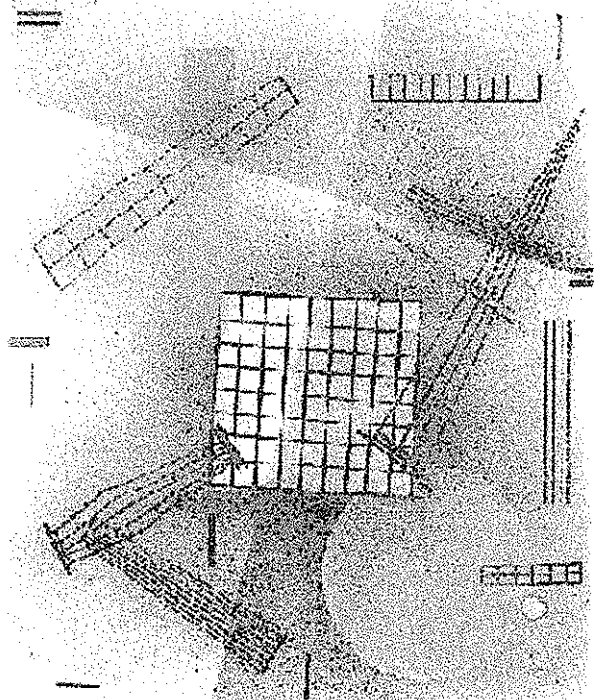




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΟΞΦΡΗΣΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΒΛΑΧΟΣ Σ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ



ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 1996

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΒΛΑΧΟΣ Σ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

ΘΕΜΑ:

**ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ Η
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΟΣΦΡΗΣΗΣ**

**Ε.Μ.Π.
ΙΟΥΝΙΟΣ 1996**

*Στην Αμόντα και
την Εδα*

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1:	Εισαγωγή	1
1.1	Η ανάγκη για αισθητήρες αερίων	2
1.2	Ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων σαν αισθητήρες αερίων	3
1.3	Προς την κατασκευή τεχνητής μύτης	10
1.4	Μελλοντικοί στόχοι	17
	Αναφορές	18
<hr/>		
Κεφάλαιο 2:	Κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή οξειδίων μετάλλων	21
2.1	Οι επιφάνειες των οξειδίων μετάλλων	22
2.2	Θεωρητική μέθοδος ισχυρού δεσμού	45
2.3	Θεωρητική μέθοδος σκέδασης	51
2.4	Μελλοντικοί στόχοι	58
	Αναφορές	58
<hr/>		
Κεφάλαιο 3:	Θεωρία χημικής απορρόφησης	61
3.1	Ατομική θεωρία χημικοαπορρόφησης	62
3.2	Ηλεκτρονική θεωρία χημικοαπορρόφησης	73
3.3	Μακροσκοπική θεωρία χημικοαπορρόφησης	93
3.4	Μοντελοποίηση χημικοαπορρόφησης με τεχνικές Monte Carlo	105
3.5	Μελλοντικοί στόχοι	128
	Αναφορές	129
<hr/>		

Κεφάλαιο 4:	<i>Επίδραση υγρασίας και αστάθειες αισθητήρων</i>	131
4.1	Η επίδραση της υγρασίας	132
4.2	Μεταβατικά φαινόμενα παρουσία υγρασίας	137
4.3	Κλασματικές επιφάνειες	142
4.4	Μελλοντικοί στόχοι	158
	Αναφορές	158
<hr/>		
Κεφάλαιο 5:	<i>Κατασκευαστικές τεχνικές</i>	161
5.1	Η επίδραση του λόγου Μ:Ο στα χαρακτηριστικά αίσθησης	162
5.2	Εναπόθεση προσμίξεων	165
5.3	Εναπόθεση φίλτρων	176
5.4	Μελλοντικοί στόχοι	178
	Αναφορές	178
<hr/>		
Κεφάλαιο 6:	<i>Αισθητήρες ημιαγώγιμων διατάξεων</i>	179
6.1	Αισθητήρες βασισμένοι στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο	180
6.2	Αισθητήρες ελεγχόμενοι από τάση	188
6.3	Χαρακτηριστικά AC αισθητήρων ελεγχόμενων από τάση	197
6.4	Αισθητήρες Seebeck ελεγχόμενοι από τάση	199
6.5	Μελλοντικοί στόχοι	201
	Αναφορές	202
<hr/>		
Κεφάλαιο 7:	<i>Συστήματα αναγνώρισης αερίων</i>	203
7.1	Παραμετρικές τεχνικές	204

7.2	Μη παραμετρικές τεχνικές	211
7.3	Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα	213
7.4	Μελλοντικοί στόχοι	223
	Αναφορές	223
<hr/>		
Κεφάλαιο 8:	<i>Προσαρμοστικές τεχνικές αναγνώρισης αερίων</i>	225
8.1	Αρχιτεκτονική του δικτύου ART	226
8.2	Μελλοντικοί στόχοι: ART 2-Αναγνώριση και μοντελοποίηση	242
	Αναφορές	247
<hr/>		
Κεφάλαιο 9:	<i>Ασαφής λογική και αναγνώριση αερίων</i>	249
9.1	Βασικά στοιχεία ασαφούς λογικής	250
9.2	Ασαφή νευρωνικά δίκτυα	265
9.3	Ασαφή νευρωνικά δίκτυα και αναγνώριση αερίων	269
9.4	Μελλοντικοί στόχοι	274
	Αναφορές	274
<hr/>		
Κεφάλαιο 10:	<i>Σύστημα χαρακτηρισμού και κατασκευή αισθητήρων</i>	275
10.1	Σύστημα μετρήσεων	276
10.2	Κατασκευή αισθητήρων	283
	Αναφορές	291
<hr/>		
	Συμπεράσματα	293

*Αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων
και η χρήση τους σε συστήματα τεχνητής
όσφρησης*

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσης διατριβής είναι η μελέτη των χαρακτηριστικών αισθητήρων αερίων βασισμένων σε οξείδια μετάλλων (λεπτών και παχέων στρωμάτων) και η σχεδίαση συστημάτων αναγνώρισης αερίων με χρήση νευρωνικών δικτύων και ασαφούς λογικής. Η εργασία και τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται σε δέκα κεφάλαια ως εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στις βασικές έννοιες που συναντά κανείς στην περιοχή των αισθητήρων αερίων. Παρουσιάζονται επιχειρήματα για την αναγκαιότητα κατασκευής φθηνών και αξιόπιστων αισθητήρων και γίνεται μια πρώτη γνωριμία με τις έννοιες της χημικής απορρόφησης και της τεχνητής όσφρησης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές κρυσταλλικές και επιφανειακές ιδιότητες των οξειδίων μετάλλων και αναπτύσσονται μαθηματικές τεχνικές για την περιγραφή τους. Η γνώση της επιφανειακής δομής και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων αυτών των υλικών είναι απαραίτητη για την κατανόηση των μηχανισμών αίσθησης. Σαν εφαρμογή της θεωρίας προτείνεται ένα απλουστευμένο μοντέλο περιγραφής των ηλεκτρονικών καταστάσεων του διοξειδίου του κασσιτέρου, ενός από τα πιο σημαντικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα σαν αισθητήρας αερίων.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θεωρία της χημικής απορρόφησης. Αρχικά προτείνεται ένα ατομικό μοντέλο περιγραφής της αλληλεπίδρασης των αερίων

*Metal oxide gas sensors and their use in
artificial olfaction systems*

Abstract

The subject of the present thesis is the study of the sensing characteristics of metal oxides, when used as gas sensors, and the design of pattern recognition systems for gas identification, using neural networks and fuzzy logic. The resulting work is presented in ten chapters as it follows:

A quick overview of terms used in the field of gas sensing is presented in the first chapter. The need of practical gas sensors is emphasized and the basic principles of chemical adsorption and artificial nose are explained.

In the second chapter, the metal oxide's surface and bulk crystal properties and geometry are presented, in addition with mathematical techniques used for the calculation of surface and bulk electronic states. A simplified model is derived for the calculation of energy bands in tin oxide, one of the more important crystals used for gas sensing applications.

The atomic, electronic and macroscopic theory of chemical adsorption of gases on solid surfaces is presented in the third chapter. Moreover, a method for modelling

μορίων με τις πολικές επιφάνειες των οξειδίων μετάλλων που βασίζεται στη μη ορθογωνιότητα των κυματοσυναρτήσεων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αποτελέσματα που προκύπτουν από την προσπάθεια δημιουργίας μιας ηλεκτρονικής θεωρίας χημικοαπορρόφησης για την ερμηνεία της μεταβολής των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των οξειδίων μετάλλων σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής τους με αέρια μόρια. Τέλος, αναπτύσσεται μια μακροσκοπική θεωρία χημικοαπορρόφησης, η οποία περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξομοίωσης αυτών με τεχνικές Monte Carlo.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη διερεύνηση μεταβατικών και συnergetικών φαινομένων (κυρίως λόγω της παρουσίας υγρασίας) και προτείνεται ένα μοντέλο περιγραφής των χημικών αλληλεπιδράσεων με τη βοήθεια κλασματικών γεωμετρικών σχημάτων (fractals). Το μοντέλο αυτό δίνει επιτυχή αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται για την περιγραφή της επιφάνειας λεπτών στρωμάτων και ερμηνεύει παρατηρούμενες αστάθειες των αισθητήρων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τρεις τεχνικές που διερευνήθηκαν για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών αίσθησης των οξειδίων μετάλλων. Οι τεχνικές αυτές είναι ο έλεγχος της στοιχειομετρίας (κυρίως του λόγου M:O), η εναπόθεση καταλυτών στην επιφάνεια και η χρήση λεπτών στρωμάτων που δρουν σαν φίλτρα σε κάποια αέρια των οποίων η επίδραση είναι ανάγκη να εξαλειφθεί (όπως η αιθανόλη).

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ημιαγωγικές διατάξεις που επινοήθηκαν και κατασκευάστηκαν για την ενίσχυση και βελτίωση των χαρακτηριστικών αίσθησης. Οι διατάξεις αυτές βασίζονται κυρίως στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο και στη

and simulation of chemical interaction between gas molecules and solid surfaces using Monte Carlo techniques is described. The results obtained in the case of tin oxide gas sensors in the presence of carbon monoxide and water vapour are explained according to the aforementioned model.

Chapter four deals with the explanation of transient and synergetic effects in the presence of water vapour. Moreover, a model is presented for the explanation of abnormal behaviour of tin oxide gas sensors, based on the assumption that the set of active surface sites forms a fractal surface. The dimension of this fractal is used for the successful explanation of instabilities observed in thin and thick film gas sensors.

In chapter five, three fabrication techniques are presented for sensor characteristics improvement, namely the control of metal to oxygen ratio, the deposition of catalyst and the deposition of films acting as filters on sensor surface.

The design of semiconducting devices for sensor characteristics improvement is presented in chapter six. These devices are based either on the thermoelectric effect, or on the electron density modulation in the sensing film.

διαμόρφωση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων του οξειδίου μετάλλου που χρησιμοποιείται σαν αισθητήρας. Οι τεχνικές αυτές δίνουν υποσχόμενα αποτελέσματα τόσο στο επίπεδο εφαρμογής όσο και στη μελέτη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη διαδικασία αίσθησης.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χρήσης απλών νευρωνικών δικτύων που σε συνδυασμό με τους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προβλήματα αναγνώρισης αερίων. Εδώ παρουσιάζονται οι ιδιαιτερότητες που προκύπτουν από τη χρήση τέτοιων αισθητήρων και καταγράφονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης αυτών των συστημάτων.

Στο όγδοο κεφάλαιο περιγράφεται η προσπάθεια που έγινε για την χρησιμοποίηση ενός από τα πιο εξελιγμένα νευρωνικά δίκτυα, του ART, για αναγνώριση αερίων. Τα αποτελέσματα εδώ είναι ιδιαίτερα υποσχόμενα, αφού φαίνεται πως η χρήση του ART μπορεί να λύσει βασικά προβλήματα, όπως την αστάθεια των αισθητήρων. Επίσης, γίνονται τα πρώτα βήματα προς τη χρήση του ART-2 για ακόμα πιο αξιόπιστα συστήματα που θα λειτουργούν σε πραγματικό χρόνο.

Στο ένατο κεφάλαιο εφαρμόζονται με ιδιαίτερη επιτυχία οι αρχές των ασαφών συνόλων και της ασαφούς λογικής για τη διάκριση αερίων με αισθητήρες οξειδίων μετάλλων. Γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στα ασαφή νευρωνικά δίκτυα και καταγράφονται τα πλεονεκτήματά τους σε σχέση με τα απλά νευρωνικά δίκτυα για εφαρμογές αίσθησης αερίων.

Τέλος, στο δέκατο κεφάλαιο παρουσιάζεται το μετρητικό σύστημα που κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον αυτόματο χαρακτηρισμό των αισθητήρων.

The classical methods used for gas identification are presented in chapter seven. Moreover, the successful use of a simple back propagation neural network for carbon monoxide detection is demonstrated.

Chapter eight presents the use of one of the most powerful neural networks, namely ART, for gas sensing applications. The results here are very promising, especially in the case of the compensation of sensor degradation. More over, the first steps for the use of ART 2 for real time gas identification are presented.

The basic principles of fuzzy calculus and fuzzy logic are presented in chapter nine. Fuzzy neural networks and their use in gas sensing are emphasized, and their advantages compared to classical neural networks are extracted.

The system for sensor characterization and the techniques used for sensor development are presented in chapter ten.

Παρουσιάζονται επίσης συνοπτικά οι τεχνικές κατασκευής των αισθητήρων που χρησιμοποιήθηκαν.

Ευχαριστίες

Στην περάτωση της παρούσης διατριβής συνέβαλε αποφασιστικά η βοήθεια του επιβλέποντα καθηγητή Ι. Αβαριτσιώτη, των φίλων και συναδέλφων μου Κ. Παπαδόπουλου και Π. Σκαφιδά καθώς και η προσωπική συμπαράσταση της συζύγου μου Αδαμαντίας.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

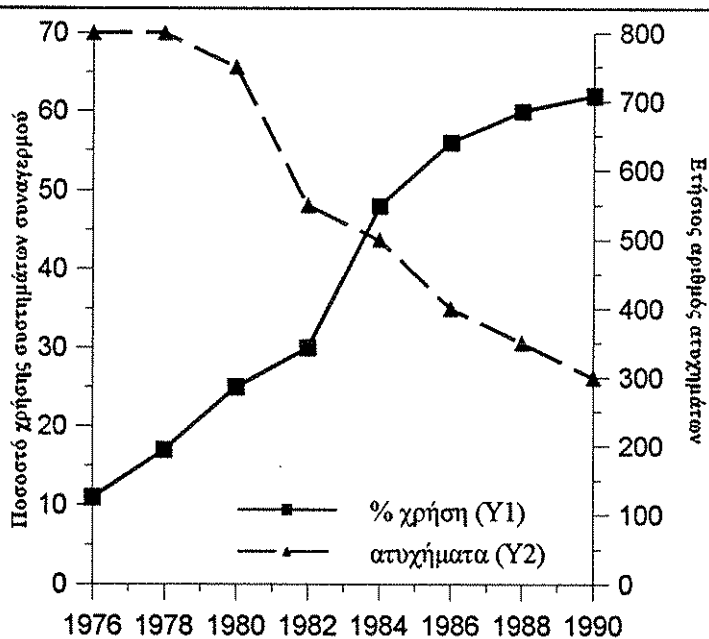
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση των βασικών χρήσεων των αισθητήρων αερίων τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε οικιακό περιβάλλον. Παρουσιάζονται επίσης οι ιδιότητες και τα βασικά πλεονεκτήματα των οξειδίων μετάλλων όταν χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες αερίων. Τέλος, γίνεται μία εισαγωγή στην έννοια της τεχνητής όσφρησης και στις μεθόδους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση τόσο της ποιοτικής όσο και της ποσοτικής σύστασης αερίων μιγμάτων.

1.1 Η ανάγκη για αισθητήρες αερίων

Εφαρμογές των αισθητήρων αερίων

Η σημερινή βιομηχανοποιημένη κοινωνία έχει προσφέρει ένα μεγάλο αριθμό από ευκολίες αλλά ταυτόχρονα έχει δημιουργήσει προβλήματα που συνδέονται με την τεχνολογική εξέλιξη. Έτσι, έχει γίνει σχεδόν αναγκαίο στις μεγάλες πόλεις η συνεχής απεικόνιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στα σπίτια η ανίχνευση τυχόν διαρροών εύφλεκτων αερίων, όπως του φυσικού αερίου (μεθάνιο) ή ακόμα και στα αυτοκίνητα ο έλεγχος της ποσότητας των τοξικών αερίων που αποβάλλουν. Επίσης, η βελτίωση της ποιότητας των βιομηχανικών προϊόντων προϋποθέτει τον έλεγχο των συνθηκών κατασκευής τους, γεγονός που οδηγεί στην χρήση αισθητήρων αερίων τόσο στα εργαστήρια όσο και στις μονάδες παραγωγής. Καθοριστική ήταν επίσης και η χρησιμοποίηση αισθητήρων αερίων σε συστήματα συναγερμού, όπως φαίνεται από την μείωση των ατυχημάτων στους χώρους εργασίας που χρησιμοποιήθηκαν (σχήμα 1).

Στο διπλανό σχήμα φαίνεται η μείωση των ετησίων ατυχημάτων από φιάλες υγραερίου στην Ιαπωνία σε σχέση με το ποσοστό των εγκαταστάσεων που χρησιμοποιούσαν σύστημα συναγερμού βασισμένο σε αισθητήρες αερίων για να ελέγχουν και να προειδοποιούν για διαρροές.



Σχήμα 1

Άλλες εφαρμογές αισθητήρων αερίων

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, οι αισθητήρες αερίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως στην

ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα σε βαρέλια που ωριμάζει το κρασί, στην ανίχνευση κάποιων υδρογοναθράκων σε ψυγεία μεταφοράς τροφίμων για τη διαπίστωση της ακαταλληλότητάς τους, στη βιομηχανία αρωμάτων αντικαθιστώντας την ανθρώπινη μύτη, σε συστήματα ειδοποίησης, κάνοντας έτσι περισσότερο από ποτέ έντονη την ανάγκη για αξιόπιστους και φτηνούς αισθητήρες. Σε βιομηχανικό και εργαστηριακό περιβάλλον όμως, η χρήση φασματογράφων και χρωματογραφικών μεθόδων μπορεί με μεγάλη ακρίβεια να προσδιορίσει τα συστατικά ενός αερίου μίγματος. Τα προβλήματα προκύπτουν όταν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε φτηνούς μεταφέρσιμους και αξιόπιστους αισθητήρες.

*Χαρακτηριστικά
αισθητήρων αερίων*

Ανάμεσα σε άλλα, τα κύρια χαρακτηριστικά ενός ιδανικού αισθητήρα αερίων για μικρής κλίμακας εφαρμογές πρέπει να είναι:

- επιλεκτικότητα
- ταχύτητα και υψηλή ευαισθησία
- μεγάλη διάρκεια ζωής
- ανοχή σε παρουσία δηλητηριωδών ατμών, δηλαδή ατμοί από κάποιο υλικό που μπορούν να δημιουργήσουν ένα αδιαπέραστο στρώμα πάνω από την επιφάνεια του αισθητήρα
- απλή λειτουργία
- μικρό μέγεθος
- αποφυγή ψευδών συναγερμών και τέλος
- χαμηλό κόστος

*Αισθητήρες οξειδίων
μετάλλων*

Τα περισσότερα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά τα συναντά κανείς στα οξειδία μετάλλων των οποίων η χρήση τα τελευταία χρόνια έχει βρεθεί αποτελεσματική σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Το χαμηλό κόστος αυτών των αισθητήρων επιτρέπει επίσης τη χρήση τους σε μήτρες αισθητήρων που με την ανάλογη επεξεργασία θέτουν τις βάσεις για την κατασκευή τεχνητής μύτης.

1.2 Ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων σαν αισθητήρες αερίων

Εισαγωγή

Αισθητήρες αερίων βασισμένοι σε ημιαγώγιμα οξειδία μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση εύφλεκτων και τοξικών αερίων στην ατμόσφαιρα. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή ευαισθησία, το σχετικά απλό ηλεκτρονικό κύκλωμα που τα συνοδεύει και το χαμηλό κόστος παραγωγής

τους. Λεπτά στρώματα αυτών των υλικών πάνω σε υπόβαθρο πυριτίου με ολοκληρωμένο θερμαντικό στοιχείο χαμηλής κατανάλωσης, ικανοποιούν τις προδιαγραφές της μαζικής παραγωγής¹. Το εύρος των εφαρμογών τους περιορίζεται μόνο από την επιλεκτικότητα και τη σταθερότητά τους, μειονεκτήματα που οφείλονται κυρίως στη φύση των υλικών αυτών παρά σε ελλιπή τεχνολογικά μέσα. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που θα μπορούσε ίσως να θεωρηθεί σαν μειονέκτημα αυτών των υλικών, είναι το γεγονός ότι καθίστανται ενεργά μόνο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει πως πρέπει να έχουμε μια συνεχή κατανάλωση ισχύος που θα τροφοδοτεί κάποιο θερμαντικό στοιχείο. Όσο βέβαια μικραίνει το μέγεθος του αισθητήρα, τόσο αυτή η απαιτούμενη ισχύς ελαττώνεται.

