλυτικής δράσης.

**γ.** Βέλτιστη ισχύς για τα φαινόμενα κατάλυσης σε δυο διαφορετικές σειρές μετρήσεων.

Στο τέλος των πειραμάτων αυτού του τύπου η καταλυτική δράση μηδενίστηκε (σχήμα 4.14), γεγονός που οφείλεται στη γήρανση του καταλυτικού υλικού λόγω αλληλεπίδρασής του με το  $\text{CH}_4$ . Το σήμα της καταλυτικής δράσης καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν αρκετά χαμηλό ( $\sim 2$  mV από το σχήμα 4.13γ), μικρότερο ακόμα και από αυτό που έδινε από μόνη της η αντίσταση Pt, πριν προσθέσουμε το καταλυτικό υλικό. Το  $\text{V}_2\text{O}_5$  λοιπόν δεν μπόρεσε να βοηθήσει στην αντίδραση του  $\text{CH}_4$ .

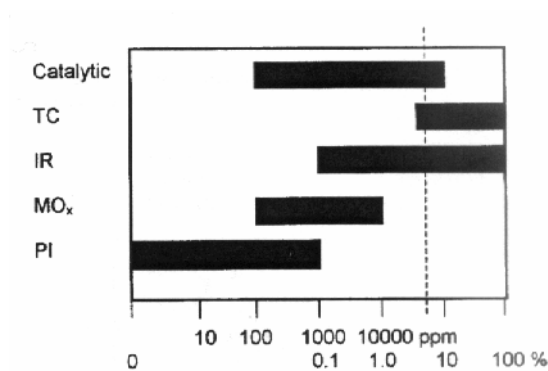


**Σχήμα 4.14** Μηδενισμός της καταλυτικής δράσης λόγω γήρανσης του καταλυτικού υλικού  
**α.** Απόκριση αισθητήρα σε μίγμα  $\text{CH}_4$  (1%), παρουσία και απουσία  $\text{O}_2$ , για διάφορες τιμές ισχύος.  
**β.** Ισοϋψείς παλμοί, ως απόκριση σε μίγμα  $\text{CH}_4$  (3%) παρουσία και απουσία  $\text{O}_2$ , που δείχνουν ίδια ψύξη και ανυπαρξία καταλυτικής δράσης.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι θερμικοί αισθητήρες βασίζονται στο φαινόμενο της κατάλυσης και χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανίχνευση εκρηκτικών αερίων, κυρίως υδρογονανθράκων. Υπάρχουν και



**Σχήμα 5.1** Περιοχές συγκεντρώσεων υδρογονανθράκων που μπορούν να ανιχνευτούν από διάφορα είδη αισθητήρων:

TC=θερμικού τύπου

IR=υπέρυθρων ακτίνων

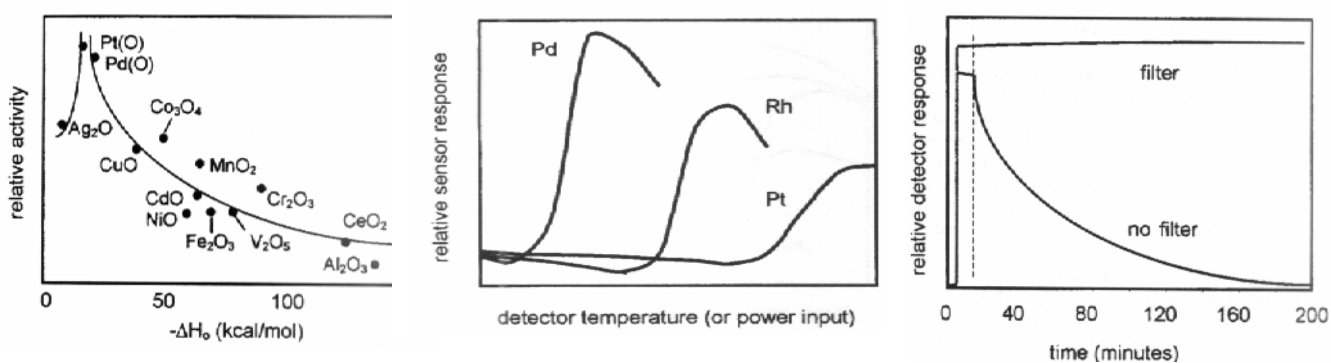
MOx=ημιαγωγού

PI=φωτοϊονισμού [26]