Μηχανισμός αίσθησης

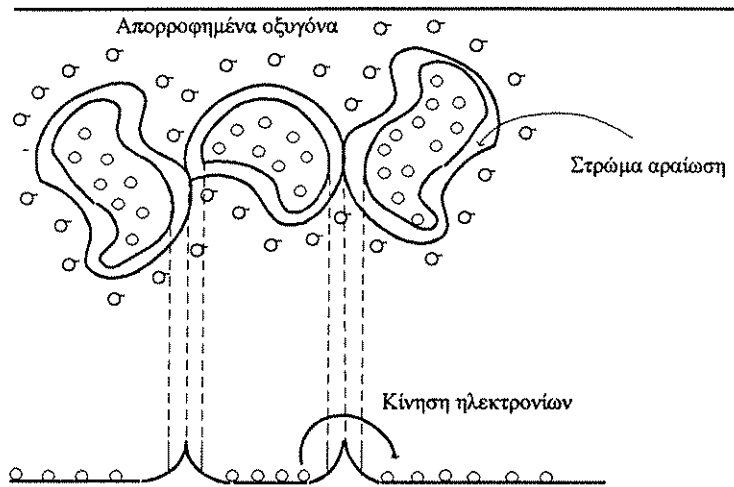
Ο βασικός μηχανισμός αίσθησης στα οξειδία μετάλλων οφείλεται στο κρυσταλλικό οξυγόνο, και ιδιαίτερα στα άτομα που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια. Ένα απλουστευμένο μοντέλο θα πρότεινε ότι το ενεργό αέριο (το αέριο δηλαδή που θέλουμε να ανιχνεύσουμε προκαλεί οξείδωση ή αναγωγή στην επιφάνεια του αισθητήρα, η οποία συνοδεύεται με μία ανταλλαγή φορτίου που γίνεται ανιχνεύσιμη μέσω της αγωγιμότητας. Το μοντέλο αυτό δικαιολογεί προφανώς τόσο την ευρεία χρήση αυτών των αισθητήρων όσο και την φτωχή επιλεξιμότητά τους. Η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των οξειδίων μετάλλων έχει να κάνει κυρίως με τον προσδιορισμό της ποσότητας και του τύπου των οξυγόνων που βρίσκονται στην επιφάνεια αυτών των υλικών.

Κοκκώδης μορφή και μεταβολή της αγωγιμότητας

Οι μεγάλες όμως μεταβολές στην αγωγιμότητα αυτών των υλικών λόγω της παρουσίας κάποιου αερίου είναι αδύνατο να ερμηνευθούν με βάση το απλουστευμένο μοντέλο που αναφέραμε. Στην περίπτωση του οξειδίου του κασσιτέρου, είναι σύνηθες να παρατηρούμε μεταβολή της αντίστασης κατά δύο τάξεις μεγέθους όταν το εκθέσουμε σε λίγα ppm αιθανόλης. Στην πραγματικότητα το μοντέλο εξακολουθεί να ισχύει, αλλά εκείνο που πρέπει να συμπεριλάβουμε στην υπόθεσή μας είναι ότι η μεταφορά φορτίου προκαλεί μεταβολή στο έργο εξόδου του ημιαγωγού. Έτσι, κοντά στην επιφάνεια, ο αισθητήρας θα παρουσιάζει αραιώση ή πύκνωση φορέων ανάλογα με το αν το αέριο που αντιδρά δεσμεύει ή δίνει φορείς στον κρύσταλλο. Αν το υλικό είναι πορώδες (αποτελείται δηλαδή από ένα μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών), η αγωγιμότητα θα ελέγχεται αποκλειστικά από τα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών, όπου λόγω της στενότητάς τους η επαγόμενη πύκνωση ή αραιώση μπορεί να επιτρέπει ή να απαγορεύει αντίστοιχα τη ροή του ρεύματος φορέων. Στο παράδειγμα που προαναφέραμε, αρχικά η επιφάνεια του οξειδίου

του κασσιτέρου είναι γεμάτη με χημικά απορροφημένα οξυγόνα που δεσμεύουν ηλεκτρόνια. Οι περιοχές αραίωσης που δημιουργούνται στα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών, δημιουργούν ένα φράγμα δυναμικού για τη διέλευση των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα το υλικό να παρουσιάζει υψηλή αντίσταση. Η αιθανόλη με τη σειρά της διώχνει τα απορροφημένα οξυγόνα, το φράγμα δυναμικού καταργείται και η αντίσταση μειώνεται δραστικά. Επειδή η εξάρτηση του φράγματος δυναμικού γενικά ακολουθεί ένα εκθετικό νόμο σε σχέση με τους αποδέκτες, μπορεί να εξηγηθεί η παρατηρούμενη μεγάλη μεταβολή της αγωγιμότητας. Στο σχήμα 2 φαίνεται πως τα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών ελέγχουν την αντίσταση ενός πορώδους υλικού.

Σε ένα πορώδες υλικό, η αγωγιμότητα περιορίζεται από τα στενά τμήματα επαφής των διαφόρων κρυσταλλιτών που αποτελείται. Έτσι, η παρουσία οξυγόνου δημιουργεί περιοχές αραίωσης φορέων οι οποίες είναι καθοριστικές στα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών.



Σχήμα 2

Φυσική και χημική απορρόφηση στην επιφάνεια κρυστάλλων

Πως όμως γίνεται η απορρόφηση των μορίων των αερίων στην επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων; Στο ερώτημα αυτό μπορούμε να απαντήσουμε ποιοτικά αν λάβουμε υπ' όψιν μας τον ιοντικό χαρακτήρα των οξειδίων. Πράγματι, η μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα του κρυσταλλικού οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα να δεσμεύει τα ηλεκτρόνια σθένους του μετάλλου κάνοντας τον κρύσταλλο να φαίνεται σαν ένα σύνολο από σημειακά αρνητικά και θετικά φορτία. Το ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται, επεκτείνεται και λίγο έξω από την επιφάνεια του κρυστάλλου, υποχρεώνοντας τα μόρια των αερίων που

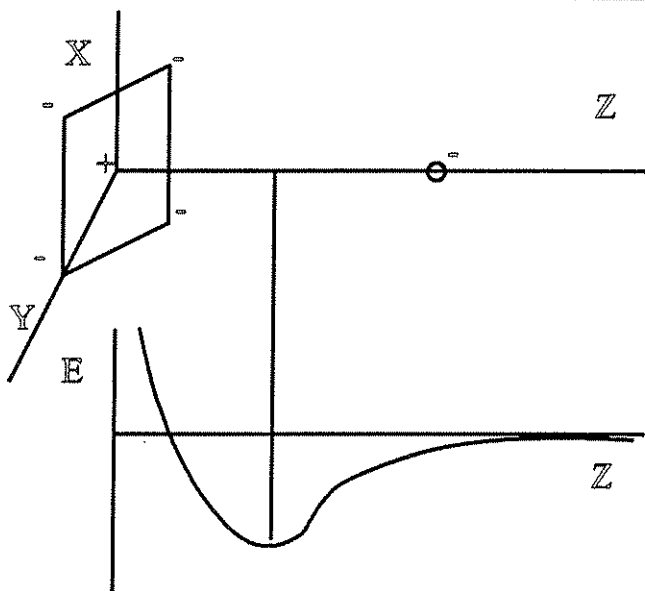
περιβάλλουν τον κρύσταλλο να αλληλεπιδρούν με αυτό το πεδίο. Η αλληλεπίδραση αυτή εξασφαλίζεται από το γεγονός ότι τα μόρια δεν μπορούμε να τα θεωρούμε σαν ηλεκτρικά ουδέτερα αλλά πρέπει να τα εφοδιάζουμε με ηλεκτρικές ροπές λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρονίων σε αυτά. Ας δούμε όμως με ένα απλουστευμένο μοντέλο τα αποτελέσματα αυτής της αλληλεπίδρασης. Ας θεωρήσουμε ότι στο επίπεδο xy έχουμε στο σημείο $(0,0)$ ένα θετικό φορτίο και γύρω από αυτό στις κορυφές ενός τετραγώνου με ακμή a , τέσσερα αρνητικά φορτία ομοιόμορφα τοποθετημένα γύρω από την αρχή των αξόνων. Εστω τώρα ότι στον άξονα z , έχουμε ένα θετικό φορτίο και ζητάμε να βρούμε την ηλεκτροστατική του ενέργεια E , σαν συνάρτηση της απόστασης από την αρχή των αξόνων. Μετά από λίγες πράξεις καταλήγουμε στην σχέση:

$$E = \frac{e^2}{z} - 4 \frac{e^2}{\sqrt{z^2 + \frac{a^2}{2}}} \quad (1)$$

Παραγωγίζοντας τώρα βρίσκουμε πως η παράγωγος μηδενίζεται στο σημείο $z = a/\sqrt{6}$. Πράγματι, για μεγάλες αποστάσεις ($x \gg a$), υπερισχύει η ελκτική δύναμη των αρνητικών φορτίων ενώ όταν το z πλησιάζει το μηδέν, υπερισχύει η απωστική δύναμη του θετικού φορτίου. Θα υπάρξει έτσι ένα σημείο όπου η συνολική δύναμη είναι μηδέν, και μάλιστα αυτό το σημείο θα είναι ευσταθούς ισορροπίας. Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένας δεσμός μεταξύ του πλέγματος των φορτίων που βρίσκονται στο επίπεδο xy και του ελεύθερου φορτίου που κινείται κατά τον άξονα z . Κάτι ανάλογο συμβαίνει και στην περίπτωση της ιοντικής επιφάνειας του οξειδίου μετάλλου και του μορίου του αερίου που περιβάλλει το οξείδιο. Μιά τέτοια απορρόφηση την ονομάζουμε *φυσική απορρόφηση* για προφανείς λόγους. Συνήθίζεται σε τέτοιες περιπτώσεις να σχεδιάζουμε την ενέργεια του απορροφημένου μορίου σαν συνάρτηση της απόστασής του από την επιφάνεια. Μιά τέτοια καμπύλη θα απειρίζεται κοντά στην αρχή των αξόνων και θα μηδενίζεται για μεγάλες αποστάσεις. Σε ενδιάμεσες αποστάσεις μπορεί να παρουσιάζει ένα ελάχιστο, πράγμα που σημαίνει ότι είναι δυνατόν να δημιουργηθεί δεσμός μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας. Πράγματι, στη θέση του ελαχίστου, το απορροφημένο μόριο βρίσκεται σε μια σταθερή κατάσταση αφού είτε κινηθεί προς τη μεριά του κρυστάλλου είτε προς την αντίθετη κατεύθυνση, τείνει να επιστρέψει ξανά στην αρχική του θέση. Φυσικά, με την άνοδο της θερμοκρασίας, το μόριο μπορεί να ξεφύγει από αυτό τον δεσμό, αλλά τότε όπως θα δούμε στη συνέχεια αυξάνεται η

πιθανότητα να δημιουργήσει έναν άλλου είδους δεσμό με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Όσο πιο οξύ είναι το ελάχιστο, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός που αναπτύσσεται. Στο σχήμα 3 φαίνεται αυτή η καμπύλη για το παράδειγμα που προαναφέραμε.

Η ηλεκτροστατική ενέργεια ενός φορτίου όταν αλληλεπιδρά με ένα πλέγμα φορτίων μπορεί να παρουσιάζει ένα ελάχιστο. Τότε μπορούμε να θεωρούμε ότι υλοποιείται ένας δεσμός μεταξύ του φορτίου και του πλέγματος. Κάτι ανάλογο γίνεται και με το μόριο ενός αερίου όταν αλληλεπιδρά με ένα ιοντικό κρύσταλλο.

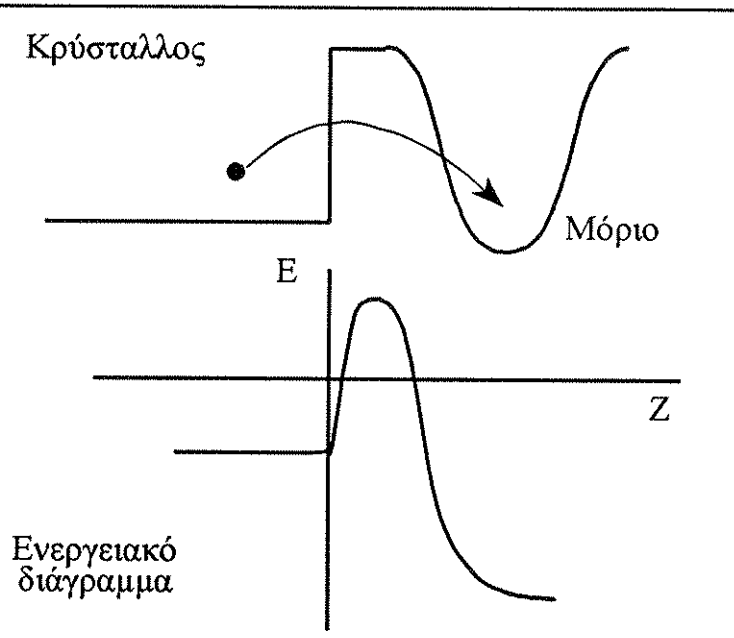


Σχήμα 3

Από τη στιγμή που έχουμε φυσική απορρόφηση στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, είναι δυνατόν να αναπτυχθεί και χημικός δεσμός. Ας δούμε όμως πως μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτό. Για να διευκολύνουμε τα πράγματα θα θεωρήσουμε πάλι ένα απλό μοντέλο για τον κρύσταλλο και το μόριο. Ο κρύσταλλος θα υποθέσουμε ότι είναι ένα πηγάδι δυναμικού μέσα στο οποίο κινούνται ελεύθερα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Η φυσική στερεάς κατάστασης μας λέει πως μιά τέτοια υπόθεση είναι ικανοποιητική, αρκεί αντί της μάζας των ηλεκτρονίων να θεωρούμε την ενεργό μάζα του ηλεκτρονίου η οποία περιέχει όλη την πληροφορία για την κίνηση μέσα στο κρυσταλλικό δυναμικό. Το ίδιο μπορούμε να κάνουμε και για το μόριο, να θεωρήσουμε δηλαδή ότι οι διάφορες διεγερμένες καταστάσεις προέρχονται από κάποιο πηγάδι δυναμικού. Μεταξύ αυτών των δύο πηγαδιών υψώνεται ένα φράγμα δυναμικού που δηλώνει την ενεργειακή στάθμη του κενού, δηλαδή την κατάσταση εκείνη που το ηλεκτρόνιο είναι αποδεσμευμένο και από το κρυσταλλικό και από

το μοριακό δυναμικό. Λόγω του φαινομένου σήραγγας, το ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας του κρυστάλλου μπορεί να διασχίσει το φράγμα δυναμικού και να μεταπηδήσει στο φυσικά απορροφημένο μόριο. Το μόριο τώρα αποκτά αρνητικό φορτίο, ενώ ο κρύσταλλος τοπικά θετικό φορτίο. Έτσι μία νέα δύναμη ηλεκτροστατικής φύσεως δημιουργείται, η οποία δένει πιο σφικτά το μόριο με την επιφάνεια. Η ολική ενέργεια του συστήματος θα γίνει πιο αρνητική δηλώνοντας πως η νέα κατάσταση είναι πιο σταθερή απο την προηγούμενη. Μία τέτοια απορρόφηση την ονομάζουμε *χημική απορρόφηση*. Ο μηχανισμός αυτός φαίνεται στο σχήμα 4, καθώς και η ενέργεια του συστήματος σαν συνάρτηση της θέσης του ηλεκτρονίου.

Ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας του κρυστάλλου μπορεί να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού που υψώνεται μεταξύ του μορίου και του κρυστάλλου και να προκαλέσει μια διεγερμένη κατάσταση στο μόριο. Η ηλεκτροστατική δύναμη που αναπτύσσεται λόγω της μεταφοράς φορτίου δένει πιο σφικτά το μόριο με τον κρύσταλλο, πράγμα που φαίνεται από το γεγονός ότι η ολική ενέργεια γίνεται πιο αρνητική.



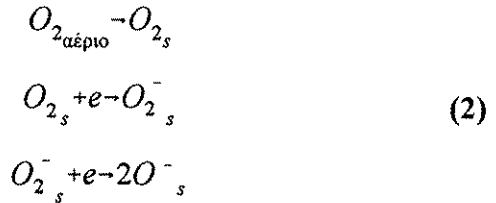
Σχήμα 4

Απλές αντιδράσεις χημικής απορρόφησης σε οξείδια μετάλλων

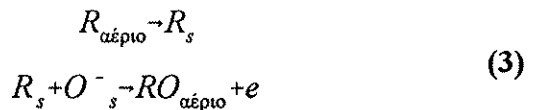
Ας δούμε τώρα μερικές απλές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των οξειδίων μετάλλων. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το οξυγόνο είναι καθοριστικό όσον αφορά το μηχανισμό αίσθησης αυτών των υλικών. Το μόριο του οξυγόνου αρχικά απορροφάται στην επιφάνεια λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται από τη αλληλεπίδραση του κρυσταλλικού δυναμικού με το μόριο. Στη

συνέχεια, ένα ηλεκτρόνιο από τον κρύσταλλο μπορεί να μεταπηδήσει στο μόριο του οξυγόνου, ενισχύοντας τον δεσμό με την επιφάνεια. Τέλος, ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο του οξυγόνου μπορεί να σπάσει και με την απορρόφηση ενός ακόμα ηλεκτρονίου από τον κρύσταλλο μπορεί να δημιουργηθούν δύο φορτισμένα άτομα οξυγόνου με πολύ ισχυρότερο δεσμό με τον κρύσταλλο. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια των χημικών αντιδράσεων:

Ο δείκτης s σημαίνει πως το αντίστοιχο συσσωμάτωμα είναι απορροφημένο στην επιφάνεια



Ας υποθέσουμε τώρα πως ένα αναγωγικό αέριο, που θα το συμβολίζουμε R , βρίσκεται στο περιβάλλον του αισθητήρα. Η αλληλεπίδραση αυτού του αερίου με το ήδη απορροφημένο οξυγόνο περιγράφεται από τις χημικές αντιδράσεις:



Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, το ηλεκτρόνιο που είχε δεσμευτεί από το απορροφημένο άτομο οξυγόνου, επιστρέφει στον κρύσταλλο, αυξάνοντας την αγωγιμότητά του.

Μεθοδολογία μελέτης των χημικών φαινομένων στην επιφάνεια του αισθητήρα

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε μερικά στοιχεία από τον τρόπο με τον οποίο κανείς μπορεί να μελετήσει τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των φαινομένων αίσθησης. Αρχικά κανείς μπορεί να παρατηρήσει τα φαινόμενα αυτά με μακροσκοπικές μεθόδους, δηλαδή καταγράφοντας την αλλαγή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών αυτών των υλικών στην έκθεσή τους σε διάφορα αέρια. Η μέθοδος αυτή βέβαια προσφέρει μόνο μια μικρής τάξης προσέγγιση στη φυσική των φαινομένων. Στη συνέχεια μπορεί κανείς να εφαρμόσει θεωρητικές μεθόδους, οι οποίες θα παρουσιαστούν με λεπτομέρεια στα επόμενα κεφάλαια. Τέλος, όσον αφορά τις φασματικές μεθόδους μελέτης των επιφανειών, μόνο ένας μικρός αριθμός από αυτές είναι εφαρμόσιμες στην περίπτωση των οξειδίων μετάλλων. Αυτό οφείλεται στην έντονη πολικότητα των επιφανειών αυτών που προκαλεί χαμηλές επιφανειακές καλύψεις

απορροφημένων ατόμων (στην περίπτωση του οξυγόνου 10^{-3} ML²) λόγω ηλεκτροστατικών φαινομένων. Επιπλέον, τα ισχυρά φωνόνια της επιφάνειας κάνουν αδύνατη την ανίχνευση των απορροφημένων συσσωμάτων με βάση τις ιδιοσυχνότητές τους. Έτσι, τα περισσότερα από τα μοντέλλα τα οποία έχουν προταθεί για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των οξειδίων μετάλλων αξιολογούνται με βάση την επιτυχία τους να ερμηνεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα.

1.3 Προς την κατασκευή τεχνητής μύτης

Αναγνώριση προτύπων

Η αναγνώριση προτύπων είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την μεθοδολογία που ακολουθείται για προβλήματα ταξινόμησης που συναντιούνται συνήθως στην περιοχή των φυσικών ή μηχανικών προβλημάτων. Πρόσφατες εξελίξεις στο χώρο των αισθητήρων οδήγησαν στην κατασκευή μητρών χημικών αισθητήρων, και έτσι έφεραν πιο κοντά την αναγνώριση προτύπων στις χημικές επιστήμες. Επιπλέον, η διαπίστωση ότι οι ήδη υπάρχοντες αισθητήρες αερίων, όπως αυτοί των οξειδίων μετάλλων, έχουν πολύ μικρή ικανότητα διάκρισης των αερίων που αντιλαμβάνονται, οδήγησε σε μια φιλοσοφία σχεδίασης που χρησιμοποιεί μια μήτρα αισθητήρων σαν το τμήμα αίσθησης. Κατά κάποιο τρόπο, η αναγνώριση προτύπων μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ένας κλάδος της *τεχνητής νοημοσύνης*³, παρ'όλο που στην απλούστερή της εφαρμογή μοιάζει περισσότερο με ένα μαθηματικό ή στατιστικό εργαλείο παρά με το τμήμα απόφασης κάποιου έμπειρου συστήματος.

Τεχνητή μύτη

Αντιθέτως, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην αναγνώριση προτύπων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μιας τεχνητής μύτης, δηλαδή μιας συσκευής η οποία θα εξομοιώνει τις λειτουργίες της ανθρώπινης όσφρησης^{4,5}. Αυτό βέβαια είναι ένας αρκετά φιλόδοξος στόχος, όχι μόνο λόγω της πολυπλοκότητας των χημικών αντιδράσεων που υπεισέρχονται, αλλά και της περιορισμένης γνώσης που υπάρχει σήμερα γύρω από τους μηχανισμούς της ανθρώπινης όσφρησης.

Η ανθρώπινη μύτη είναι ακόμα και σήμερα ο βασικός αισθητήρας που χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών για τον έλεγχο της ποιότητας, όπως στην παραγωγή κρασιού, μπύρας, καφέ, τσαϊού, χυμών φρούτων, βουτύρου, τυριού, τυποποιημένων τροφών, αρωμάτων, καλλυντικών κ.α. Μια τεχνητή μύτη η οποία θα μπορούσε να πραγματοποιήσει έλεγχο ποιότητας κάποιων

οσμών θα έβρισκε οπωσδήποτε εφαρμογή σε αρκετές από τις παραπάνω δραστηριότητες.

Προσπάθειες που έχουν γίνει για να εξοικώσουν την λειτουργία της ανθρώπινης μύτης, επιβλήθηκαν όχι μόνο από την ανάγκη για κατασκευή κάποιων διατάξεων αλλά και από την επιθυμία να κατανοηθεί ο μηχανισμός της ανθρώπινης όσφρησης έτσι ώστε να δημιουργηθεί το μηχανικό ανάλογο⁶. Πολλές από αυτές τις προσπάθειες χρησιμοποιούσαν διάφορους τύπους αισθητήρων μαζί με ένα αλγόριθμο δανεισμένο από την αναγνώριση προτύπων. Έτσι οι Kaneyasu κ.α.⁷ στην Hitachi συγκρίναν την έξοδο από ένα πίνακα από 6 αισθητήρες βασισμένους σε οξειδία μετάλλων με την ηλεκτρική δραστηριότητα από την μύτη ενός λαγού, όπως αυτή παρατηρήθηκε από τον Moulton⁸. Στην δουλειά τους χρησιμοποίησαν επτά ξεχωριστές μρωδιές και ένα αλγόριθμο συσχέτισης των αποτελεσμάτων.

Οι Abe κ.α.⁹ μελέτησαν την χρησιμοποίηση αισθητήρων Figaro σε αυτόματη ανίχνευση οσμών. Στην εργασία τους χρησιμοποίησαν 8 διαφορετικούς αισθητήρες και 30 διαφορετικές οσμές. Οι οσμές αυτές χωρίστηκαν σε 4 κατηγορίες, όπως αυτές περιγράφονται από τον Arglander¹⁰. Χρησιμοποιώντας τεχνικές ανάλυσης συμπλεγμάτων, κατάφεραν να συσχετίσουν την έξοδο των ικτώ αισθητήρων και των τριάντα οσμών. Επιπλέον, προέκτειναν την δουλιά τους ώστε να συμπεριλάβουν 17 ακόμα οσμές¹¹. Μια μεγάλη ποικιλία τεχνικών αναγνώρισης προτύπων εφαρμόστηκαν τότε στα δεδομένα. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με την χρησιμοποίηση της μεθόδου της δυναμικής συνάρτησης¹². Τέλος, οι Pelosi και Persaud¹³, παρατήρησαν την έξοδο από 5 αισθητήρες, όλοι κατασκευασμένοι από διαφορετικό οργανικό πολυμερές σε 28 οσμές. Συσχετίζοντας τα αποτελέσματα κατάφεραν να ξεχωρίσουν 14 από τις 28 οσμές.

Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα

Τα περισσότερο υποσχόμενα αποτελέσματα προέρχονται όμως από τις πρόσφατες εξελίξεις στην περιοχή της εφαρμογής των τεχνητών νευρωνικών δικτύων στο χώρο της αναγνώρισης προτύπων. Ένας βασικός λόγος γι' αυτό είναι η χρησιμοποίηση από τα νευρωνικά δίκτυα κατανεμημένης παράλληλης επεξεργασίας των δεδομένων εισόδου. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στα νευρωνικά δίκτυα προσφέρουν δυναμικές λύσεις με ανοχή στα λάθη, μεταβλησιμότητα και μεγάλες ταχύτητες επεξεργασίας σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους ταξινόμησης, ακριβώς λόγω της δυνατότητας παράλληλης επεξεργασίας. Παρ'όλο που υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από δυνατές τοπολογίες νευρωνικών δικτύων, όλα σχεδόν έχουν τις παρακάτω κοινές αρχές:

- υπάρχει ένα σύνολο από ενεργές μονάδες που

- αναπαριστάνουν τα νεύρα
- υπάρχει μια φόρμα σύνδεσης μεταξύ των μονάδων, κατά την οποία οι εισόδοι τροποποιούνται ανεξάρτητα μεταξύ τους και η έξοδος προσδιορίζεται από μια συνάρτηση ενεργοποίησης
- υπάρχει ένα σύνολο από κανόνες που τροποποιούν τη φόρμα σύνδεσης των μονάδων κατά τη διαδικασία εκμάθησης.

Δίκτυο Rumelhart

Προς το παρόν, το τυποποιημένο δίκτυο Rumelhart¹⁴, ή όπως αλλιώς είναι γνωστό σαν *ανατροφοδοτούμενο δίκτυο*, έχει εφαρμοστεί από ερευνητές στο Tokyo από το Institute of Technology^{15,16,17}, για την επεξεργασία δεδομένων από ένα πίνακα quartz resonator και από τους Gardner και Hines¹⁸ σε ένα πίνακα από αισθητήρες από διοξείδιο του κασσιτέρου. Το μοντέλλο του νευρωνικού δικτύου που αναπτύχθηκε από τους Gardner κ.α.¹⁹ πραγματοποιείται με το να ταξινομεί τις μονάδες επεξεργασίας σε τρία επίπεδα. Το επίπεδο εισόδου αποτελείται από 12 μονάδες, κάθε μία από τις οποίες συνδέεται με έναν αισθητήρα, αναπαριστώντας τα νεύρα της ανθρώπινης μύτης. Το επίπεδο αυτό είναι πλήρως συνδεδεμένο με το κρυφό επίπεδο, που ονομάζεται έτσι γιατί δεν είναι ορατό ούτε από την είσοδο ούτε από την έξοδο. Ο μειωμένος αριθμός μονάδων στο κρυφό επίπεδο παράγει ένα σημαντικό βαθμό σύγκλισης, αρκετά μικρότερο όμως από αυτόν που παρατηρείται στην ανθρώπινη μύτη. Τέλος, το επίπεδο εξόδου περιέχει ένα αριθμό από μονάδες, ακριβώς όσες και οι οσμές που πρέπει να διαχωρισθούν.

Στο ανατροφοδοτούμενο δίκτυο, τα δεδομένα που έρχονται στην είσοδο είναι απαραίτητο να έχουν τιμές στο διάστημα $[0,1]$. Επομένως οι έξοδοι των αισθητήρων είναι αναγκαίο να τροποποιηθούν πριν εισαχθούν στο δίκτυο. Η προεπεξεργασία των δεδομένων που διατυπώθηκε από τους Gardner κ.α.⁴ έγκειται στο να κανονικοποιεί τις μεταβολές των αισθητήρων g_{ij} για κάθε αισθητήρα i στο αέριο j . Η κανονικοποιημένη απόκριση a_{ij} ενός πίνακα αισθητήρων ορίζεται από τη σχέση:

$$a_{ij} = \frac{g_{ij}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g_{ij}}, \quad g_{ij} \geq 0 \quad (4)$$

Παρακολουθώντας τις μεταβολές των αισθητήρων κατά την εισαγωγή κάποιου αερίου, η κανονικοποιημένη έξοδος του πίνακα των αισθητήρων γίνεται αρκετά ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του αερίου. Το κανονικοποιημένο σύνολο a_{ij} περνά

τόρα στο επίπεδο εισόδου του δικτύου. Η διαδικασί εκμάθησης πραγματοποιείται με το να ανατροφοδοτείται προς την έξοδο το επεξεργαζόμενο σήμα, υπολογίζοντας την είσοδο του επόμενου επιπέδου σύμφωνα με τη σχέση:

$$a_{ij}^{(k+1)} = \frac{1}{1 + e^{-\sum_{i=1}^n (w_{ij} a_{ij} - w_{i0}^{(k+1)})}} \quad (5)$$

Τα δεδομένα εισόδου πολλαπλασιάζονται έτσι με μεταβλητά βάρη $w_{ij}^{(k)}$, και προσθένοντας για όλες τις εισόδους και κάποια απόκλιση $w_{i0}^{(k)}$, το αποτέλεσμα οδηγείται σαν είσοδος σε μια σιγμοειδή συνάρτηση. Τα βάρη $w_{ij}^{(k)}$ και οι αποκλίσεις $w_{i0}^{(k)}$ αρχικά τοποθετούνται σε τυχαίες τιμές μεταξύ του -1 και 1. Όταν υπολογιστεί η απόκριση του επιπέδου εξόδου, γίνεται μια σύγκριση με την επιθυμητή έξοδο t_{ij} και μια διαφορά δ υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

$$\delta_{ij} = (t_{ij} - a_{ij}^{(2)}) a_{ij}^{(2)} (1 - a_{ij}^{(2)}) \quad (6)$$

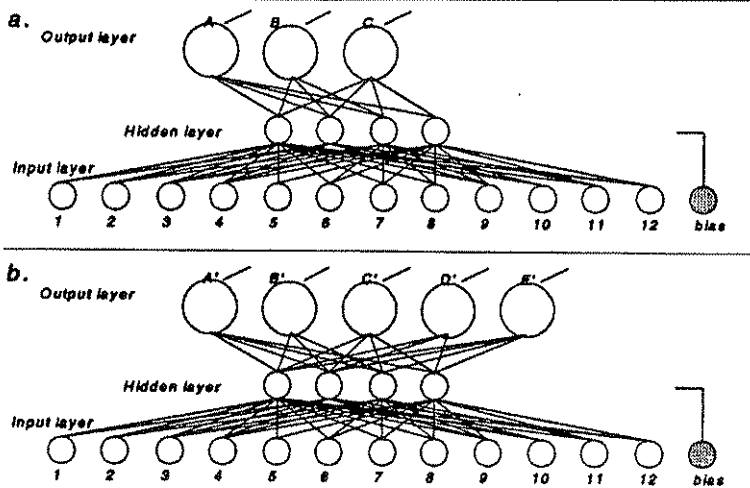
Αυτή η διαφορά χρησιμοποιείται για να μεταβάλλει τα βάρη κατά την ποσότητα $\delta_{ik} a_{ij}^{(k)}$ και τις αποκλίσεις ενός επιπέδου κατά την ποσότητα $-\delta_{ik}$. Η σταθερή τιμή ν ονομάζεται *παράμετρος εκμάθησης* και στο συγκεκριμένο παράδειγμα είχε την τιμή 0.6. Έτσι, η διαδικασία τροφοδοτήσεως προς τα εμπρός του σήματος και προς τα πίσω του σφάλματος επαναλαμβάνεται πολλές φορές για τα σύνολα δεδομένων. Επομένως οι τιμές εξόδου αρχίζουν και πλησιάζουν τις επιθυμητές τιμές, δηλαδή 0 και 1, και η εκμάθηση των συνόλων των δεδομένων υλοποιείται. Ένα νέο σύνολο μπορεί πλέον να τροφοδοτηθεί στο δίκτυο σαν είσοδος και να ταξινομηθεί.

Παραδείγματα νευρωνικών δικτύων

Το σχήμα 5α δείχνει το δίκτυο που χρησιμοποιείται για να ταξινομηθούν τρεις διαφορετικοί τύποι μύρας: μια μαύρη (Α) και δύο ξανθιές (Β και C). Τα δεδομένα εισόδου προέκυψαν από τις αποκρίσεις σταθερής κατάστασης 12 αισθητήρων αερίων βασισμένων σε οξείδιο του κασσιτέρου σε 10 μl μύρας που εκχύθηκαν σε 20 ml αέρα. Ο πίνακας 1 δείχνει τα αποτελέσματα μετά την εκπαίδευση του δικτύου για 10,000 επαναλήψεις. Στον πίνακα φαίνονται οι παρατηρούμενες και οι ιδεατές εξοδοί για κάθε μύρα. Στο σχήμα 5β φαίνεται το νευρωνικό δίκτυο που χρησιμοποιήθηκε για να ταξινομηθούν 5 οργανικοί ατμοί, ονομαστικά μεθανόλη (Α'), αιθανόλη (Β'), προπαν-2-όλη (C'), 1-βουτανόλη (D'), και 2-μέθυλο-1-βουτανόλη (Ε'). Αυτό το δίκτυο εκπαιδεύτηκε για 5,000 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 2. Σε όλες τις περιπτώσεις το δίκτυο είναι κανό να

διακρίνει και τις πέντε αλκοόλες. Είναι προφανές πως θεωρούμε ότι το δίκτυο προτείνει εκίνη την απόφαση με την μεγαλύτερη τιμή στην έξοδο.

Δύο νευρωνικά δίκτυα που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση τριών ειδών μπίρας και πέντε αλκοολών αντίστοιχα.



Σχήμα 5

Το δίκτυο έχει μάθει να ξεχωρίζει τις τρεις μπίρες. Μόνο στην περίπτωση B υπάρχει μια μικρή ασάφεια η οποία ίσως θα μπορούσε να εξουδετερωθεί με την εισαγωγή επιπλέον αισθητήρων.

Μέτρηση	Επιθυμητή έξοδος			Παρατηρούμενη έξοδος			Απόφαση
	A	B	C	A	B	C	
A	1	0	0	.99	.00	.02	A
B	0	1	0	.32	0.65	.00	B
C	0	0	1	.01	.00	.98	C

Πίνακας 1.

Το δίκτυο εδώ έχει μάθει να ξεχωρίζει τις πέντε αλκοόλες με πολύ ικανοποιητική ακρίβεια.

Μέτρηση	Επιθυμητή εξ.					Παρατηρούμενη εξ.					Απόφαση
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	
A	1	0	0	0	0	.9	.0	.0	.0	.0	A
B	0	1	0	0	0	.0	.8	.0	.0	.0	B
C	0	0	1	0	0	.0	.0	.9	.0	.0	C
D	0	0	0	1	0	.0	.0	.0	.9	.0	D

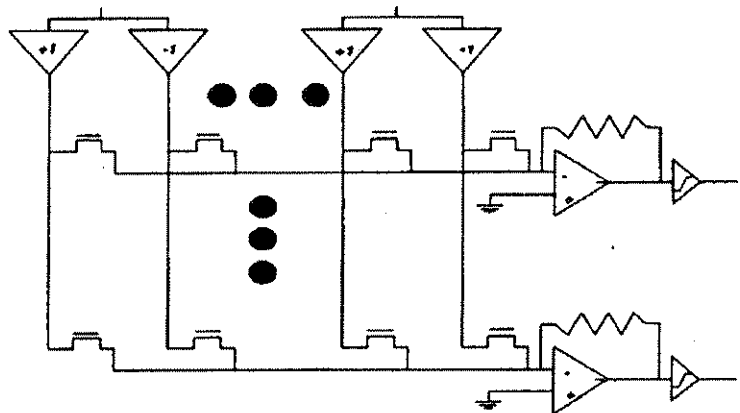
E	0	0	0	0	1	0	0	0	0	9	E
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Πίνακας 2.

*Ηλεκτρονική υλοποίηση
νευρωνικών δικτύων*

Εκτός όμως από τη δυναμική λειτουργία των νευρωνικών δικτύων, πολλά πλεονεκτήματα προκύπτουν και από την ηλεκτρονική τους υλοποίηση. Αυτές οι υλοποιήσεις μπορεί να είναι αναλογικές, ψηφιακές ή και υβριδικές ώστε να συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των άλλων δύο. Στο σχήμα 6 φαίνεται το βασικό αναλογικό κύκλωμα και στο σχήμα 7 το αντίστοιχο ψηφιακό. Στον πίνακα 3 συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναλογικής υλοποίησης και στον πίνακα 4 αυτά της αντίστοιχης ψηφιακής. Μπορεί κανείς εύκολα να δει πως η ψηφιακή υλοποίηση νευρωνικών δικτύων που προορίζονται για προβλήματα αναγνώρισης υπερτερεί από αυτή της αναλογικής υλοποίησης για δύο κυρίως λόγους: Πρώτον γιατί μπορεί κανείς πολύ εύκολα να μεταβάλλει τα βάρη του δικτύου και δεύτερον μπορεί να υλοποιήσει με σχετική ευκολία πολύπλοκα δίκτυα. Σημειώνουμε εδώ πως η ψηφιακή υλοποίηση ενός νευρωνικού δικτύου μπορεί να επιτευχθεί και με τη χρήση απλών μικροελεγκτών που μπορούν να προγραμματιστούν πολύ εύκολα. Επιπλέον, με τη χρήση καρτών επέκτασης που χρησιμοποιούνται για δειγματοληψία, τα νευρωνικά δίκτυα μπορούν να εξομοιωθούν στον υπολογιστή.

Η αναλογική υλοποίηση των νευρωνικών δικτύων συναντά τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα των αναλογικών κυκλωμάτων. Η συνάρτηση ενεργοποίησης μπορεί να υλοποιηθεί με τελεστικούς ενισχυτές. Τα βάρη μπορούν να ελέγχονται από αντιστάσεις μεταβλητές από τάση.



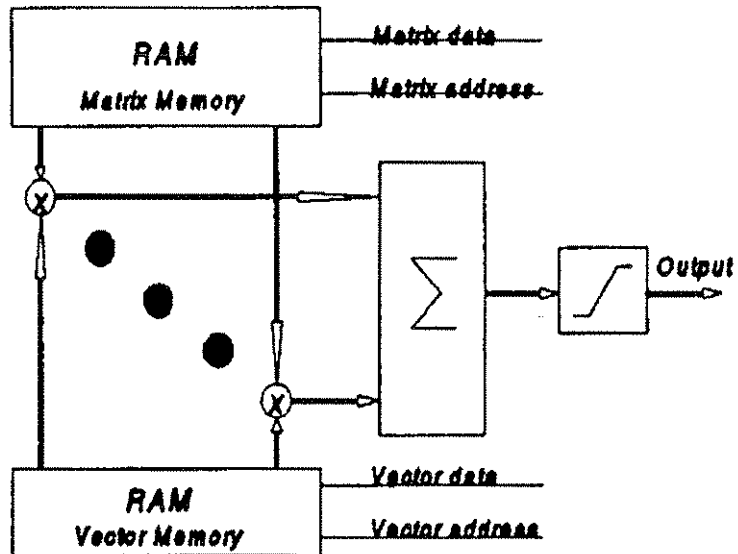
Σχήμα 6

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αναλογικής υλοποίησης νευρωνικών δικτύων

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> • Ταχύτητα • Υπολογιστική ακρίβεια • Υπαρξη μεγάλης βιβλιοθήκης εργαλείων σχεδίασης • Κατασκευή προγραμματιζόμενων στοιχείων • Ευκολία στην πολύπλεξη • Συμπεριλαμβάνονται και σταθερά και μεταβλητά βάρη 	<ul style="list-style-type: none"> • Θερμική αστάθεια • Θόρυβος • Πρόβλήματα διασύνδεσης • Δυσκολία στη μαζική παραγωγή με προδιαγραφόμενα βάρη

Πίνακας 3.