άλλες μέθοδοι ανίχνευσης αυτών των αερίων, οι κυριότερες από τις οποίες φαίνονται στο σχήμα 5.1. Όμως οι θερμικοί αισθητήρες είναι ευαίσθητοι σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από το ελάχιστο όριο έκρηξης των υδρογονανθράκων (LEL), μέχρι μια με δυο τάξεις μεγέθους χαμηλότερα. Δηλαδή αποτελούν μια αξιόπιστη λύση για περιπτώσεις έγκαιρης προειδοποίησης, αφού μπορούν και ανιχνεύουν αρκετά νωρίς τις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων, πριν φτάσουν στο όριο LEL (το όριο LEL παριστάνεται με τη διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 5.1 και

είναι γύρω στο 5% κατ' όγκο). Κάποιες από τις εναλλακτικές μεθόδους ανίχνευσης παρουσιάζουν και ένα επιπλέον μειονέκτημα. Ανιχνεύουν αέρια που δεν καίγονται με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και γι' αυτό υπάρχει περίπτωση να κάνουν λάθος εκτίμηση όσον αφορά τη σοβαρότητα μιας κατάστασης. Για παράδειγμα οι αισθητήρες υπέρυθρων ακτίνων διαθέτουν μια πηγή και ένα ανιχνευτή υπέρυθρων ακτίνων. Από τη μεταβολή στην ένταση της ακτινοβολίας, λόγω απορρόφησης από κάποιο αέριο, είναι δυνατή η ανίχνευσή του. Θα μπορούσαν στις περισσότερες περιπτώσεις να αποτελέσουν μια καλή λύση, αλλά το μέγεθος, οι ανάγκες τους σε ισχύ και το κόστος, τους τοποθετούν σε δεύτερη μοίρα. Στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγονται το ότι χρειάζονται λιγότερη συντήρηση, ρύθμιση και δεν έρχονται σε επαφή με το αέριο. Τελικά, οι θερμικοί αισθητήρες είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται συχνότερα για να βελτιωθεί η ποιότητα της καθημερινής μας ζωής, όσον αφορά την ασφάλεια από εκρηκτικά αέρια.

Ένας θερμικός αισθητήρας θεωρείται καλοσχεδιασμένος όταν είναι ευαίσθητος, έχει γραμμική απόκριση, σταθερότητα, μικρό μέγεθος και λειτουργεί σε χαμηλή ισχύ. Για να γίνει ευαίσθητος θα πρέπει να χρησιμοποιεί το κατάλληλο καταλυτικό υλικό. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.2α, θα πρέπει η ένταση του δεσμού μετάλλου - οξυγόνου να μην έχει πολύ μεγάλη τιμή, ώστε το οξυγόνο να μπορεί μεν σε πρώτη φάση να προσροφηθεί από το μέταλλο, ενώ σε δεύτερη φάση να του επιτρέπεται να αντιδράσει με το προς ανίχνευση αέριο. Οι πιο ενεργοί καταλύτες είναι το Pd και ο Pt. Όμως υπάρχει και μια δεύτερη σημαντική παράμετρος που πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν στην επιλογή του καταλυτικού υλικού: η μικρή κατανάλωση ισχύως. Το καταλυτικό υλικό για να μπορέσει να γίνει ενεργό θα πρέπει πρώτα να υψωθεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Στο σχήμα 5.2β φαίνεται πόση είναι η κατανάλωση ισχύως για τα υλικά που προαναφέραμε. Σε αυτό τον τομέα η χρήση Pt δεν δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Μια τρίτη παράμετρος που επηρεάζει την επιλογή του καταλυτικού υλικού είναι η σταθερότητα του αισθητήρα. Υπάρχουν ουσίες στην ατμόσφαιρα, όπως πτητικές σιλικόνες και θειούχες ενώσεις, που δηλητηριάζουν τον καταλύτη, δηλαδή μειώνουν αισθητά την ικανότητά του να επιταχύνει χημικές αντιδράσεις. Στο σχήμα 5.2γ φαίνεται πόσο ευαίσθητο είναι το Pd σε τέτοια φαινόμενα. Συνεπώς η επιλογή κατάλληλου καταλυτικού υλικού μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο σημαντικής έρευνας, όπως επίσης και η επιλογή του κατάλληλου φίλτρου που θα το προστατεύει. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.2γ τα φίλτρα άνθρακα είναι αρκετά αποτελεσματικά στο να προστατεύουν από τις σιλικόνες. Όμως παρεμποδίζουν άτομα βαρύτερα του μεθανίου στο να πλησιάσουν την καταλυτική επιφάνεια. Για παράδειγμα έχει αναφερθεί [26] ότι ο χρόνος απόκρισης στο πεντάνιο μπορεί να εξαπλασιαστεί λόγω της παρουσίας τέτοιων φίλτρων.