Η ψηφιακή υλοποίηση των νευρωνικών δικτύων προσφέρει περισσότερα πλεονεκτήματα όσον αφορά την πολυπλοκότητα του σχεδιαζόμενου συστήματος. Τα βάρη μπορεί πολύ εύκολα να είναι μεταβλητά και έτσι να επιτυγχάνεται ένα νευρωνικό δίκτυο πολλαπλών χρήσεων.



Σχήμα 7

*Πλεονεκτήματα και
μειονεκτήματα της
ψηφιακής υλοποίησης
νευρωνικών δικτύων*

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none">• Ταχύτητα• Υπαρξη μεγάλης βιβλιοθήκης εργαλείων σχεδίασης• Κατασκευή προγραμματιζόμενων στοιχείων• Ευκολία στην πολύπλεξη• Συμπεριλαμβάνονται και σταθερά και μεταβλητά βλαρη	<ul style="list-style-type: none">• Περισσότερα στοιχεία για την υλοποίηση• Υψηλή κατανάλωση ισχύος• Απαιτεί μετατροπή από αναλογικό σε ψηφιακό

Πίνακας 4.

1.4 Μελλοντικοί στόχοι

Η συνεχώς αυξανόμενη χρησιμοποίηση αισθητήρων αερίων σε μικρής και μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, έχει καταστήσει σχεδόν απαραίτητο την καταγραφή των προδιαγραφών που πρέπει να ακολουθούν οι αισθητήρες αυτοί, ειδικά όταν απευθύνονται σε συστήματα συναγερμών. Έτσι, χρειάζεται να γίνει πιο συστηματική η μεθοδολογία που ακολουθεί κανείς προκειμένου να αξιολογήσει την καταλληλότητα αυτών των υλικών. Επιπλέον, η μεγάλη εξέλιξη στο χώρο των αισθητήρων, δίνει τη δυνατότητα αναζήτησης νέων εφαρμογών τους σε διάφορα επίπεδα της παραγωγής αλλά και σε συστήματα αυτοματισμών.

Όσον αφορά τους αισθητήρες που είναι βασισμένοι σε οξείδια μετάλλων, ένας από τους βασικότερους άξονες έρευνας συνεχίζει να είναι η κατανόηση των μηχανισμών αίσθησης. Έτσι, θα δοθεί η δυνατότητα να βελτιωθούν οι τεχνολογικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Η μικρο-μηχανική επίσης υπόσχεται πως μπορεί να λύσει πολλά από τα μειονεκτήματα αυτών των διατάξεων, όπως τη μεγάλη κατανάλωση ισχύος.

Τέλος, προσπάθεια πρέπει να καταβληθεί έτσι ώστε να εφαρμοστούν σε μεγαλύτερο βαθμό οι υπολογιστικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην περιοχή της τεχνητής νοήμοσύνης. Η αντιμετώπιση των πραγματικών ιδιαιτεροτήτων των αισθητήρων αερίων, σε υπολογιστικό επίπεδο, μπορεί να γίνει μόνο με

υβριδικά συστήματα που σαν σκοπό θα έχουν να αναδείξουν εκείνα τα επικαλυπτόμενα χαρακτηριστικά των οξειδίων μετάλλων που είναι κρίσιμα για την σαφή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αερίων μιγμάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 J. Watson, *Sensors and Actuators*, 5 (1984) 29-42.
- 2 P.B.Weisz, *J. Of Chem. Phys.* 21, (1953) 1531-1538.
- 3 R.H Winston, S.Zaromb and J.R.Stetter, *Sensors and Actuators*, 6 (1984) 225-243.
- 4 J.W.Gardner, P.N.Bartlett, G.H.Dodd and H.V. Shurmer, *Chemosensory Information Processing*, (1990) (NATO ASI Series vol H39) ed D.Schild (Berlin:Springer) 131-173.
- 5 P.T. Moseley, J.O. Norris and D.E. Williams, *Techniques and mechanisms in gas sensing*, (Adam Hilger, Bristol).
- 6 D. Schild, *Biophysics J.*, 1988, 54, 1001-1011.
- 7 M. Kaneyasu, A. Ikegami and S. Iwanaga, *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Tech.*, 1987, CHMT-10 267-273.
- 8 D.G. Moulton, *Olfactory and Taste*, (Oxford:Pergamon) 71-84.
- 9 H.Abe, T. Yoshimura, S. Kanaya, Y. Takahashi, Y. Miyashita and S. Sasaki, *Anal. Chim. Acta*, 1987 194 1-9.
- 10 C. Arctander, *Perfume and flavour chemicals vols I,II*, (PO BOX 114, Elizabeth, NJ) 1969.
- 11 H. Abe, S. Kanaya, Y.Takahashi and S.Sasaki, *Anal. Chim. Acta*, 1988, 215 155-158.
- 12 M.A. Sharaf, D.L.Illman and B.R. Kowalski, *Chemometrics*, 1986 (New York:Wiley).
- 13 P. Pelosi and K. Persaud, *Sensor and sensory systems for advanced robots*, 1988, (NATO ASI Series vol F42) ed P.Dario (Berlin:Springer) 361-381.
- 14 D.E. Rumelhart and J.L.McClelland, *Parallel distributed processing*, 1986, (Cambridge, MA:MIT Press).
- 15 T. Nakamoto and T. Moriizumi, *IEEE Ultrasonics Symp.* 1988, (New York:IEEE) 613.

- 16 T. Nakamoto, K. Fukunishi and T. Moriizumi, Sensors and Actuators B 1990 1 473-476.
- 17 K.Ema, M. Yokohama, T. Nakamoto and T. Moriizumi, Sensors and Actuators 1989 18 289-294.
- 18 J.W. Gardner and E.L Hines, IEE Coll. Dig. (1988) (London:IEEE) 150.
- 19 J.W. Gardner, E.L. Hines and M. Wilkinson, 1990, Meas. Sci. Tech. 1 446-449.

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

Κεφάλαιο 2

Κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή οξειδίων μετάλλων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται σε βάθος η κρυσταλλική δομή των βασικότερων από τα οξείδια μετάλλων που χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες αερίων. Η μελέτη αυτή σε συνδυασμό με την ηλεκτρονική δομή των επιφανειών αυτών των υλικών, θα μας επιτρέψει να εξάγουμε συμπεράσματα για την φύση της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και των πιθανών μηχανισμών που μπορούν να την μεταβάλλουν.

2.1 Οι επιφάνειες των οξειδίων μετάλλων

Εισαγωγή Οι ιδιότητες των οξειδίων μετάλλων εκτείνονται σε τόσο μεγάλο εύρος, όσο σχεδόν καμιά άλλη κατηγορία υλικών δεν παρουσιάζει. Έτσι, όσον αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, μπορεί να είναι μονωτικές (Al_2O_3 , MgO), ημιαγωγικές με μικρά ή μεγάλα ενεργειακά διάκενα (TiO_2 και TiO αντίστοιχα), μεταλλικές (V_2O_3 , Na_xWO_3 , ReO_2), έως και υπεραγωγικές (SrTiO_3). Μερικά από αυτά είναι φερροηλεκτρικά (BaTiO_3) και άλλα αντι-φερροηλεκτρικά (WO_3). Οι μαγνητικές τους ιδιότητες περιλαμβάνουν φερρομαγνητισμό (CrO_2), αντι-φερρομαγνητισμό (NiO), διαμαγνητισμό (MoO_2), παραμαγνητισμό (RuO_2) και ακόμα πολύπλοκη μαγνητική συμπεριφορά. Στην ετερογενή κατάλυση παρουσιάζουν ένα μεγάλο αριθμό από ευαισθησίες και επιλεκτικότητες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις και τέλος αποτελούν ίσως τα καλύτερα υπόβαθρα για διασκορπισμένους καταλύτες των οποίων αλλάζουν τη συμπεριφορά.

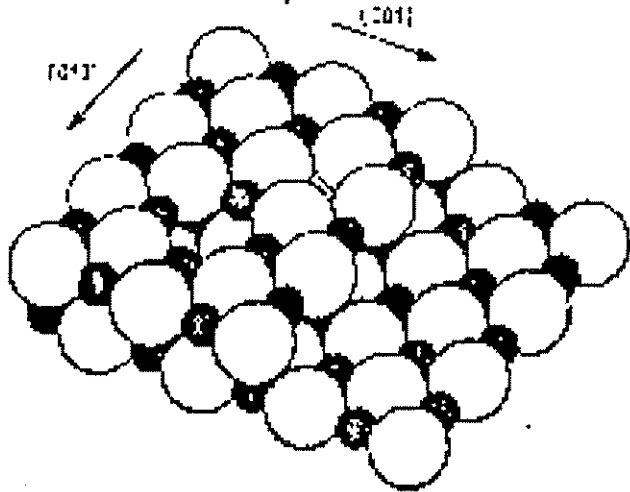
Δομή κρυστάλλου και επιφανειακή γεωμετρία

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε την κρυσταλλική δομή και μερικά στοιχεία από τη γεωμετρία των επιφανειών των κυριωτέρων τύπων από τα οξείδια μετάλλων. Καθοριστικό ρόλο σε αυτά τα υλικά παίζει ο βαθμός ιονισμού του κρυσταλλικού οξυγόνου, που συνήθως καθορίζει και τη φύση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Αυτό συμβαίνει γιατί ηλεκτρόνια κοντά στα άτομα οξυγόνου συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Επιπλέον, αυτός ο βαθμός καθορίζει και τις αναδιατάξεις της επιφάνειας, λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που στην επιφάνεια δεν αντισταθμίζονται. Παρακάτω, θα αναφερθούμε στη διεθνή ορολογία των τύπων των οξειδίων μετάλλων.

Rocksalt Ίσως το πιο απλό από τα είδη μετάλλων είναι τα μονοξείδια που δημιουργούνται κυρίως από τις αλκαλικές γαίες. Ο τύπος τους είναι MO όπου M είναι το μέταλλο. Το θετικά φορτισμένο άτομο του μετάλλου έχει σθένος +2, και κρυσταλλώνεται σε ένα εδρωκεντρομένο κυβικό πλέγμα, όπου κάθε θετικό άτομο μετάλλου περιβάλλεται από έξι αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου σε μια κανονική οκταεδρική δομή, και κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από έξι άτομα μετάλλου. Τα άτομα του οξυγόνου είναι σχεδόν πάντα μεγαλύτερα από αυτά του μετάλλου (εκτός του BaO όπου είναι περίπου ίσα). Για μέταλλα που παρουσιάζουν επιλεκτικά σθένος +2, τα οξείδια είναι πολύ σταθερά (το MgO παραμένει σταθερό μέχρι και τους 3100°K). Αντίθετα για μέταλλα που παρουσιάζουν περισσότερα από ένα σθένη όπως το Ti και το V , ο κρυστάλλος δεν είναι τέλειος. Έτσι,

και το TiO_x και το VO_x παρουσιάζουν την εδροκεντρωμένη διάταξη για ένα ποσοστό περίπου 30% και έχουν ένα μεγάλο αριθμό από κενές θέσεις μετάλλου και οξυγόνου. Οσον αφορά τις επιφάνειές τους, ίσως η πιο σταθερή κατεύθυνση είναι η (100), η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Στην περίπτωση των μονοξειδίων μετάλλων, η πιο σταθερή επιφάνεια είναι αυτή προς την κατεύθυνση (100). Οι μικρές σφαίρες παριστάνουν το άτομο του μετάλλου. Επίσης φαίνεται ένα σκαλοπάτι από ένα (100) επίπεδο σε ένα άλλο επίπεδο του ίδιου προσανατολισμού.



Σχήμα 1.

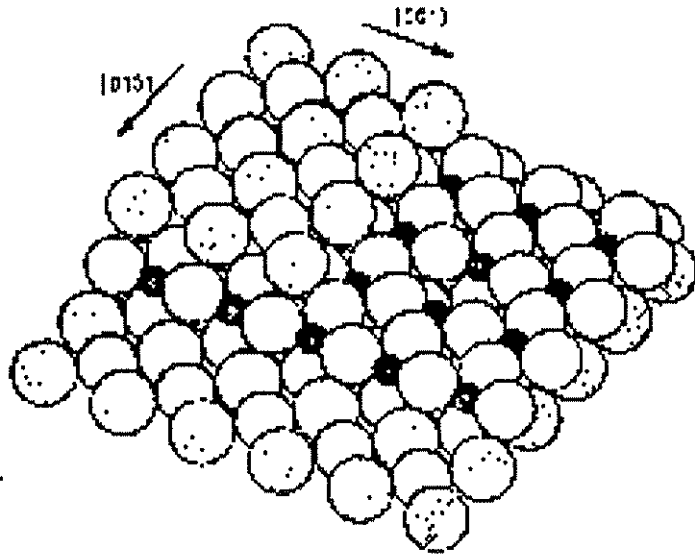
Η τέλεια (100) επιφάνεια χαρακτηρίζεται από μια μείωση του αριθμού των γειτόνων κάθε ιόντος. Έτσι τώρα το άτομο του μετάλλου περιβάλλεται από πέντε ανιόντα οξυγόνου και το ίδιο συμβαίνει και για τα άτομα του οξυγόνου. Η επιφάνεια αυτή επίσης δεν είναι πολωμένη, πράγμα που σημαίνει πως το φορτίο σε κάθε επίπεδο παράλληλο προς την επιφάνεια είναι μηδέν. Αυτό επίσης είναι και μια από τις πιο βασικές απαιτήσεις για μια σταθερή επιφάνεια¹. Η (100) επιφάνεια έχει μελετηθεί για ένα μεγάλο αριθμό από μονοξείδια μετάλλων με LEED^{2,3}. Οι περισσότερες μετρήσεις δείχνουν σχεδόν τέλειες (100) επιφάνειες δηλώνοντας πως δεν υφίσταται αναδιάταξη αυτών των επιφανειών. Επίσης απλά θεωρητικά μοντέλα δείχνουν πως μετακινήσεις ατόμων στην επιφάνεια περιορίζονται μόνο σε ένα μικρό ποσοστό, και έτσι μπορεί να θεωρηθεί η επιφάνεια (100) σαν ένας τέλειος τερματισμός του κρυστάλλου. Οσον αφορά τις σημειακές ατέλειες, δύο ειδών έχουν αναφερθεί. Η μια είναι η κενή θέση οξυγόνου στην επιφάνεια η οποία ελαττώνει τον αριθμό των γειτονικών οξυγόνων στα γύρω κατιόντα. Αυτό μπορεί να έχει και μια συνεισφορά στην αγωγιμότητα του υλικού.

Επίσης, επειδή τώρα τα τροχιακά των γειτονικών κατιόντων στην επιφάνεια επικαλύπτονται χωρίς την παρεμβολή του ατόμου του οξυγόνου, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν επιπλέον ενεργειακές στάθμες. Το άλλο είδος ατέλειας είναι η δημιουργία μια κενής θέσης μετάλλου. Τέλος, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των επιφανειών αυτών είναι και η δημιουργία σκαλοπατιών μεταξύ παράλληλων επιπέδων⁴. Τα κατιόντα στις θέσεις πάνω στο σκαλοπάτι έχουν τέσσερα ανιόντα που τα περιβάλλουν. Η ελλάτωση της επιρροής των αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου μπορεί και εδώ να συνεισφέρει στη δημιουργία επιπλέον ενεργειακών καταστάσεων στην επιφάνεια.

Perovskite

Ένα άλλο είδος οξειδίων μετάλλων που συναντάται συχνά είναι του τύπου ABO_3 . Τα μέταλλα A και B έχουν αντίστοιχα σθένη +2 και +4. Το κατιόν του μετάλλου A έχει συνήθως συγκρίσιμο μέγεθος με αυτό του ατόμου του οξυγόνου και καταλαμβάνει μια κρυσταλλική θέση που περιβάλλεται από δώδεκα άτομα οξυγόνου. Το αρκετά μικρότερο κατιόν του μετάλλου B καταλαμβάνει μια θέση πάνω σε ένα οκτάεδρο και περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου. Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι κυβικό και μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερό σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Τα τρία πιο καλά μελετημένα από αυτά τα οξείδια είναι τα $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ και Na_2WO_3 . Χωρίς να είναι ιδιαίτερα σταθερή, η πιο συνηθισμένη επιφάνεια εδώ είναι πάλι η (100), η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Η επιφάνεια (100) χωρίς να είναι ιδιαίτερα σταθερή είναι η πιο συνηθισμένη στα τριοξείδια Perovskite. Εδώ, μαζί με την επιφάνεια φαίνονται δύο σκαλοπάτια από ένα (100) επίπεδο σε ένα παράλληλο με αυτό και μια κενή θέση οξυγόνου.



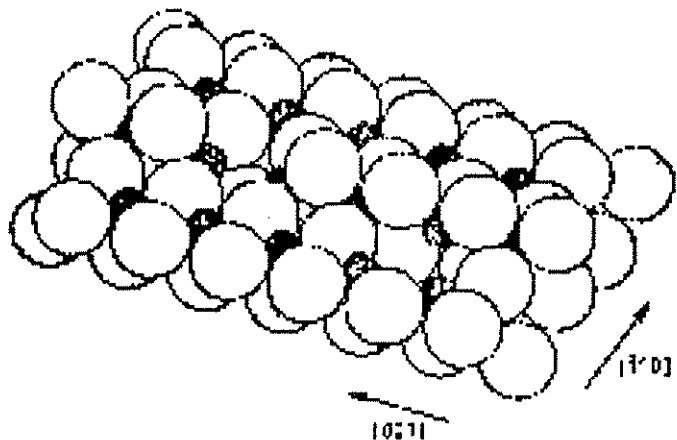
Σχήμα 2.

Δύο διαφορετικά επίπεδα μπορεί να σχηματιστούν σε αυτές τις επιφάνειες. Το ένα είναι του τύπου AO και το άλλο του τύπου BO_2 . Και στις δύο περιπτώσεις η ελλάτωση του αριθμού των γειτονικών οξυγόνων είναι σημαντική συγκρινόμενη με το εσωτερικό του κρυστάλλου. Όσον αφορά τις σημειακές ατέλειες, η πιο σημαντική είναι αυτή της κενής θέσης ενός ατόμου οξυγόνου. Στην περίπτωση της BO_2 επιφάνειας, κάθε άτομο B τώρα αποκτά τέσσερα γειτονικά οξυγόνα, και έτσι ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός μεταξύ δύο ατόμων του μετάλλου εξεσθενεί σημαντικά. Τέλος, όσον αφορά τα σκαλοπάτια μεταξύ παράλληλων επιφανειών, αυτά δεν προκαλούν επιπλέον σύζευξη των ατόμων του μετάλλου όπως στην περίπτωση των μονοξειδίων.

Rutile

Ένα από τα πιο σημαντικά αλλά και πιο πολύπλοκα οξείδια είναι αυτά των τετρασθενών μετάλλων. Ο γενικός τύπος εδώ είναι MO_2 και το άτομο του μετάλλου έχει σθένος $+4$ ενώ του οξυγόνου -2 . Το πλέγμα εδώ είναι τετραγωνικό. Τα κατιόντα εδώ περιβάλλονται από έξι άτομα οξυγόνου που τοποθετούνται πάνω σε ένα ελαφρώς μετατοπισμένο οκτάεδρο. Κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από τρία άτομα μετάλλου. Η διάταξη των ατόμων του οξυγόνου δημιουργεί κανάλια κενά από ανιόντα, που ευνοούν τη διάχυση μικρών ατόμων (H , Li^{\oplus}). Τα πιο καλά μελετημένα από αυτά τα οξείδια είναι τα TiO_2 , SnO_2 και RuO_2 . Η πιο σταθερή επιφάνεια σε αυτά τα οξείδια είναι η (110) η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Στα δυοξείδια τετρασθενών μετάλλων η πιο σταθερή επιφάνεια είναι η (110) η οποία προκύπτει σπάζοντας τον μικρότερο δυνατό αριθμό δεσμών μεταξύ ανιόντων και κατιόντων. Και αυτή η επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν είναι πολωμένη αν λάβει κανείς υπ' όψιν του και τα οξυγόνα κάτω από την επιφάνεια.



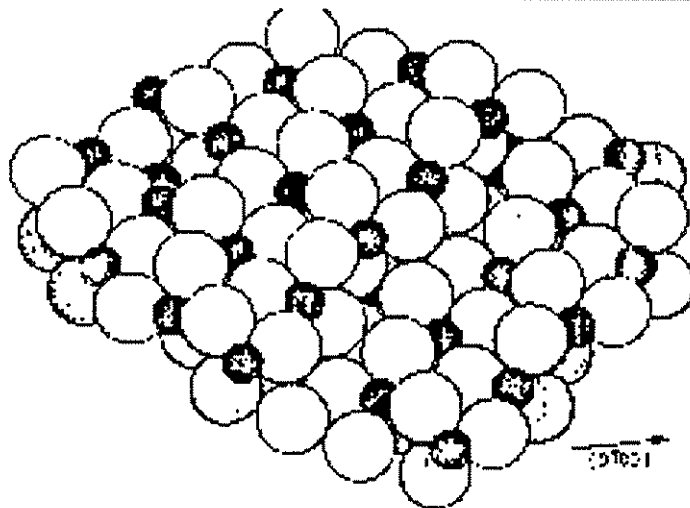
Σχήμα 3.

Στην επιφάνεια (110) δύο είδη κατιόντων παρουσιάζονται: αυτά που έχουν πέντε γειτονικά οξυγόνα και αυτά που έχουν έξι, όσα δηλαδή και τα άτομα του μετάλλου στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Οσον αφορά μετρήσεις LEED έχει βρεθεί πως μετά από θερμική ανόπτυση είναι δυνατόν να εμφανισθεί (2x1) αναδιάταξη της επιφάνειας χωρίς όμως να παρουσιάζει καμιά αλλαγή στις ενεργειακές καταστάσεις⁶. Οσον αφορά τις σημειακές ατέλειες, δύο ειδών κενές θέσεις οξυγόνου είναι οι πιο σημαντικές από αυτές. Η μία αφορά την έλλειψη ενός γειτονικού οξυγόνου και η άλλη την έλλειψη ενός ατόμου του επιπέδου. Στην πρώτη περίπτωση, τα κατιόντα που πριν είχαν έξι γειτονικά άτομα οξυγόνου τώρα αποκτούν πέντε ανώ στη δεύτερη περίπτωση δύο κατιόντα με τέσσερα γειτονικά άτομα οξυγόνου σχηματίζονται για κάθε κενή θέση. Είναι πολύ πιθανόν επίσης, αυτές οι κενές θέσεις να προκαλούν μετακινήσεις στα άτομα της επιφάνειας.

Corundum

Μια από τις πιο πολύπλοκες κατηγορίες οξειδίων μετάλλων είναι αυτή των τρισθενών μετάλλων. Ο γενικός τύπος εδώ είναι M_2O_3 και το μέταλλο εδώ έχει σθένος +3. Το κρυσταλλικό πλέγμα εδώ είναι τριγωνικό και κάθε κατιόν μετάλλου περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα μετατοπισμένο οκτάεδρο. Μερικά από τα βασικά οξείδια αυτής της κατηγορίας είναι τα Al_2O_3 , Ti_2O_3 , In_2O_3 και V_2O_3 . Η πιο σταθερή επιφάνεια είναι η (10 $\bar{1}$ 2) όπου χρησιμοποιείται για ευκολία ο εξαγωνικός συμβολισμός. Η επιφάνεια αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Η πιο σταθερή επιφάνεια στα οξείδια των τρισθενών μετάλλων είναι αυτή κατά την κατεύθυνση (10 $\bar{1}$ 2). Εδώ επίσης φαίνεται ένα σκαλοπάτι μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων αυτής της κατεύθυνσης καθώς και μια κενή θέση οξυγόνου.



Σχήμα 4.

Τα σκαλοπάτια σε αυτές τις επιφάνειες, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις ελλατώνουν την ηλεκτροστατική θωράκιση μεταξύ των ατόμων του μετάλλου που προκαλούν τα άτομα του οξυγόνου. Όσον αφορά τις σημειακές ατέλειες και εδώ η κενή θέση του οξυγόνου στην επιφάνεια πιθανόν να οδηγεί σε επιπλέον επιφανειακές καταστάσεις. Μετρήσεις LEED έχουν δείξει μια σχεδόν τέλεια επιφάνεια για το Ti_2O_3 η οποία μπορεί να ανακατασκευαστεί με θερμική ανόπτηση⁷.

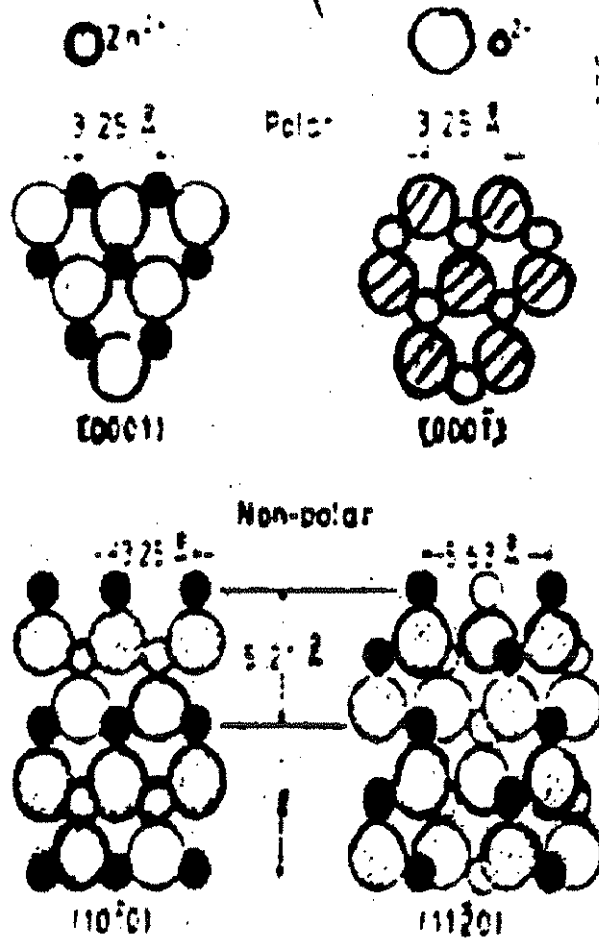
Ilmenite

Μια παρόμοια κατηγορία με την προηγούμενη είναι του τύπου ABO_3 . Εδώ οι μισές θέσεις καταλαμβάνονται από άτομα του μετάλλου A και οι υπόλοιπες από άτομα του μετάλλου B. Μερικά τυπικά οξειδία αυτής της κατηγορίας είναι τα $LiNbO_3$ και $LiTaO_3$. Τόσο το πλέγμα όσο και οι ιδιότητες αυτών των οξειδίων είναι εντελώς ανάλογα της προηγούμενης κατηγορίας.

Wurtzite

Μια σημαντική κατηγορία οξειδίων είναι αυτή του τύπου ZnO όπου κάθε κατιόν περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου τοποθετημένα στις κορυφές ενός τετραέδρου σε αντίθεση με τις προηγούμενες κατηγορίες όπου τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονταν στις κορυφές οκταέδρου σε σχέση με τα άτομα των μετάλλων. Αυτή η τετραεδρική δομή προέρχεται κυρίως από την έντονη ομοιοπολικότητα των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου (άλλο παράδειγμα αυτής της κατηγορίας μπορεί να θεωρηθεί το SiO_2). Οι κυριότερες από τις επιφάνειες που παρουσιάζονται εδώ είναι οι (0001) και (000 $\bar{1}$) που είναι πολωμένες και οι (10 $\bar{1}$ 0) και (11 $\bar{2}$ 0) που δεν είναι πολωμένες. Οι επιφάνειες αυτές φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Η επιφάνεια (0001) έχει ένα στρώμα από άτομα Zn ενώ η αντίθετη από αυτή ένα στρώμα από άτομα οξυγόνου και για το λόγο αυτό παρουσιάζουν συνολικό φορτίο διάφορο του μηδενός. Οι άλλες δύο όμως επιφάνειες έχουν ίσο αριθμό ανιόντων και κατιόντων. Οι κενές θέσεις οξυγόνου σε αυτές τις επιφάνειες μειώνουν την ηλεκτροστατική θωράκιση μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και έτσι είναι πιθανόν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης, σκαλοπάτια έχουν βρεθεί σε όλες τις επιφάνειες. Μετρήσεις LEED έχουν δείξει πως δεν υφίσταται αναδιάταξη των ατόμων της επιφάνειας αλλά υπάρχουν σημαντικές μετατοπίσεις των ατόμων, ειδικά στην περίπτωση των πολωμένων επιφανειών. Οι μετατοπίσεις αυτές είναι καθοριστικές για τις ενεργειακές στάθμες που εισάγουν οι επιφάνειες. Τέλος, λόγω της συμμετρικής δομής, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά αυτών των οξειδίων θα προσδιορίζονται κυρίως από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου του μετάλλου.

Τα οξείδια του τύπου ZnO παρουσιάζουν τέσσερις κυρίως επιφάνειες εκ των οποίων δύο από αυτές είναι πολωμένες και οι άλλες δύο όχι. Η πολικότητα αυτών των επιφανειών είναι υπεύθυνη για μικρές αναδιατάξεις και μετατοπίσεις των ατόμων της επιφάνειας.



Σχήμα 5.

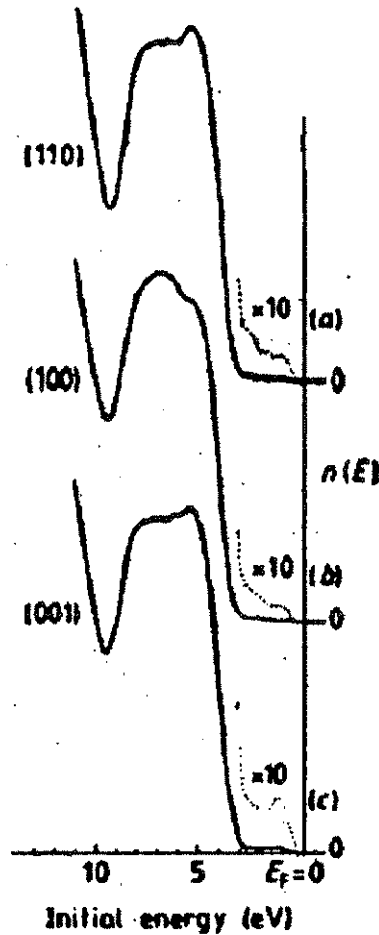
Ηλεκτρονική δομή των επιφανειών των οξειδίων μετάλλων

Εκτός από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των επιφανειών των οξειδίων μετάλλων, εκείνο που παίζει σημαντικό ρόλο ειδικά στην χημική απορρόφηση είναι η φύση των επιφανειακών ηλεκτρονικών καταστάσεων. Παρακάτω θα δούμε μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των επιφανειακών καταστάσεων ανά κατηγορία οξειδίων για να μπορεί κανείς να δει τις ομοιότητες και να συσχετίσει αυτά τα υλικά που είναι κατάλληλα σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Rutile:TiO₂ Ένα από τα περισσότερο μελετημένα οξειδία είναι το TiO₂. Τα άτομα Ti έχουν φορτίο +4 και έτσι η υψηλότερη στάθμη που είναι κατηλειμένη με ηλεκτρόνια είναι η 3p η οποία βρίσκεται περίπου 35eV κάτω από την επιφάνεια Fermi. Η άδεια ζώνη αγωγιμότητας αποτελείται κυρίως από τροχιακά 4s και 4p και βρίσκεται 3.1eV πάνω από τη ζώνη σθένους που αποτελείται κυρίως από 2p τροχιακά του ατόμου του οξυγόνου. Φασματοσκοπικές μετρήσεις σε καθαρές επιφάνειες δίνουν ότι το ενεργειακό φάσμα της επιφάνειας είναι σχεδόν όμοιο με αυτό του εσωτερικού κρυστάλλου. Εκπομπή ηλεκτρονίων παρατηρείται από την ζώνη O 2p εύρους 6eV η οποία αποτελεί και το υψηλότερο σημείο στη ζώνη σθένους. Η κορυφή αυτής της ζώνης βρίσκεται περίπου 3eV κάτω από την επιφάνεια Fermi. Η ζώνη αυτή που παράγεται από την υπέρθεση των O 2p τροχιακών αποτελείται από τροχιακά που συνεισφέρουν στους δεσμούς με τα άτομα του μετάλλου και από τροχιακά κάθετα στους δεσμούς. Τέλος, δεν έχει βρεθεί εκπομπή από το ενεργειακό διάκενο και δεν έχει παρατηρηθεί κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας κοντά στην επιφάνεια⁹. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων για τη ζώνη αγωγιμότητας για τρεις προσανατολισμούς της επιφάνειας, (110), (100) και (001). Και οι τρεις επιφάνειες έδειξαν έλλειψη αναδιατάξεων όπως αποκαλύφθηκε με πειράματα LEED. Και στις τρεις περιπτώσεις επίσης, η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων έδειξε παρόμοια με αυτή του εσωτερικού του κρυστάλλου παρ'όλο που αυτό μπορεί να φαίνεται λίγο περίεργο. Στην πραγματικότητα, οι μετρήσεις αυτές φανερώνουν την μείωση της ηλεκτροστατικής θωράκισης μεταξύ των ατόμων του μετάλλου από την έλλειψη ατόμων οξυγόνου λόγω της ύπαρξης της επιφάνειας. Έτσι, αυτή η μείωση δε φαίνεται να είναι ικανή να μεταβάλλει την ηλεκτρονική δομή στην επιφάνεια. Θεωρητική ανάλυση αυτών των αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τη θεωρητική μέθοδο έδειξε ότι η ύπαρξη της επιφάνειας δεν είναι ικανή να δημιουργήσει επιφανειακές καταστάσεις στο ενεργειακό διάκενο⁹. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό ειδικά στην περίπτωση που προσπαθεί κανείς να εκτιμήσει την επίδραση που θα έχει στην αγωγιμότητα η αφαίρεση επιφανειακών οξυγόνων, λόγω της παρουσίας κάποιου αναγωγικού μορίου¹⁰. Επίσης, ένα άλλο χαρακτηριστικό που συμβάλλει στο μη ακριβή υπολογισμό των επιφανειακών καταστάσεων και στην ομοιότητα που φαίνεται ότι παρουσιάζουν με αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου είναι το γεγονός ότι οι μετρήσεις στην επιφάνεια βασίζονται στο φάσμα των κενών ζωνών στη ζώνη αγωγιμότητας για τις οποίες πειραματικά είναι πολύ δύσκολο να μιλήσει κανείς για το εσωτερικό του κρυστάλλου.

Η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων για τρεις προσανατολισμούς της επιφάνειας του TiO_2 (11), (100) και (001).

Και στις τρεις περιπτώσεις η μέτρηση γίνεται από το επίπεδο Fermi. Η διέγερση έγινε με ακτινοβολία 21.2eV.

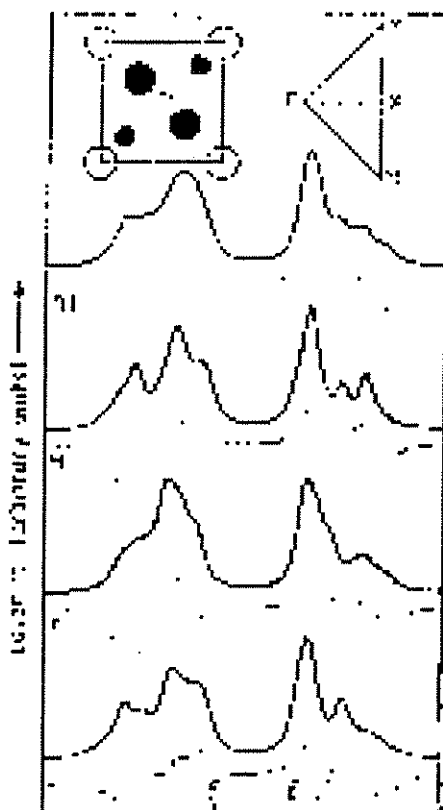


Σχήμα 6.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι θεωρητικά υπολογισμένες πυκνότητες επιφανειακών καταστάσεων. Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο για τον προσδιορισμό των επιφανειακών καταστάσεων αποτελεί η ύπαρξη σημειακών ατελειών. Η κύρια ατέλεια δείχνει από τις μετρήσεις να είναι η κενή θέση οξυγόνου. Προφανώς, για να διατηρηθεί μηδέν το συνολικό φορτίο, πρέπει η κενή αυτή θέση να έχει αρνητικό φορτίο. Έτσι, αυτό το φορτίο δημιουργείται από τα γειτονικά άτομα Τι που εποικίζουν τις ζώνες που προκύπτουν από τα 3d τροχιακά. Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να φανούν στο UPS φάσμα σαν καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό

διάκενο.

Θεωρητικά
υπολογισμένες
πυκνότητες
επιφανειακών
καταστάσεων για τα τρία
βασικά σημεία
συμμετρίας της
επιφάνειας (001).

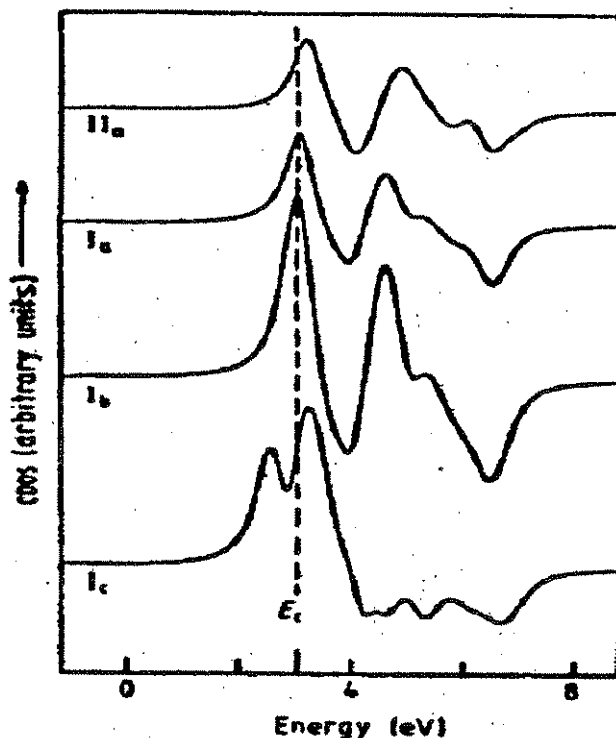


Σχήμα 7.

Οι κενές θέσεις οξυγόνου έχουν μελετηθεί θεωρητικά με διάφορες μεθόδους. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι θεωρητικοί υπολογισμοί για τέσσερα είδη επιφανειακών ατελειών και τις πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων που δημιουργούν. Η καμπύλη IIa αντιστοιχεί στην κενή θέση του γεφυρωμένου οξυγόνου (αυτού που βρίσκεται πάνω από το (110) επίπεδο). Οι καμπύλες Ia και Ib αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες πυκνότητες κενών θέσεων γεφυρωμένου οξυγόνου, ενώ η καμπύλη Ic αντιστοιχεί στην αφαίρεση όλων των γεφυρωμένων οξυγόνων και στην ταυτόχρονη αφαίρεση των οξυγόνων που βρίσκονται αμέσως κάτω από την επιφάνεια. Το αποτέλεσμα που προκύπτει εδώ δείχνει ότι σε αυτήν την περίπτωση δημιουργείται μια

ενεργειακή ζώνη στο διάκενο.

Η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων κατά τη δημιουργία κενών θέσεων γεφυρωμένου οξυγόνου στην επιφάνεια (110). Εδώ φαίνεται η δημιουργία μιας ζώνης μέσα στο ενεργειακό διάκενο (I_c) όταν μεζί με το γεφυρωμένο οξυγόνο αφαιρείται και αυτό κάτω από την επιφάνεια. Αυτές οι καταστάσεις επειδή λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων είναι πιθανόν να συνεισφέρουν σημαντικά στις αλλαγές αγωγιμότητας λόγω της παρουσίας κάποιου αναγωγικού αερίου στην επιφάνεια.



Σχήμα 8.

Συγκεντρώνοντας τα παραπάνω μπορούμε να σχηματίσουμε μια γενική ιδέα για την ηλεκτρονική δομή του TiO_2 . Η επιφανειακές καταστάσεις δε διαφέρουν πολύ από αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου λόγω της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου. Έτσι, για να καλυφθούν τα κενά 4s και 4p τροχιακά του Ti χρειάζεται όχι μόνο η παρουσία της επιφάνειας αλλά και μια πηγή ηλεκτρονίων. Το ρόλο ακριβώς αυτής της πηγής παίζουν οι κενές θέσεις οξυγόνου.