α.

**Σχήμα 5.2 α.** Σχετική καταλυτική δραστηριότητα διαφόρων μετάλλων, κατά την οξείδωση του προπυλενίου. [27]

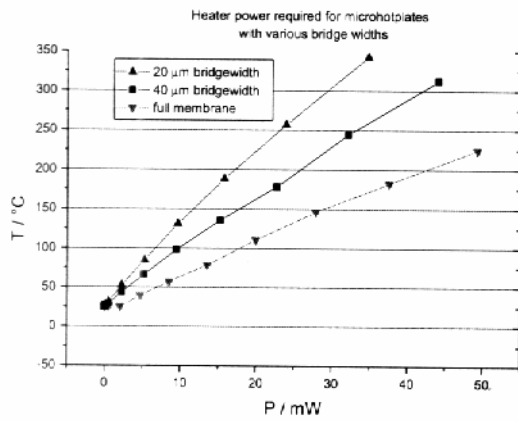
β.

**β.** Απόκριση αισθητήρων, με διαφορετικά μέταλλα ως καταλύτες, ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. [28]

γ.

**γ.** Επίδραση της HMDS (πτητικής σιλικόνης) στην απόκριση Pd σε 2.5% CH<sub>4</sub>, με και χωρίς φίλτρο άνθρακα. [28]

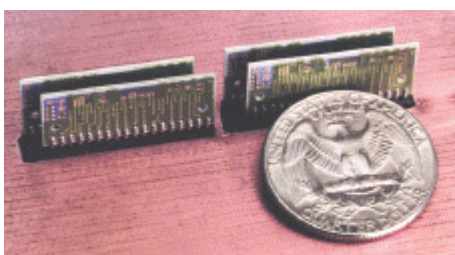
Η εύρεση της ποσότητας του καταλυτικού υλικού που θα βελτιστοποιήσει τη λειτουργία του αισθητήρα, πρέπει να αποτελέσει το επόμενο στάδιο έρευνας. Η απώλεια θερμότητας δια αγωγής προς την ατμόσφαιρα και δια ακτινοβολίας, και συνεπώς η καταλισκόμενη ισχύς,



**Σχήμα 5.3** Ισχύς που χρειάζεται για τη θέρμανση του καταλυτικού υλικού, ανάλογα με το πλάτος των δοκών στήριξης της μεμβράνης [29].

θερμότητας προς τα υπόλοιπα μέρη του αισθητήρα και αυτή μπορεί να μειωθεί αισθητά αν ο αισθητήρας κατασκευαστεί ως αιωρούμενου τύπου και βρεθούν οι βέλτιστες διαστάσεις του. Όπως φαίνεται και από τα σχήματα 2.3 και 5.3, το μήκος και το πλάτος των δοκών στις οποίες στηρίζεται η βάση του αισθητήρα παίζουν σημαντικό ρόλο (χρειάζονται μεγάλα μήκη και μικρά πλάτη). Από την άλλη το μέγεθος του αισθητήρα θέλουμε να παραμείνει όσο το δυνατόν μικρότερο και η ανθεκτικότητά του υψηλή. Θα πρέπει λοιπόν πάλι να βρεθεί μια ενδιάμεση λύση.