Rutile: SnO_2 ,

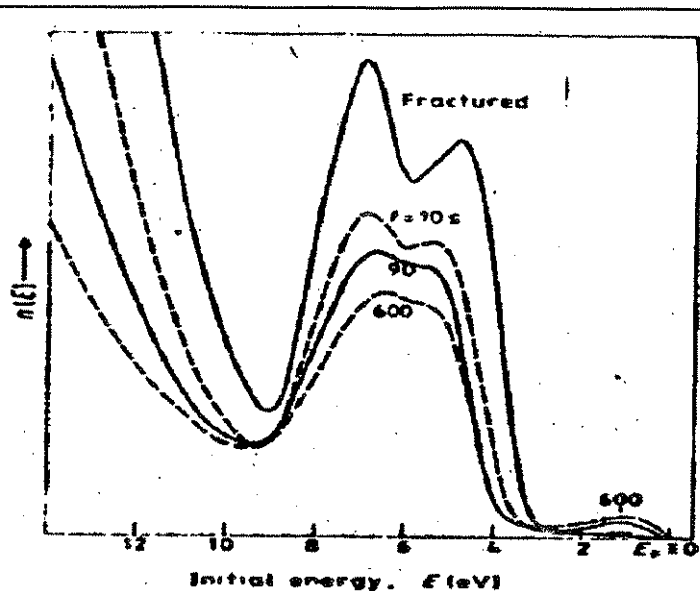
Το διοξείδιο του κασσιτέρου είναι ένα από τα πιο βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα σαν αισθητήρες αερίων. Η ηλεκτρονική δομή στο εσωτερικό του κρυστάλλου χαρακτηρίζεται από το θετικά φορτισμένο άτομο Sn με φορτίο +4 ($4d^{10}5s^05p^0$). Η γεμάτη ζώνη που προέρχεται από τα τροχιακά 4d βρίσκεται περίπου 24eV κάτω από το επίπεδο Fermi, ενώ οι

άδειες ζώνες περίπου 3.6eV πάνω από τη ζώνη σθένους (O 2p). Και εδώ όπως στο διοξείδιο του τιτανίου η ύπαρξη της επιφάνειας και μόνο δεν είναι ικανή να δημιουργήσει επιφανειακές καταστάσεις στο ενεργειακό διάκενο και χρειάζεται η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου για να γίνει αυτό.

Rutile:RuO₂ Λίγα στοιχεία είναι γνωστά για τις επιφανειακές καταστάσεις του RuO₂ παρ'όλο που είναι ένας σημαντικός καταλύτης. Τα βασικά χαρακτηριστικά εδώ είναι ότι δεν παρουσιάζεται αναδιάταξη της επιφάνειας και η παρουσία οξυγόνου στο περιβάλλον της επιφάνειας δείχνει να την σταθεροποιεί¹¹.

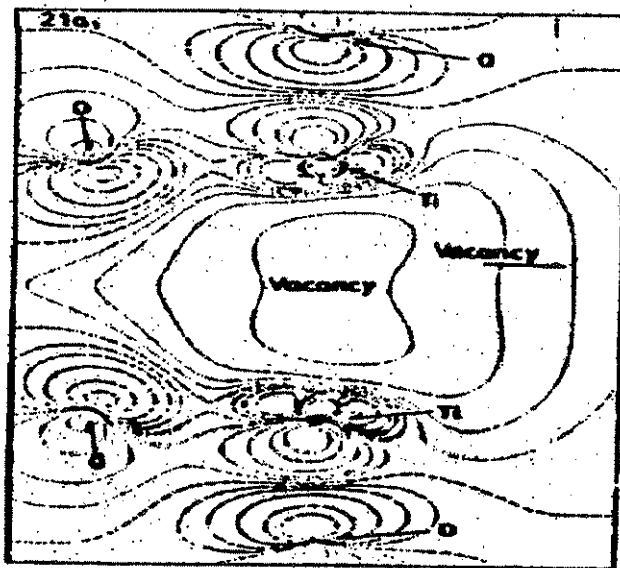
Perovskite:SrTiO₃ Οι ομοιότητες των θέσεων που καταλαμβάνει το τιτάνιο στο SrTiO₃ με τις θέσεις του στο TiO₂ έχουν σαν αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές καταστάσεις στα δύο υλικά να είναι παρόμοιες. Έτσι, το Sr που έχει φορτίο +2 έχει γεμάτη τη ζώνη που παράγεται από τα τροχιακά p και δίνει μια ζώνη περίπου 20 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Τα τροχιακά 5s του ίδιου ατόμου δίνουν μια ζώνη που είναι άδεια αλλά πολύ ψηλότερα από την ζώνη που παράγεται από τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Έτσι, το ενεργειακό διάκενο είναι 3.2eV, συγκρίσιμο με αυτό του TiO₂. Οι επιφανειακές πυκνότητες καταστάσεων και εδώ πολύ δύσκολα μπορούν να διαχωριστούν από αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι πυκνότητες ενεργειακών καταστάσεων για βομβαρδισμό με 500eV Ar⁺ για διαφορετικές δόσεις. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό εδώ είναι ότι η εκπομπή από τα τροχιακά O 2p είναι αρκετά πιο πλατιά από αυτή που αναμένεται στον εσωτερικό κρύσταλλο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία μιας επιφανειακής κατάστασης που επικαλύπτεται με την ζώνη που παράγουν τα O 2p τροχιακά. Τέλος, όσον αφορά τις κενές θέσεις του οξυγόνου στην επιφάνεια αυτές όπως είναι αναμενόμενο αλληλεπιδρούν κυρίως με τα άτομα του τιτανίου. Στο σχήμα 10 φαίνεται η επίδραση μιας τέτοιας κενής θέσης στις δυναμικές γραμμές του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται από τα φορτισμένα άτομα της επιφάνειας. Και εδώ η κενή θέση δημιουργεί ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο διάκενο και το φορτίο της εντοπίζεται στα γειτονικά άτομα τιτανίου. Όπως προαναφέραμε, μόνο μια τέτοια πηγή φορτίου είναι δυνατόν να δημιουργήσει μέσα στο ενεργειακό διάκενο κατελειμμένες καταστάσεις. Τέλος, επειδή εδώ οι μετρήσεις LEED δεν έχουν την ποιότητα που βλέπουμε στο οξείδιο του τιτανίου, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μάλλον η επιφάνεια αποτελείται από τοπικές ομάδες ατόμων παρά από ένα τέλειο επίπεδο.

UPS φάσμα για
 διάφορους χρόνους
 βομβαρδισμού της
 επιφάνειας SrTiO_3 με
 ιόντα αργού ενέργειας
 500eV. Εδώ φαίνεται
 καθαρά πως η αρχική
 επιφάνεια η οποία
 αποτελούνταν από
 μεγάλο αριθμό
 ασυνεχειών, με την
 πάροδο του χρόνου
 καταργείται και
 επανέρχεται ίσως σε
 μεγαλύτερη
 στοιχειομετρία.



Σχήμα 9.

Θεωρητικοί υπολογισμοί
 για τις ισιδυναμικές
 γραμμές όπως αυτές
 σχηματίζονται μετά από
 μια αφαίρεση
 πλεγματικού οξυγόνου
 της επιφάνειας SrTiO_3 .
 Και εδώ φαίνεται πως η
 αντιστάθμιση του
 φορτίου της κενής θέσης
 γίνεται από τα γειτονικά
 άτομα Ti.



Σχήμα 10.

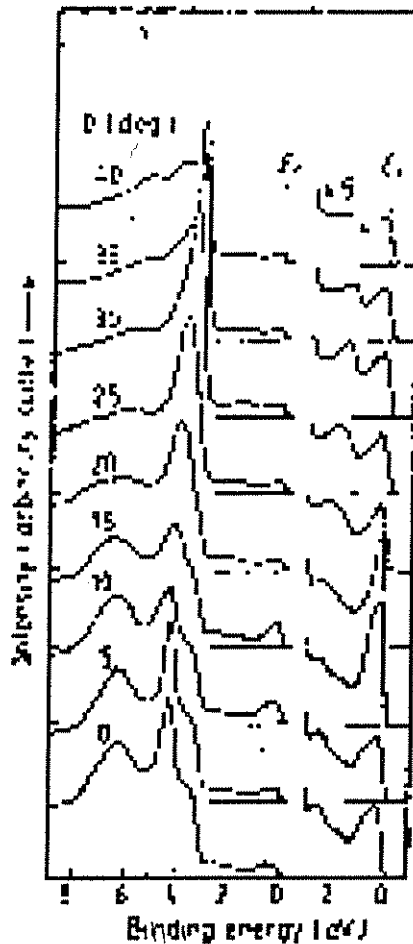
Perovskite: $BaTiO_3$,

Εδώ οι μετρήσεις έχουν δείξει παρόμοια συμπεριφορά των επιφανειακών καταστάσεων με το $SrTiO_3$. Οι κενές θέσεις οξυγόνου δίνουν και εδώ μια ενεργειακή κατάσταση 1eV περίπου κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας και συνδέονται με το φορτίο της κενής θέσης που αντισταθμίζεται από τα γειτονικά άτομα Ti.

Perovskite: WO_3 , Na_xWO_3

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα από UPS μετρήσεις για διάφορες γωνίες πρόσπτωσης (η γωνία μεταβάλλει το μέσο μήκος που κινούνται τα ηλεκτρόνια ανάλογα με τον προσανατολισμό της επιφάνειας) στο $Na_{0.85}WO_3$.

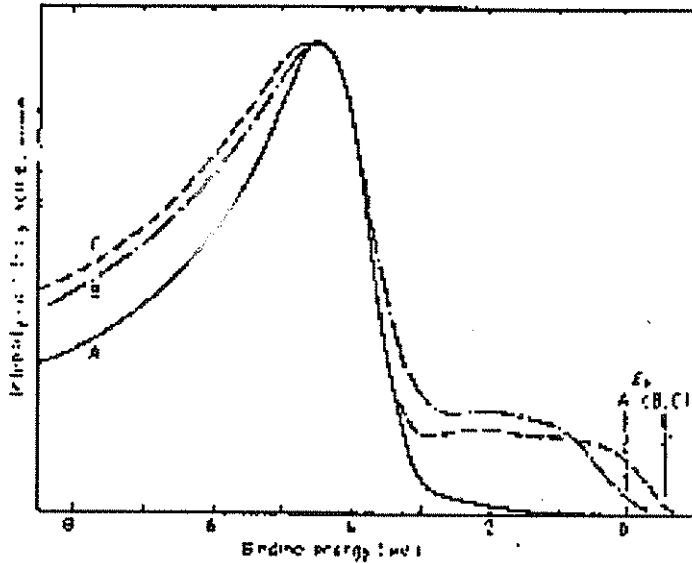
UPS φάσμα για διάφορες γωνίες πρόσπτωσης της αρχικής δέσμης στο $Na_{0.85}WO_3$. Εδώ μπορεί κανείς να διακρίνει την παρουσία μιας δεύτερης ζώνης αγωγιμότητας κοντά στο σημείο Γ.



Σχήμα 11.

Εδώ είναι φανερή η ύπαρξη μιας πυκνότητας επιφανειακών καταστάσεων από 0 ως 1eV κάτω από την επιφάνεια Fermi. Το γεγονός ότι αυτές οι καταστάσεις δεν παρατηρούνται σε υλικά με $\chi < 0.25$ οφείλεται στο γεγονός ότι εδώ δεν υπάρχει μεταλλικός χαρακτήρας και η ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζει κλίση στην επιφάνεια¹². Όσον αφορά τις σημειακές ατέλειες το σχήμα 12 δείχνει τα αποτελέσματα από UPS μετρήσεις για διάφορες ατέλειες της επιφάνειας.

Οι διάφορες ατέλειες και οι επιφανειακές καταστάσεις που επάγον φαίνονται για το WO_3 στο διπλανό σχήμα με τις μετρήσεις UPS 21.2eV. Εδώ αρχικά η επιφάνεια ήταν σχεδόν τέλεια αλλά με κάποιες ασυνέχειες (A) και στη συνέχεια μετά από βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια (B) και άτομα Ar^+ (C).



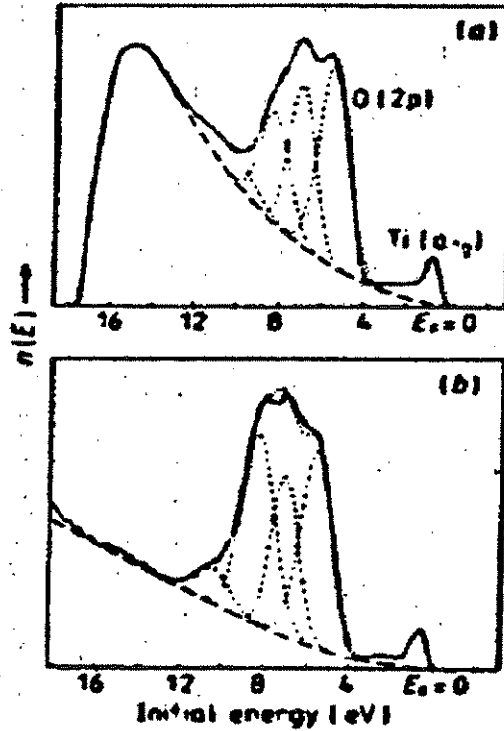
Σχήμα 12.

Corundum: Ti_2O_3

Στο Ti_2O_3 το άτομο του τιτανίου έχει φορτίο +3, πράγμα που σημαίνει ότι το τροχιακό 3d είναι κατελλειμένο με ένα ηλεκτρόνιο. Η σύζευξη αυτών των τροχιακών από τα γειτονικά άτομα τιτανίου δίνει ένα μικρό ενεργειακό διάκενο της τάξης του 0.1eV. Εδώ οι μετρήσεις δίνουν ότι η επιφανειακές καταστάσεις είναι σχεδόν ίδιες με αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου και οι ενδείξεις από LEED δείχνουν μια σχεδόν τέλεια (10 ± 2) επιφάνεια. Στο σχήμα 13 φαίνονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις UPS με ενέργειες 21.2 και 40.8eV. Στο σχήμα αυτό φαίνεται καθαρά ο διαχωρισμός των ζωνών που δημιουργούν τα τροχιακά του τιτανίου 3d και του οξυγόνου 2p. Επίσης, το ενεργειακό διάκενο φαίνεται κενό από επιφανειακές καταστάσεις που σε συνδυασμό με το γεγονός ότι

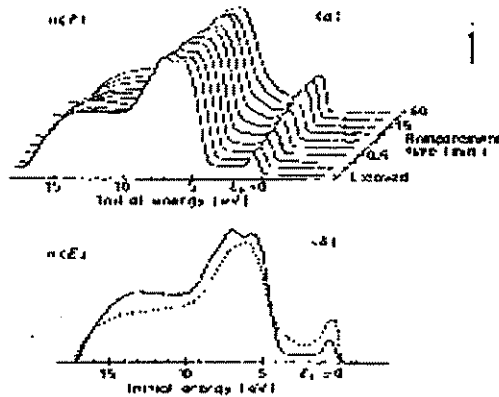
η πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων είναι ίδια με αυτή του εσωτερικού κρυστάλλου αποδεικνύει τον ισχυρισμό μας.

Οι μετρήσεις UPS στο Ti_2O_3 δείχνουν το σαφή διαχωρισμό των ενεργειακών ζωνών που δημιουργούν τα τροχιακά του τιτανίου με αυτά του οξυγόνου ακριβώς όπως και στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Επίσης, δεν παρατηρούνται ενεργειακές καταστάσεις στο διάκενο.



Σχήμα 13.

Το UPS φάσμα μετά από βομβαρδισμό της επιφάνειας με άτομα Ar^+ δείχνει πως δεν προκαλούνται επιπλέον επιφανειακές καταστάσεις.



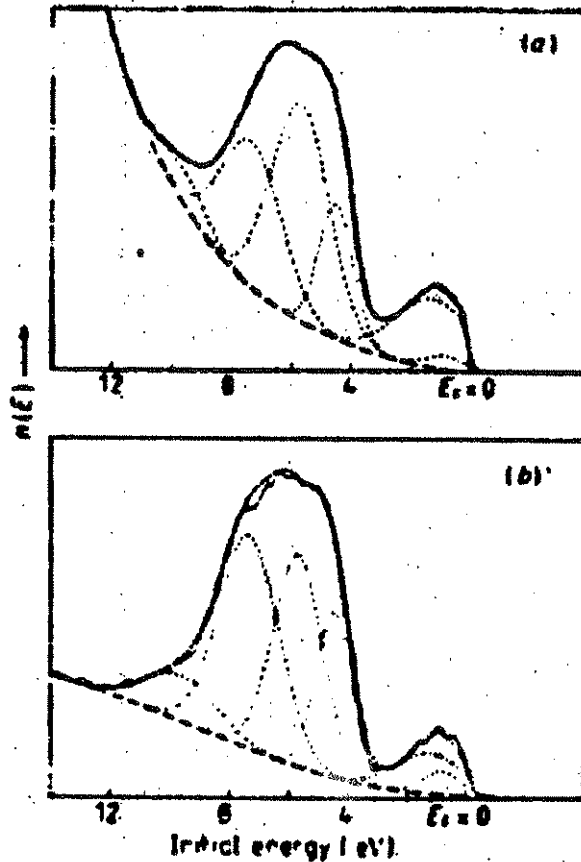
Σχήμα 14.

Στο σχήμα 14 επίσης φαίνεται και η σταθερότητα της επιφάνειας μετά από βομβαρδισμό με άτομα Ar^+ .

Corundum: V_2O_3

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για το V_2O_3 . Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα από UPS μετρήσεις που δηλώνουν ότι οι επιφανειακές καταστάσεις για την (10 $\bar{1}$ 2) επιφάνεια είναι ίδιες με αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου. Σε αυτό συμβάλλει και το γεγονός ότι οι καταστάσεις αυτές δεν αλλάζουν μετά από βομβαρδισμό της επιφάνειας.

UPS φάσμα για δύο ενέργειες πρόσπτωσης, 21.2 και 40.8 eV. Εδώ φαίνεται ότι στην περίπτωση του τριοξειδίου του βαναδίου οι επιφανειακές καταστάσεις δεν διαφέρουν πολύ από αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου αφού το φάσμα δε διαφέρει σημαντικά για τις δύο ενέργειες.



Σχήμα 15.

Corundum: Al_2O_3

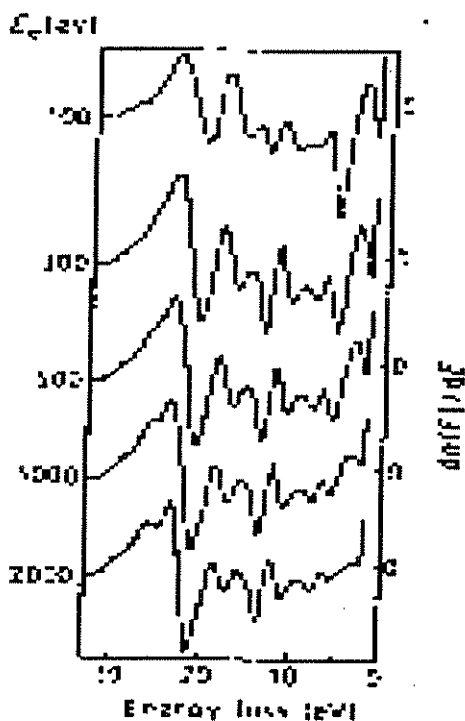
Παρ'όλο που η αλουμίνα είναι ένα από τα πιο ευρέως

χρησιμοποιούμενα τεχνολογικά υλικά, λίγα μόνο πειράματα έχουν γίνει για τον προσδιορισμό των επιφανειακών της καταστάσεων. Και εδώ όμως οι ενδείξεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως οι επιφανειακές καταστάσεις δεν πρέπει να διαφέρουν από αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου¹³.

Rocksalt: MgO

Τα έντονα μονωτικά χαρακτηριστικά του MgO έχουν αποθερύνει πολλούς ερευνητές από τον προσδιορισμό των επιφανειακών καταστάσεων αυτών των υλικών. Παρ'όλα αυτά XPS μετρήσεις, που είναι λιγότερο ευαίσθητες σε επιφανειακά φαινόμενα, έχουν δείξει πως δεν συντρέχει λόγος να διαφέρουν οι επιφανειακές καταστάσεις της (100) επιφάνειας από αυτές του εσωτερικού κρυστάλλου. Στο σχήμα 16 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα από LEELS μετρήσεις.

Η σταθερότητα της επιφάνειας (100) του MgO φαίνεται καθαρά από το διπλανό σχήμα όπου παρουσιάζεται το EELS φάσμα για έκθεση της επιφάνειας σε 1000eV ηλεκτρονικής δόσης για 30 περίπου λεπτά. Η ενέργεια πρόσπτωσης 100 eV είναι πολύ ευαίσθητη από τις επιφανειακές καταστάσεις ενώ αυτή των 2000 eV είναι ευαίσθητη από τις ενεργειακές καταστάσεις του εσωτερικού κρυστάλλου.



Σχήμα 16.