Σήμερα υπάρχει η τάση να κατασκευάζονται πολλοί αισθητήρες μαζί, στο ίδιο ολοκληρωμένο κύκλωμα (sensor array), ώστε ρυθμίζοντας τη λειτουργία τους με κατάλληλο τρόπο να είναι ικανοί να ξεχωρίζουν αέρια σε περιβάλλοντα όπου συνυπάρχουν με διάφορες αναλογίες. Ένα σύνολο αισθητήρων που χρησιμοποιούνται για να παρακολουθούν τις αλλαγές που συμβαίνουν σε σύνθετα περιβάλλοντα αερίων έχει καθιερωθεί να αποκαλείται



**Sensor Array**

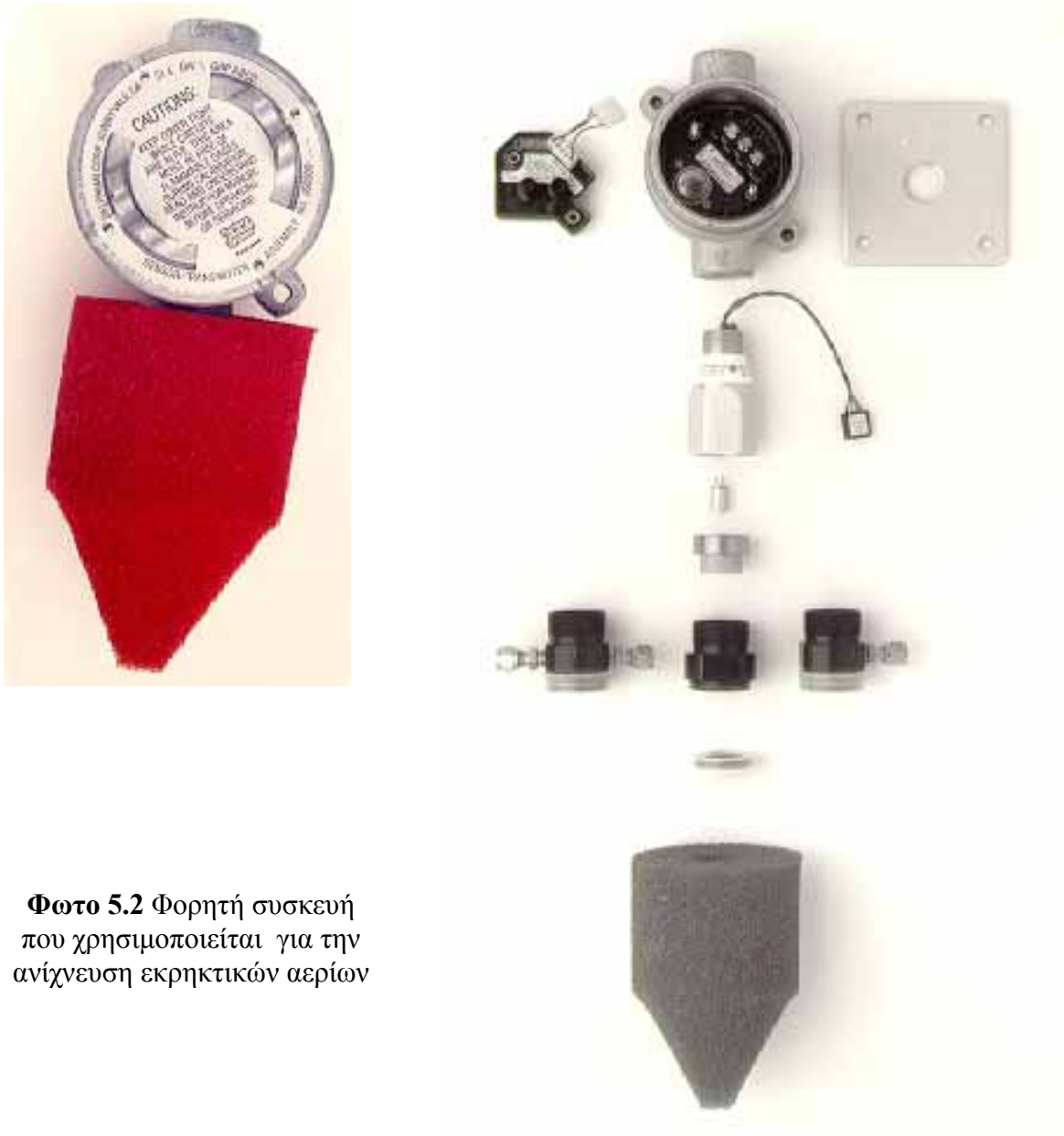
**Φωτο 5.1** Πλακέτες που περιέχουν σειρά αισθητήρων μιας ηλεκτρονικής μύτης [30]

εξαρτάται από την εξωτερική επιφάνεια που θα παρουσιάζει το καταλυτικό υλικό. Από την άλλη, πρέπει να είναι διαθέσιμη επαρκής επιφάνεια ώστε να παρατηρείται εύκολα καταλυτική δράση, δηλαδή ο αισθητήρας να είναι ευαίσθητος. Ακόμα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι οι μικρές επιφάνειες μπορούν εύκολα να υποστούν αλλοιώσεις και αυτό επιδρά στη σταθερότητα του αισθητήρα (πχ λόγω δηλητηρίασης).

Οι μεγαλύτερες, όμως, απώλειες θερμότητας συμβαίνουν λόγω αγωγής

ηλεκτρονική μύτη. Ο σχεδιασμός τους αποτελεί ένα πεδίο έρευνας που έχει πια αποκτήσει μεγάλη δυναμική. Συνήθως πολλοί αισθητήρες αερίων τοποθετούνται σε μια μικρή ηλεκτρονική πλακέτα (φωτογραφία 5.1) μαζί με αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας. Ένας

μικροελεγκτής αντισταθμίζει με τη βοήθεια λογισμικού τις διαφορές στη πίεση και τη θερμοκρασία και συντονίζει τη λειτουργία τους, ώστε δρώντας συμπληρωματικά να είναι ικανοί να ξεχωρίζουν τα διάφορα αέρια. Τέτοιες συσκευές μπορεί να βρουν πολλές χρήσεις στη βιομηχανία (πχ βιομηχανικές εκπομπές ρύπων), στη ιατρική και φαρμακευτική (πχ ανίχνευση ασθενειών από την αναπνοή ενός ανθρώπου, τηλεϊατρική), στην αστροναυτική (πχ ποιότητα αέρα στους διαστημικούς σταθμούς), στην προστασία του περιβάλλοντος (πχ ανίχνευση τοξικών ουσιών), στη βιομηχανία τροφίμων (πχ ταξινόμηση της ποιότητας του σιταριού) και αλλού. Πολύ σημαντικό ρόλο στη σωστή ρύθμιση της λειτουργίας μιας ηλεκτρονικής μύτης παίζουν τα νευρωνικά δίκτυα, που αποτελούν άλλον ένα σημαντικό τομέα έρευνας, αφού ουσιαστικά μαθαίνουν την ηλεκτρονική μύτη να αποφασίζει ποιά είναι η σύνθεση των αερίων. Στη φωτογραφία 5.2 παρουσιάζεται μια φορητή συσκευή που χρησιμεύει στην ανίχνευση εκρηκτικών αερίων.



**Φωτο 5.2** Φορητή συσκευή που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση εκρηκτικών αερίων

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:** **ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ** **ΣΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΟΗΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΠΟΥ** **ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΝ ΣΤΗ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ**

Για τα πειράματα καύσης του CH<sub>4</sub> οι συνολικές ροές των αερίων αποφασίστηκε να είναι 100 ml/min, τιμή επαρκής για την ομαλή διεξαγωγή τους. Αφού σε κάποια από τα πειράματα, πρέπει να συμμετέχει και O<sub>2</sub>, αποτελώντας το 20% της συνολικής ροής (τόση είναι η περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε O<sub>2</sub>), η μέγιστη περιεκτικότητα σε μίγμα CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub> αραιωμένο με N<sub>2</sub>, όπως διατίθεται στο εμπόριο) μπορεί να είναι 100% - 20% = 80% και 80%\*100ml/min=80ml/min. Η φιάλη μίγματος CH<sub>4</sub> που χρησιμοποιήσαμε, περιείχε 5% CH<sub>4</sub>. Συνεπώς η μέγιστη συγκέντρωση σε CH<sub>4</sub> που μπορούσαμε να πετύχουμε είναι 80%\*5%=4%. Γενικότερα, σε όλα τα πειράματα που χρησιμοποιείται κάποιο εκρηκτικό αέριο μαζί με O<sub>2</sub> δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί όλη η συγκέντρωση που αναφέρεται στη φιάλη του αερίου, αλλά ένα ποσοστό 80% (εφόσον ως ποσοστό του O<sub>2</sub> χρησιμοποιηθεί αυτό της ατμόσφαιρας - 20%).