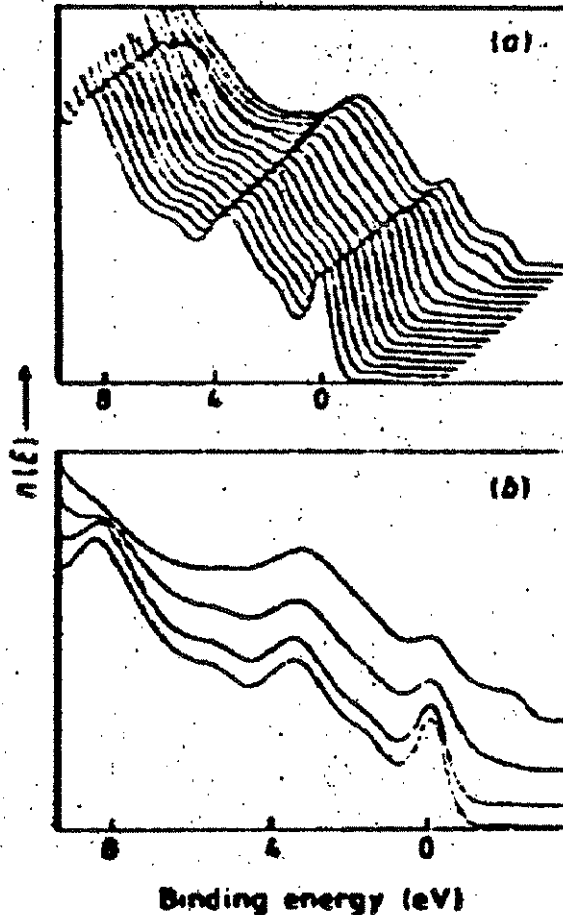
Εδώ παρατηρεί κανείς δύο διαφορές όσον αφορά την επιφάνεια (μικρές ενέργειες ηλεκτρονίων) και το εσωτερικό του κρυστάλλου (μεγάλες ενέργειες ηλεκτρονίων). Η κορυφή που παρουσιάζεται

στα 6eV περίπου προκύπτει από επιφανειακές καταστάσεις που εισάγει η παρουσία της τέλει επιφάνειας ενώ η κορυφή στα 2eV περίπου προκύπτει από ατέλειες στην επιφάνεια. Τέλος, και αυτή η επιφάνεια είναι αρκετά αναισθητή σε βομβαρδισμό από ιόντα Ar^+ , πράγμα που δηλώνει μεγάλη σταθερότητα.

Rocksalt: NiO

Το οξείδιο του νικελίου είχε για χρόνια προκαλέσει πολλά ερωτηματικά στους ερευνητές. Το ενεργειακό διάκενο προσδιορίστηκε μόλις το 1984 και βρέθηκε 4.3eV¹⁴. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται UPS μετρήσεις κατά το βομβαρδισμό της επιφάνειας (100) με ιόντα Ar^+ .

Μετρήσεις UPS μετά από διαφορετικές δόσεις βομβαρδισμού της (100) επιφάνειας του NiO με ιόντα Ar^+ (a). Στο (b) μερικές από τις καμπύλες του (a) έχουν επιλεγεί στην ίδια κλίμακα. Τρεις κορυφές παρουσιάζονται με την αύξηση της πυκνότητας των ατελειών: δύο από αυτές (στα 0 και 6eV) προέρχονται από τα 3d τροχιακά του Ni ενώ η τρίτη (στα 4eV περίπου) προέρχεται από τα 2p τροχιακά του οξυγόνου. Αυτές οι μετρήσεις επιβεβαιώνονται αν θεωρήσουμε ότι η κύρια επιφανειακή ατέλεια είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου.



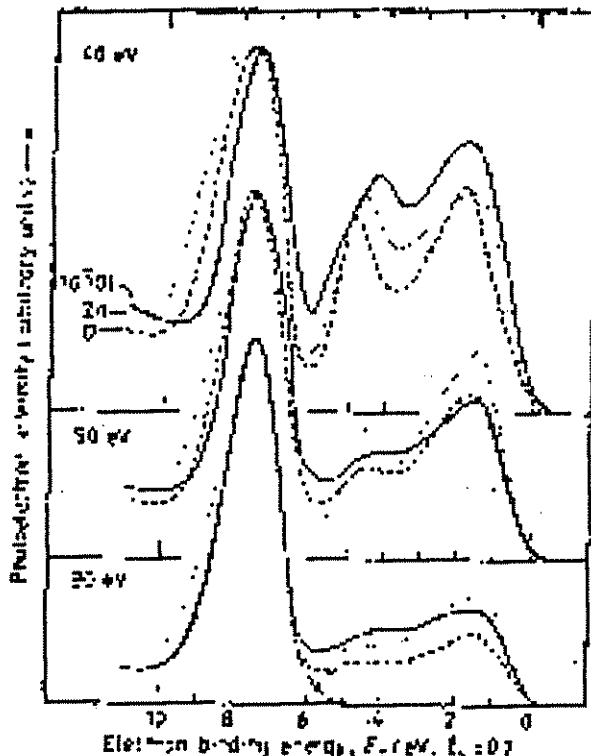
Σχήμα 17.

Εδώ παρατηρούμε πως με την αύξηση της πυκνότητας ατελειών νέες επιφανειακές καταστάσεις δημιουργούνται. Η βασική κορυφή κοντά στο επίπεδο Fermi προέρχεται κυρίως από τα 3d τροχιακά του Ni, ενώ η κορυφή κοντά στα 4eV πάνω από το επίπεδο Fermi προέρχεται από 2p τροχιακά του οξυγόνου. Και εδώ έχει θεωρηθεί ότι η κύρια επιφανειακή ατέλεια είναι η κενή θέση οξυγόνου.

Wurtzite: ZnO

Η τετραεδρική δομή του ZnO όπως αναφέραμε είναι σπάνια για οξείδια μετάλλων. Το ενεργειακό διάκενο εδώ είναι 3.4eV και διαχωρίζει την κορυφή της ζώνης σθένους που παράγεται από τα τροχιακά 2p του οξυγόνου από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας που παράγεται από τα 4s τροχιακά του Zn. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε τις μετρήσεις UPS για διάφορες επιφάνειες του ZnO.

UPS μετρήσεις για τις επιφάνειες (1010) με 40eV, (0001) με 50eV και (0001) με 80eV. Η μέτρηση αρχίζει από την κορυφή της ζώνης σθένους. Και στις τρεις περιπτώσεις εκείνο που φαίνεται καθαρά είναι ότι υπάρχει μια κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας. Επίσης διακρίνεται η ζώνη 2p του οξυγόνου με εύρος περίπου 6eV και η ζώνη 3d του Zn με εύρος 3eV.

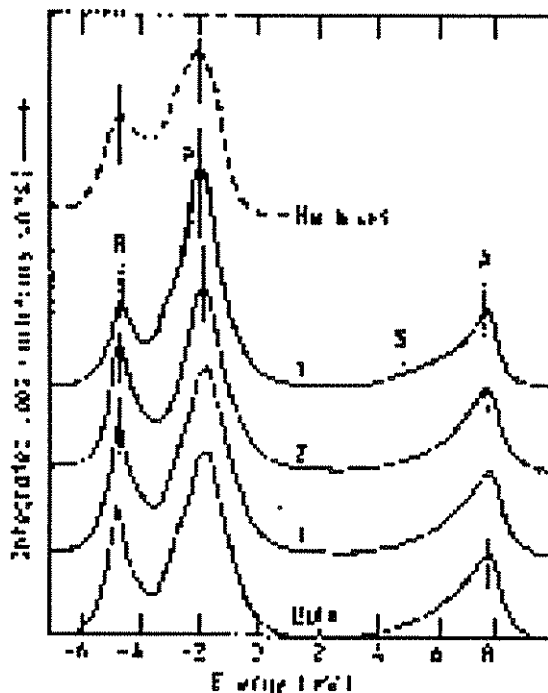


Σχήμα 18.

Θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν δώσει για τις επιφάνειες (1010)

ότι κυριαρχούν οι διάφοροι συντονισμοί παρά οι επιφανειακές καταστάσεις στο ενεργειακό διάκενο¹⁵. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι υπολογισμοί αυτοί και συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις UPS.

Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων στην επιφάνεια (10 $\bar{1}0$) του ZnO δείχνουν πως οι συντονισμοί (κάθετες γραμμές) είναι αυτές που κυριαρχούν παρά οι καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό διάκενο.



Σχήμα 19.

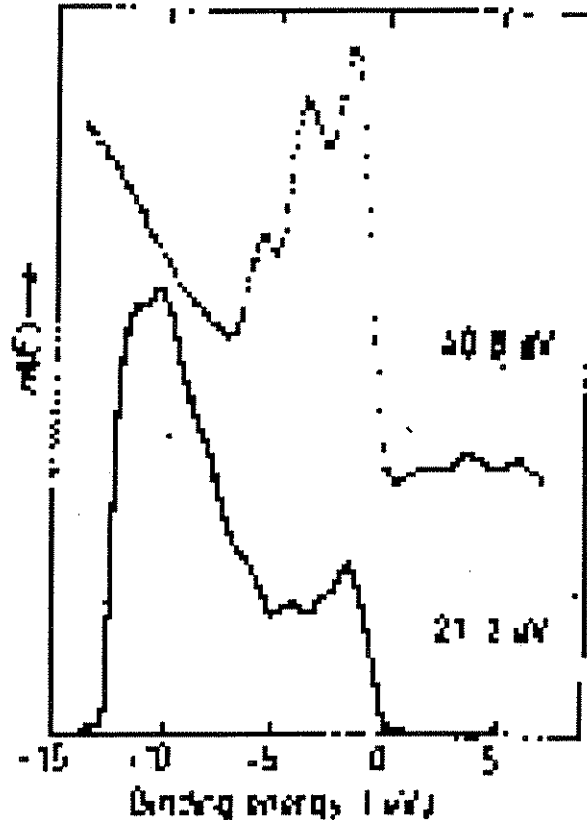
Όσον αφορά τις σημειακές ατέλειες της επιφάνειας, και εδώ η κυρίαρχη ατέλεια είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου. Έτσι, οι καταστάσεις που εισάγουν οι κενές θέσεις μπορούν να διακριθούν στα φάσματα UPS και προέρχονται κυρίως από την μερική εποίκιση των 4s τροχιακών του Zn για την αντιστάθμιση του φορτίου που εισάγουν οι κενές θέσεις.

Μια ειδική περίπτωση: MoO₃

Το τριοξείδιο του μολυβδενίου είναι ένα από τα πλέον βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατάλυση. Οι επιφάνειες αυτών των υλικών μπορούν να παρουσιάσουν ένα μεγάλο αριθμό από ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της ιδιομορφίας του μολυβδενίου να εμφανίζεται με πολλά σθένη. Το ενεργειακό διάκενο εδώ είναι 2.8eV και διαχωρίζει τα 2p τροχιακά του οξυγόνου από τα 4d και

5s τροχιακά του μολυβδενίου. Στα επόμενα σχήματα φαίνεται η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων για τέλειες (010) επιφάνειες και για επιφάνειες βομβαρδισμένες με ιόντα Ar^+ .

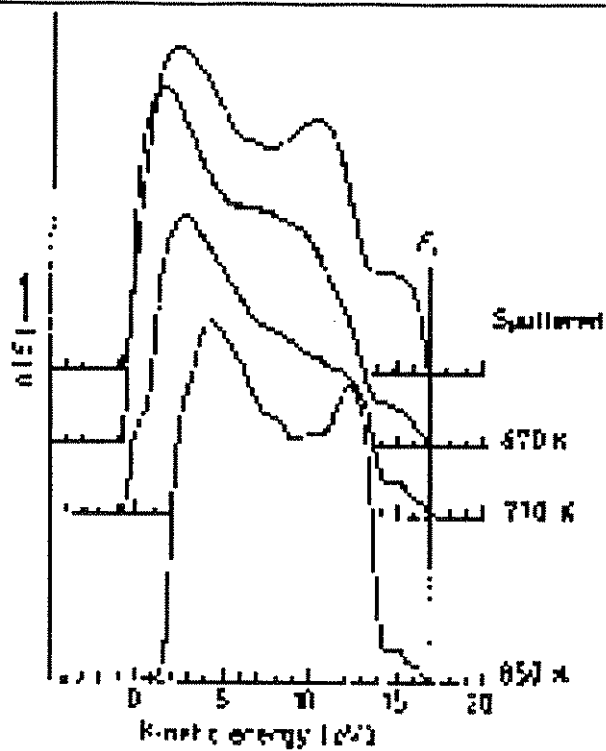
Μετρήσεις UPS με 21.2 και 40.8eV για την επιφάνεια (010) του MoO_3 . Το εύρος της εκπομπής των τροχιακών 2p του οξυγόνου είναι περίπου 7eV και παρατηρούνται τέσσερις κορυφές εκπομπής μέσα στο ενεργειακό διάκενο



Σχήμα 20.

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση που μπορεί κανείς να κάνει στην περίπτωση επιφανειών με ατέλειες είναι ότι η θερμική ανόπτυση αποκαταστά πλήρως τη στοιχειομετρία στην επιφάνεια κάτι που φαίνεται από το σχήμα 21. Παρατηρείστε ότι οι κορυφές που παρατηρούνται μέσα στο ενεργειακό διάκενο εξαλείφονται τελείως με ανόπτυση στους 850 °K και προκύπτει το ίδιο φάσμα με αυτό του σχήματος 20. Και εδώ, η κύρια σημειακή ατέλεια θεωρείται ότι είναι η κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του υλικού.

Μετρήσεις UPS μετά από βομβαρδισμό της επιφάνειας (010) του MoO_3 με ιόντα Ar^+ . Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν στα φάσματα που επιτεύχθηκαν μετά από θερμική ανόπτωση στην αντίστοιχη θερμοκρασία. Παρατηρείστε εδώ ότι οι κορυφές που παρατηρούνται στο ενεργειακό διάκενο αποκαθίστανται πλήρως με ανόπτωση στους 850 °K, και η επιφάνεια αποκτά πάλι τη στοιχειομετρία της.



Σχήμα 21.

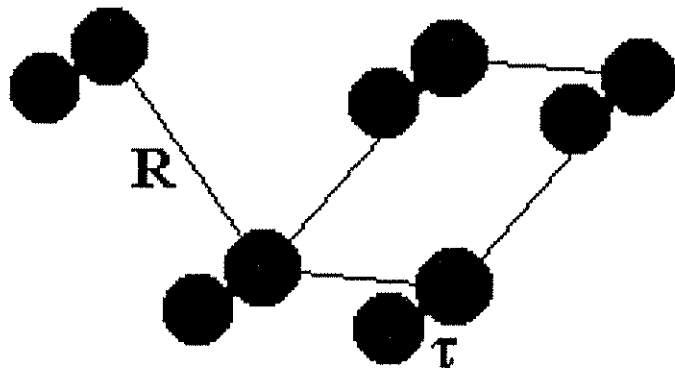
Συμπεράσματα

Σαν συμπέρασμα από τις μετρήσεις που παρουσιάστηκαν για τα διάφορα οξειδία μετάλλων μπορεί κανείς να πει πως η έντονη πολικότητα των κρυστάλλων αυτών που προέρχεται φυσικά από τη μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου είναι υπεύθυνη για τη μεγάλη ποικιλία χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν. Τέλος, όσον αφορά τις επιφάνειές τους, εκείνο το οποίο καθορίζει τις ιδιότητές τους είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου. Το αποτέλεσμα αυτών των θέσεων είναι διπλό: πρώτα επειδή δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων και δεύτερον επειδή είναι φορτισμένες με θετικό φορτίο.

2.2 Θεωρητική μέθοδος ισχυρού δεσμού

Εισαγωγή Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε μια μέθοδο υπολογισμού των ενεργειακών καταστάσεων ενός κρυστάλλου που έχει μεγάλη εφαρμογή ειδικά στην περίπτωση ημιαγωγών με μεγάλο ενεργειακό διάκενο και μονωτές¹⁶. Η μέθοδος ξεκινά από την υπόθεση ότι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο μπορούν να γραφούν σαν επαλληλία των ατομικών τροχιακών. Επιλέγεται δηλαδή σαν βάση το σύνολο αυτό, που ικανοποιεί την Χαμιλτονιανή τοπικά κοντά στα άτομα. Η υπόθεση αυτή βέβαια δεν είναι εντελώς σωστή γιατί η βάση αυτή δεν είναι πλήρης (θα έπρεπε κανείς να λάβει υπ'όψιν του και τις καταστάσεις των ατομικών τροχιακών με θετικές ενέργειες).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα που η μοναδιαία κυψελίδα δεν αποτελείται μόνο από ένα είδος ατόμου. Με R συμβολίζεται το διάνυσμα του πλέγματος Bravais και με τ η σχετική θέση των ατόμων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα.



Σχήμα 22.

Στο σχήμα 22 φαίνεται η διάταξη μιας διατομική μοναδιαίας κυψελίδας. Το διάνυσμα R δείχνει τα σημεία του πλέγματος Bravais ενώ το διάνυσμα τ δείχνει τη σχετική θέση των ατόμων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα. Επειδή τα οξείδια μετάλλων έχουν μοναδιαίες κυψελίδες με περισσότερα από ένα άτομα, θα αναπτύξουμε τη θεωρητική μέθοδο ισχυρού δεσμού για τέτοιες γενικές περιπτώσεις. Θεωρούμε το γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών:

$$\chi_{\vec{k}}^{\alpha\nu} = \frac{1}{\sqrt{N_3}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j + \vec{\tau}_\nu)} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{\tau}_\nu) \quad (1)$$

όπου ο δείκτης α σημαίνει το είδος του ατομικού τροχιακού (s,p,d,..), ο δείκτης ν αριθμεί τα διάφορα άτομα μέσα στη

μοναδιαία κυψελλίδα, το k είναι το κυματόνυσμα και N_3 είναι ο συνολικός αριθμός ατόμων στον κρύσταλλο. Οι κυματοσυναρτήσεις ψ είναι τα ατομικά τροχιακά. Όπως παρατηρεί κανείς οι συναρτήσεις χ ικανοποιούν το θεώρημα Bloch. Η κυματοσυνάρτηση τώρα μπορεί να γραφεί:

$$\psi_{nk}^0 = \sum_{av} C_{av}^n \chi_{\vec{k}}^{av}(\vec{r}) \quad (2)$$

όπου το n αριθμεί τις ζώνες. Αφού έχουμε θεωρήσει σαν βάση του χώρου των λύσεων τις συναρτήσεις χ , αρκεί να διαγωνοποιήσουμε τον πίνακα $\langle \chi | H | \chi \rangle$, όπου ο τόνος σημαίνει διαφορετικούς δείκτες, για κάθε κυματόνυσμα k . Τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα θα είναι οι τιμές της ενέργειας (ιδιοτιμές του προβλήματος). Για να προσδιορίσουμε τους συντελεστές C και άρα τις κυματοσυναρτήσεις θα λύσουμε το γραμμικό σύστημα:

$$\sum_{av} (H_{av,a'\nu}^{0\vec{k}} - E_{nk}^0 \delta_{av}) C_{av} = 0 \quad (3)$$

Για τη διαγωνοποίηση θα χρειαστούμε τα στοιχεία $\langle \psi | H | \psi \rangle$. Λόγω της περιοδικότητας του κρυστάλλου, τα στοιχεία μπορούν να γραφούν:

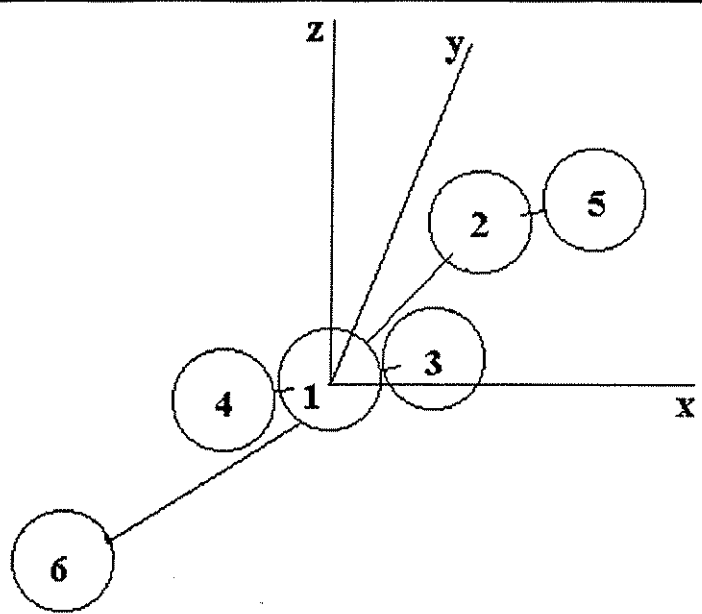
$$H_{av,a'\nu}^{0\vec{k}} = \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{R}_j + \vec{r}_{\nu} - \vec{r}_a)} \langle \psi_a(\vec{r} - \vec{r}_a) | H^0 | \psi_{a'}(\vec{r} - \vec{r}_{\nu}) \rangle \quad (4)$$

Προφανώς, όσο περισσότερους γείτονες λαμβάνουμε υπ' όψιν μας, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η διάσταση του πίνακα.