Ως ελεγκτής ροής του μίγματος CH<sub>4</sub> (95%N<sub>2</sub> -5% CH<sub>4</sub>) χρησιμοποιήθηκε ο 03 που είναι κατασκευασμένος για καθαρό CH<sub>4</sub>. Γι' αυτό, όπως έχει αναλυτικά εξηγηθεί και στο κεφάλαιο 4.1, η ροή του μίγματος CH<sub>4</sub> που επιθυμούμε να περάσει από τον ελεγκτή ροής πρέπει να πολλαπλασιαστεί με ένα συντελεστή διόρθωσης. Ο συντελεστής διόρθωσης για το καθαρό CH<sub>4</sub> είναι 0.808, για το N<sub>2</sub> είναι 1 και συνεπώς για το μίγμα CH<sub>4</sub> είναι 95%\*1+5%\*0.808=0,99. Στη θέση του καθαρού CH<sub>4</sub> βάζουμε μίγμα CH<sub>4</sub> οπότε η τιμή της ροής του πρέπει να πολλαπλασιαστεί με 0.808 / 0.99 = 0.816 ή αλλιώς στρογγυλοποιημένα με 80%. Γι' αυτό στο step 10 του σχήματος 1 που θέλουμε να περάσει το 100% της ροής που μπορεί να επιτρέψει ο ελεγκτής ροής 03 (δηλαδή 20ml/min), δεν γράφουμε 100 αλλά 80. Αν γράφαμε 100, θα δίναμε εντολή στον ελεγκτή ροής να επιτρέψει ροή μεγαλύτερη από αυτή για την οποία έχει κατασκευαστεί. Αντίστοιχα και στα υπόλοιπα step τα ποσοστά ροής του μίγματος CH<sub>4</sub> που θέλουμε να περάσουν από τον 03 είναι πολλαπλασιασμένα με 80%. Αν θέλαμε για επαλήθευση να βρούμε πόση είναι η ροή του μίγματος CH<sub>4</sub> αρκεί να διαιρέσουμε το νούμερο που αναγράφεται σε κάποιο κελί με 80 και στη συνέχεια να το πολλαπλασιάσουμε με 20 ml/min. Επιπλέον για να βρούμε τη ροή του καθαρού CH<sub>4</sub> πρέπει να πολλαπλασιάσουμε στο τέλος και με 5%. Γι' αυτό από το step 3 ως το step 10 στη στήλη 03 του σχήματος 1, οι συγκεντρώσεις καθαρού CH<sub>4</sub> που αντιστοιχούν είναι 0,025%-0,05%-0,075%-1%-0,3%-0,5%-0,7%-1%.

Βάζοντας το μίγμα CH<sub>4</sub> στον ελεγκτή ροής 03 (των 20ml/min) και όχι σε κάποιον άλλο μεγαλύτερης μέγιστης επιτρεπόμενης ροής, μπορούμε να επιτύχουμε ροές μίγματος CH<sub>4</sub>



μέχρι και το 20% της συνολικής όλων των αερίων (που είναι 100ml/min). Συνεπώς η συγκέντρωση του καθαρού CH<sub>4</sub> θα μπορεί σε κάποιο πείραμα να φτάσει μέχρι 20%\*5%=1%. Σε πειράματα που η συμμετοχή του CH<sub>4</sub> χρειάζεται να είναι μεγαλύτερη, θα πρέπει να γίνει χρήση ενός ελεγκτή ροής μεγαλύτερης μέγιστης επιτρεπόμενης ροής.

Ως ελεγκτής ροής για το N<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε ο 01, ενώ για το O<sub>2</sub> ο 02. Και οι δυο χαρακτηρίζονται από μέγιστη επιτρεπόμενη ροή 100ml/min. Ο μεν πρώτος είναι κατασκευασμένος για O<sub>2</sub>, ενώ ο δεύτερος για μίγμα 99% N<sub>2</sub> - 1%H<sub>2</sub>. Επειδή οι συντελεστές του N<sub>2</sub>, του O<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub> είναι σχεδόν ίδιοι (1-0,988-1.008) θεωρήθηκε ότι δεν χρειάζεται διόρθωση στις τιμές των ελεγκτών ροής 01 και 02. Γι' αυτό στη στήλη 02 του σχήματος 1, επειδή πάντα χρειαζόμαστε ροή 20ml/min για το O<sub>2</sub>, γράφουμε 20 (ώστε να πάρουμε το 20% από τα 100ml/min του ελεγκτή ροής 02), χωρίς να εισάγουμε κάποιο συντελεστή διόρθωσης. Παρόμοια στη στήλη 01, που η ροή του N<sub>2</sub> πρέπει να πάρει τέτοια τιμή ώστε η συνολική ροή (N<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>+ CH<sub>4</sub>) να είναι 100ml/min, δεν εισάγεται κάποιος συντελεστής διόρθωσης.

STEP	SEC	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
2	3600	1	1	0	0	0	0	0	0	80	20	0	0	0	0	0	0
3	5400	1	1	1	0	0	0	0	0	80	20	2	0	0	0	0	0
4	6900	1	1	1	0	0	0	0	0	79	20	4	0	0	0	0	0
5	8400	1	1	1	0	0	0	0	0	79	20	6	0	0	0	0	0
6	9900	1	1	1	0	0	0	0	0	78	20	8	0	0	0	0	0
7	11400	1	1	1	0	0	0	0	0	74	20	24	0	0	0	0	0
8	12900	1	1	1	0	0	0	0	0	70	20	40	0	0	0	0	0
9	14400	1	1	1	0	0	0	0	0	66	20	56	0	0	0	0	0
10	15900	1	1	1	0	0	0	0	0	60	20	80	0	0	0	0	0
11	17400	1	1	0	0	0	0	0	0	80	20	0	0	0	0	0	0
12	19200	1	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
13	22800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Σχήμα 1.** Το πρόγραμμα ελέγχου ροής των αερίων που συμμετέχουν στη καύση του CH<sub>4</sub>. Οι τιμές της συγκέντρωσης του CH<sub>4</sub> αλλάζουν ανά 25min και είναι 0,025%-0,05%-0,075%-0,1%-0,3%-0,5%-0,7%-1%.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Frank DiMeo Jr, Barry Chen: «Microhotplate based H<sub>2</sub> gas sensors», Proceedings of the 2000 Program Review», δικτυακός τόπος του Energy Efficiency and Renewable Energy Network (EREN) - US Department of Energy:  
www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/2889011.pdf
2. Semancik St.: «Correlation of Chemisorption and Electronic Effects for Metal Oxide Interfaces: Transducing Principles for Temperature Programmed Gas Microsensors». Final Report of U.S.Department of Energy (δημοσιευμένη στο internet)  
www.osti.gov/servlets/purl/791537-LSG4ej/native
3. Δικτυακός τόπος της εταιρείας DET-TRONICS (DETECTOR ELECTRONICS CORPORATION), Minnesota, USA      [www.detrronics.com/pdf/90-1041.pdf](http://www.detrronics.com/pdf/90-1041.pdf)
4. Δικτυακός τόπος της εταιρείας DELPHIAN CORPORATION, New Jersey, USA  
[www.delphian.com/catalytic.htm](http://www.delphian.com/catalytic.htm)
5. Δικτυακός τόπος της εταιρείας GENERAL MONITORS, California, USA  
www.generalmonitors.com/downloads/literature/combust/580.pdf
6. Δικτυακός τόπος του NIST (National Institute of Standards and Technology - USA):  
www.cstl.nist.gov/div836/836.04/SensorsProj/TempProg.html
7. Cavicchi R.E., Suehle J.S., Kreider K.G., Gaitan M. and Chaparala P.: «Fast Temperature Programmed Sensing for Micro-Hotplate Gas Sensors», IEEE Electron Device Letters, 1995,16, 286-288.
8. W. Gopel, T. A. Jones, M. Kleitz, T. Seiyama: «Sensors - A Comprehensive Survey Vol. 2 / Chemical and Biochemical Sensors - Part 1» - VCH, 1991, p. 532-561.
9. Δικτυακός τόπος του NIST (National Institute of Standards and Technology - USA):  
www.cstl.nist.gov/div836/836.04/SensorsProj/sensorplatform.html
10. J. Suehle, R. Cavicchi, M.Gaitan and S. Semancik: IEEE Electron Device Lett., 1993 14(3): p. 118-120
11. Karsten Henkel: «Micro-hotplate-sensors», παρουσίαση τοποθετημένη σε δικτυακό τόπο, 2001:    [www.physik.tu-cottbus.de/physik/ap2/hotplate.pdf](http://www.physik.tu-cottbus.de/physik/ap2/hotplate.pdf)
12. M. Dumitrescu, C. Cobianu, D. Lungu, D. Dascalu, A. Pascu, S. Kolev, Albert van den Berg: «Thermal simulation of surface micromachined polysilicon hot plates of low power consumption», Sensors and Actuators A, 1999, 76, 51-56.
13. Sean Michael Wetterer: «Helium atom reflectivity study of physisorption and chemisorption on single crystal metal surfaces» Dissertation of Princeton University, [www.princeton.edu/~gscoles/theses/sean/chapter3.html](http://www.princeton.edu/~gscoles/theses/sean/chapter3.html), November 1998.
14. Jefferson Lab EH&S Manual - Rev. 5.1, 19 April 2002,  
[www.jlab.org/ehs/manual/EHSbook-375.html](http://www.jlab.org/ehs/manual/EHSbook-375.html)

15. J.W. Gardner: «Μικροαισθητήρες – Αρχές και εφαρμογές» - J. Wiley, 1994.
16. Gall M.: «The Si planar pellistor: a low power pellistor sensor in Si thin-film technology.» *Sensors and Actuators B*, 1991, 4, 533-538.
17. Nassiopoulou, A. G. and Kaltsas, G. (2000), «Porous silicon as an effective material for thermal isolation on bulk crystalline silicon», *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 182, pp. 307-311.
18. Kaltsas, G. and Nassiopoulou, A. G. (1999), «Novel C-MOS compatible monolithic gas flow sensor with porous silicon thermal isolation» *Sens. Actuators A* 76, pp. 133-138.
19. Lysenko V., Perichon S., Remaki B., Barbier D. : «Thermal isolation in Microsystems with porous silicon», *Sensors and Actuators A*, 99, 13-24, 2002
20. Lysenko V., Perichon S., Remaki B., Champagnon B., Barbier D. : *J. Appl. Phys.* 86, 6841, 1999.
21. Benedetto G., Boarino L., Spagnolo R. : *Appl. Phys. A*, 64, p. 155, 1997.
22. Gesele G., Linsmeier J., Drach V., Fricke J., Arens-Fischer R. : *J. Phys. D* 30, 2911, 1997.
23. Kaltsas, G. and Nassiopoulou, G. A. (1998), «Frontside bulk silicon micromachining using porous-silicon technology», *Sens. Actuators*, Vol. A65, pp.175-179.
24. Tsamis C., Tserepi A., Nassiopoulou A. : «Fabrication of suspended porous silicon micro-hotplates for thermal sensor applications», *Physica Status Solidi (a)*, May (2003).
25. Tsamis C., Nassiopoulou A., Tserepi A. : «Thermal properties of suspended porous silicon micro-hotplates for sensor applications» To appear in *Sensors and Actuators B*.
26. Miller B. J.: «Catalytic sensors for monitoring explosive atmospheres», *IEEE Sensors Journal*, Vol 1, No 1, June 2001.
27. Morooka Y., Ozaki A.: *J. Catal.* Vol 7, p. 23, 1967.
28. Miller B. J.: *Pittsburg-Cleveland Catalysis Society*, Dec. 1999.
29. Solzbacher F., Imawan C., Steffes H., Obermeier E. : «A very low power SiC/HfB<sub>2</sub> – based microhotplate with integrated idc for metal oxide gassensors», *Tranducers '99 – 10<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, Sendai, Japan, June 7-10, Digest of technical papers, 1999, p.p. 1032-1035. Επίσης δημοσιευμένο στο internet στη διεύθυνση: [www-mat.ee.tu-berlin.de/papers/public99/pdf99/fs1.pdf](http://www-mat.ee.tu-berlin.de/papers/public99/pdf99/fs1.pdf)
30. Δικτυακός τόπος του Center for Space Microelectronics Technology : [mishkin.jpl.nasa.gov/enose.html](http://mishkin.jpl.nasa.gov/enose.html)