*Ημειπειρική μέθοδος
ισχυρού δεσμού και
εφαρμογή στο SnO_2*

Θα δούμε τώρα μια παραλλαγή της μεθόδου όπου οι τιμές $\langle \psi | H | \psi \rangle$ θεωρούνται σαν παράμετροι. Η προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα θα προσδιορίσει και την τιμή αυτών των παραμέτρων. Η σημασία αυτών των παραμέτρων δεν είναι άλλη από το βαθμό επικάλυψης δύο ατομικών τροχιακών. Η επικάλυψη είναι ανεξάρτητη του τύπου του κρυσταλλικού πλέγματος και εξαρτάται μόνο από την απόσταση των ατόμων. Επίσης, αρκεί κανείς να λάβει υπ' όψιν του μόνο τα εξωτερικά τροχιακά αφού τα εσωτερικά δε θα προσδιορίζουν τιποτε άλλο από την βαθιά ζώνη σθένους. Τα κενά τροχιακά πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν γιατί δίνουν τις δι' άφορες αζώνες αγωγιμότητας. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και σαν ημειπειρική μέθοδος ισχυρού δεσμού. Για πολλά επίσης υλικά αυτές οι παράμετροι είναι δυνατόν να βρεθούν από την βιβλιογραφία. Στα οξείδια των μετάλλων που γενικά είναι ημιαγωγοί με μεγάλα ενεργειακά διάκενα η επιλογή ενός ή δύο κοντινότερων γειτόνων αρκεί. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελλίδα του διοξειδίου του κασσιτέρου.

Η μοναδιαία κυψελίδα του διοξειδίου του κασσιτέρου αποτελείται από έξι άτομα, δύο Sn (1,2) και τέσσερα O (3,4,5,6). Οι σχετικές θέσεις είναι: $\tau_1=(0,0,0)$
 $\tau_2=(a/2, a/2, c/2)$
 $\tau_3=(au, au, 0)$
 $\tau_4=(-au, -au, 0)$
 $\tau_5=(a(1/2+u), a(1/2-u), c/2)$
 $\tau_6=(-a(1/2+u), -a(1/2-u), c/2)$
 Οι μονάδες είναι σε Å.



Σχήμα 23.

Το διάνυσμα R των σημείων στο πλέγμα Bravais δίνεται:

$$\vec{R}_j = \vec{R}_{nmi} = (n \cdot a, m \cdot a, l \cdot c)$$

όπου $a=4.7157 \text{ \AA}$ και $c=3.186 \text{ \AA}$. Στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν θα λάβουμε υπ' όψιν μόνο αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κοντινότερων γειτόνων. Τέλος, θα λάβουμε υπ' όψιν τα τροχιακά 5s και 5p του κασσιτέρου και τα τροχιακά 2p του οξυγόνου. Έτσι, η άθροιση θα γίνει μόνο πάνω σε επτά όρους, τον κεντρικό και τους έξι γείτονες. Αν εισάγουμε τους συντελεστές:

$$d_{a'jV}^{av} = \langle \varphi_a(\vec{r}-\vec{\tau}_j) | H^0 | \varphi_a(\vec{r}-\vec{R}_j-\vec{\tau}_V) \rangle \quad (6)$$

τα στοιχεία πίνακα γράφονται:

$$H_{av,a'jV}^{0\vec{k}} = \sum_{j=1}^7 e^{i\vec{k}(\vec{R}_j+\vec{\tau}_V-\vec{\tau}_a)} d_{a'jV}^{av} \quad (7)$$

Συνολικά έχουμε 1008 παραμέτρους d και έναν πίνακα 12×12 . Η διάσταση βέβαια θα αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν διαχωρίσουμε τα τροχιακά p σε π και σ . Μια άλλη προσέγγιση στο πρόβλημα είναι να θεωρήσουμε μόνο του κοντινότερους γείτονες, όχι πάνω στο πλέγμα Bravais, αλλά με βάση τις απόλυτες αποστάσεις των ατόμων. Εδώ θα μειωθεί δραστικά ο

αριθμός των παραμέτρων. Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση σε αυτήν την περίπτωση. Θα αμελήσουμε επίσης τα τροχιακά s του οξυγόνου μιας και αυτά είναι πολύ βαθιά στη ζώνη σθένους. Επίσης σε μια πρώτη προσέγγιση θα θεωρήσουμε τις αλληλεπιδράσεις των s τροχιακών των ατόμων του κασσιτέρου, των p τροχιακών των ατόμων του οξυγόνου και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των s τροχιακών του κασσιτέρου και των p τροχιακών του οξυγόνου. Έτσι, ο πίνακας που θα προκύψει θα είναι διάστασης 6×6 . Η αρίθμηση των ατόμων είναι αυτή του σχήματος 23.

Αλληλεπίδραση 1Sn-1Sn

Το κοντινότερο άτομο Sn βρίσκεται στη θέση $(0,0,c)$ και παίρνουμε τους όρους:

$$\varepsilon_s + 2s_c \cos(k_z c) \quad (8)$$

όπου το \cos προκύπτει επειδή υπάρχουν δύο γείτονες στις θέσεις $(0,0,c)$ και $(0,0,-c)$. Με s_c συμβολίζουμε την επικάλυψη των s τροχιακών που βρίσκονται σε απόσταση c .

Αλληλεπίδραση 1Sn-2Sn

Εδώ υπάρχουν συνολικά 8 γείτονες σε απόσταση $(2a^2+c^2)^{1/2}/2$. Θα προκύψουν τελικά όροι της μορφής:

$$8 s \cos(k_z \frac{c}{2}) \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \quad (9)$$

όπου με s συμβολίζουμε την επικάλυψη των s τροχιακών που βρίσκονται σε απόσταση $(2a^2+c^2)^{1/2}/2$.

Αλληλεπίδραση 1Sn με 3O και 4O

Μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε ότι η αλληλεπίδραση των s τροχιακών του κασσιτέρου 1 με τα p τροχιακά των οξυγόνων 3,4 θα είναι συζηγείς ποσότητες. Έτσι, το στοιχείο 13 του πίνακα θα είναι:

$$s_{p1} e^{-i(k_x+k_y)au} \quad (10)$$

και το στοιχείο 14 το συζηγές του.

Αλληλεπίδραση 2Sn με 5O και 6O

Το άτομο του κασσιτέρου 2 έχει δύο γείτονες και τα στοιχεία πίνακα 25 και 26 είναι συζηγής. Έτσι, το στοιχείο 25 θα είναι:

$$s_{p2} e^{-i(k_x+k_y)\frac{a}{2}-au} \quad (11)$$

Εδώ, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κασσιτέρου 2 με τα οξυγόνα 3 και 4 είναι όμοιες με αυτές του κασσιτέρου 1 αλλά με μια περιστροφή 90° . Αρκεί δηλαδή να αλλάξουμε το k_x σε k_y και το k_y σε $-k_x$. Το ίδιο ισχύει και για τις αλληλεπιδράσεις του κασσιτέρου 1 με τα οξυγόνα 5

και 6.

Αλληλεπίδραση 10-10

Όλα τα διαγώνια στοιχεία του υποπίνακα που περιέχει τις αλληλεπιδράσεις των οξυγόνων είναι ίδια και της μορφής:

$$\varepsilon_p + p_c \cos(k_z c) \quad (12)$$

όπου ε_p είναι η ενέργεια του p τροχιακού και p η επικάλυψη των p τροχιακών του οξυγόνου σε απόσταση c .

Αλληλεπίδραση 30-40
και 60-50

Εδώ πάλι προκύπτει ένας γείτονας και ο όρος είναι:

$$p_1 e^{-i(k_x + k_y)2a(u-1)} \quad (13)$$

Σημειώνουμε πως η αλληλεπίδραση μεταξύ 60 και 50 είναι σε γωνία 90° ως προς τα 30 και 40.

Αλληλεπίδραση 30-50
και 60

Τα στοιχεία 35 και 46 θα είναι συζυγή όπως και τα 36 και 45. Για το στοιχείο 35 έχουμε:

$$2p_2 \cos(k_z \frac{c}{2}) e^{i(k_x \frac{a}{2} + k_y (\frac{a}{2} - 2au))} \quad (14)$$

Όμοια προκύπτει και για το στοιχείο 36 αν το περιστρέψουμε κατά 90 μοίρες. Ο πίνακας λοιπό που προκύπτει είναι:

	1Sn	2Sn	30	40	50	60
1Sn	f	h	v	v'	w	w'
2Sn		f	v	v'	w	w'
30			g	a	b	b
40				g	b'	b'
50					g	a'
60						g

Διαγωνοποίηση

Ας δούμε τώρα πως διαγωνοποιείται ο παραπάνω πίνακας. Θα θεωρήσουμε ότι $k=0$, δηλαδή το σημείο Γ της ζώνης Brillouin. Τότε ο πίνακας γίνεται:

$$\begin{pmatrix}
 \epsilon_s + s_c & 8s & sp_1 & sp_1 & sp_2 & sp_2 \\
 8s & \epsilon_s + s_c & sp_1 & sp_1 & sp_2 & sp_2 \\
 sp_1 & sp_1 & \epsilon_p + p_c & p_1 & 2p_2 & 2p_2 \\
 sp_1 & sp_1 & p_1 & \epsilon_p + p_c & 2p_2 & 2p_2 \\
 sp_2 & sp_2 & 2p_2 & 2p_2 & \epsilon_p + p_c & p_1 \\
 sp_2 & sp_2 & 2p_2 & 2p_2 & p_1 & \epsilon_p + p_c
 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Μπορούμε τώρα διαδοχικά να μηδενίσουμε τα στοιχεία του πίνακα κάτω από τη διαγώνιο ώστε να προκύψει τριγωνικός πίνακας. Τα στοιχεία της διαγωνίου θα είναι οι ιδιοτιμές της ενέργειας.

Εύρεση των συντελεστών

Η διαγωνοποίηση του παραπάνω πίνακα όπως αναφέραμε προσδιορίζει τις ιδιοτιμές της ενέργειας. Η εύρεση των συντελεστών ουσιαστικά ανάγεται στην εύρεση της βάσης στην οποία ο πίνακας είναι διαγώνιος.

Συμπεράσματα

Η μέθοδος ισχυρού δεσμού και ειδικά η ημιεμπειρική, είναι ίσως ιδανική για γρήγορους υπολογισμούς σε πολύπλοκους κρυστάλλους. Η επιτυχία της μεθόδου στα οξείδια μετάλλων συνίσταται στο γεγονός ότι η προσέγγιση των ατομικών τροχιακών είναι αρκετά ικανοποιητική για ημιαγωγούς με μεγάλα ενεργειακά διάκενα και μονωτές. Η ευκολία της μεθόδου βασίζεται στις περιορισμένες παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται η λύση και οι οποίες μπορούν εύκολα να υπολογισθούν από πειραματικές μετρήσεις.

2.3 Θεωρητική μέθοδος σκέδασης

Εισαγωγή Δύο από τα βασικότερα προβλήματα που καλείται κανείς να αντιμετωπίσει όταν πρόκειται να περιγράψει την αλληλεπίδραση αερίων και στερεών επιφανειών είναι η εύρεση της ηλεκτρονικής δομής του στερεού και ο φορμαλισμός της αλληλεπίδρασης, για τον οποίο θα μιλήσουμε στο επόμενο κεφάλαιο. Το πρώτο από αυτά έχει να κάνει με τις ιδιαιτερότητες που εισάγουν στους υπολογισμούς οι επιφάνειες, αφού η ύπαρξή τους αλλοιώνει την ηλεκτρονική δομή του ενδοκρυστάλλου. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν διατυπωθεί διάφορες μέθοδοι, το ελλείμμα των οποίων είναι οι μεγάλοι πίνακες που παράγουν. Στο σημείο αυτό θα ασχοληθούμε με μια από τις πιο επιτυχημένες τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί τα τελευταία χρόνια, την θεωρητική μέθοδο σκέδασης.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ο τρόπος με τον οποίο παράγεται η επιφάνεια. Εκεί που οι άλλες τεχνικές είτε χρησιμοποιούν συσσωματώματα είτε αναπαριστούν τον κρύσταλλο με στρώματα ατόμων, η θεωρητική μέθοδος σκέδασης ξεκινά από ένα τέλειο άπειρο κρύσταλλο και αφαιρεί στρώματα ατόμων με αποτέλεσμα να παράγει δύο ανεξάρτητες επιφάνειες. Η απουσία των στρωμάτων ατόμων που αφαιρούνται δημιουργεί μι διαταραχή λόγω της οποίας τα ηλεκτρόνια του άπειρου κρυστάλλου σκεδάζονται. Έτσι το πρόβλημα ανάγεται σε πρόβλημα διαταραχών, το οποίο λύνεται με τη βοήθεια συναρτήσεων Green. Παρακάτω θα δώσουμε αναλυτικά τους υπολογισμούς που εισάγει η μέθοδος σε συνδυασμό με τη μέθοδο του ισχυρού δεσμού η οποία έχει βρεθεί ότι είναι η πλέον κατάλληλη για τα οξειδία μετάλλων με μεγάλο ενεργειακό διάκενο.

Το αρχικό πρόβλημα

Οι κυματοσυναρτήσεις και οι ενέργειες των ηλεκτρονίων σε έναν άπειρο κρύσταλλο προκύπτουν από το πρόβλημα ιδιοτιμών:

$$H^0 \Psi_{n\vec{k}}^0 = E_{n\vec{k}}^0 \Psi_{n\vec{k}}^0 \quad (16)$$

όπου ο εκθέτης 0 σημαίνει πως πρόκειται για το αρχικό πρόβλημα που αφορά έναν άπειρο κρύσταλλο, και οι δείκτες n, k δηλώνουν την ενεργειακή ζώνη και το κυματόνισμα αντίστοιχα. Για ευκολία στο συμβολισμό θα θεωρήσουμε ένα δείκτη m που θα περιλαμβάνει και τους δύο αυτούς αριθμούς (n, k). Η συνάρτηση Green για ένα ηλεκτρόνιο δίνεται:

$$G^0(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E + i\varepsilon - H^0} = \frac{1}{E^+ - H^0} \quad (17)$$

όπου και πάλι ο συμβολισμός E^+ χρησιμοποιείται για ευκολία. Ο τελεστής Green όπως εκφράζεται στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει αν πάρουμε το ανάπτυγμα Taylor ως προς H^0 . Ο χειρισμός παρόμοιων εκφράσεων απλοποιείται με τη σχέση:

$$\lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + is} = \rho \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (18)$$

όπου το ρ σημαίνει πρωτεύουσα τιμή και δ είναι η συνάρτηση Dirac. Μια πιο βολική έκφραση για τη συνάρτηση Green προκύπτει από ανάλυση αυτής πάνω στο σύνολο των λύσεων της αρχικής εξίσωσης:

$$G^0(E) = \sum_m \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0|}{E^+ - E_m^0} \quad (19)$$

Στην παραπάνω έκφραση, η συνάρτηση Green μπορεί να θεωρηθεί σαν πίνακας αφού είναι το γινόμενο δύο διανυσμάτων. Αν πάρουμε το ίχνος αυτού του πίνακα, έχουμε:

$$Tr G^0(E) = \sum_m \frac{1}{E^+ - E_m^0} \quad (20)$$

Παίρνοντας τώρα το φανταστικό μέρος της παραπάνω έκφρασης και με τη βοήθεια της σχέσης 3, προκύπτει για την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων:

$$N^0(E) = -\frac{1}{\pi} Im Tr G^0(E) \quad (21)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα μια διαταραχή U . Το πρόβλημα τώρα ανάγεται στη λύση της εξίσωσης:

$$(H^0 + U)\psi = E\psi \quad (22)$$

Οι λύσεις της παραπάνω εξίσωσης μπορεί να βρίσκονται μέσα στις ενεργειακές ζώνες του αδιατάραχου προβλήματος, οπότε μπορούν να θεωρηθούν σαν συντονισμοί, ή στο ενεργειακό διάκενο. Για τις ενεργειακές καταστάσεις στο διάκενο, μπορούμε να εκφράσουμε την κυματοσυνάρτηση σε μία βάση:

$$\psi = \sum_a c_a \phi_a \quad (23)$$

Τότε, πολλαπλασιάζοντας την σχέση 7 με τη συνάρτηση Green προκύπτει:

$$\sum_m \frac{|\psi_m^0\rangle \langle \psi_m^0| E - H^0 |\psi\rangle}{E^+ - E_m^0} - G^0 U \psi = 0 \quad (24)$$

και μετά από πράξεις:

$$(1 - G^0 U)\psi = 0 \quad (25)$$

Πολλαπλασιάζοντας την παραπάνω σχέση με ϕ_b και ολοκληρώνοντας προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων για τους συντελεστές c_a :

$$\sum_b \left(\delta_{ab} - \sum_\gamma G_{a\gamma}^0(E) U_{\gamma b} \right) c_b = 0 \quad (26)$$

όπου έχουμε γράψει τη συνάρτηση Green στην αναπαράσταση της επιλεγμένης βάσης:

$$G_{ab}^0(E) = \sum_m \frac{\langle \phi_a | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \phi_b \rangle}{E^+ - E_m^0} \quad (27)$$

και τα στοιχεία πίνακα της διαταραχής:

$$U_{ab} = \langle \phi_b | U | \phi_a \rangle \quad (28)$$

Οι δέσμιες καταστάσεις προκύπτουν μηδενίζοντας την ορίζουσα του συστήματος 11, έτσι ώστε να έχουμε μη τετριμμένες λύσεις για τις κυματοσυναρτήσεις. Έτσι προκύπτει:

$$D(E) = \det \left\| \delta_{ab} - \sum_\gamma G_{a\gamma}^0(E) U_{\gamma a} \right\| = 0 \quad (29)$$

Από τη στιγμή που οι ενέργειες των δέσμιων καταστάσεων βρίσκονται από τη σχέση 14, οι κυματοσυναρτήσεις προσδιορίζονται από το σύστημα 11. Όσον αφορά την πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων εκείνο που τις περισσότερες φορές ενδιαφέρει είναι η μεταβολή αυτών λόγω της ύπαρξης της επιφάνειας. Η διαφορά $\Delta N(E) = N(E) - N^0(E)$ μπορεί να υπολογιστεί ως εξής: Η νέα συνάρτηση Green θα ικανοποιεί την εξίσωση Dyson:

$$G = G^0 + G^0 U G \quad (30)$$

Έτσι, η διαφορά $\Delta N(E)$ μπορεί μετά από πράξεις να γραφεί στη μορφή:

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta(E)}{dE} \quad (31)$$

όπου $\delta(E)$ δίνεται από τη σχέση:

$$\delta(E) = -\tan^{-1} \frac{\text{Im}D(E)}{\text{Re}D(E)} \quad (32)$$

Εδώ μπορούμε να δούμε πως η ποσότητα $\delta(E)$ περνά από ένα περιττό πολλαπλάσιο του $\pi/2$ κάθε φορά που το $\text{Re}D(E)$ γίνεται

μηδέν. Αν E_0 είναι μια τέτοια ενέργεια, μπορούμε να αναπτύξουμε στην περιοχή αυτής της ενέργειας, οπότε προκύπτει για τη μεταβολή των επιφανειακών καταστάσεων:

$$\Delta N(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E-E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (33)$$

όπου:

$$\Gamma = 2 \frac{\text{Im}D(E)}{\text{Re}D'(E)} \quad (34)$$

και ο τόνος σημαίνει παραγωγή ως προς E . Έτσι, όταν $\Gamma > 0$ έχουμε ένα συντονισμό με μισό πλάτος Γ , ενώ αν $\Gamma < 0$ έχουμε αντι-συντονισμό με μισό πλάτος $|\Gamma|$. Στην περίπτωση που βρισκόμαστε στο ενεργειακό διάκενο, το $\text{Im}D(E)$ είναι μηδέν, οπότε καταλήγουμε στη συνάρτηση δέλτα, και άρα έχουμε διακριτές επιφανειακές καταστάσεις. Τέλος, είναι χρήσιμο να αναφέρουμε το θεώρημα Levinson που λέει ότι η συνολική μεταβολή των ενεργειακών καταστάσεων είναι μηδέν, δηλαδή:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta N(E) dE = 0 \quad (35)$$

ή μετρώντας διαφορετικά τις καταστάσεις στις ζώνες και στο ενεργειακό διάκενο:

$$\int_{\text{ζώνες}} \Delta N(E) dE = -N_b \quad (36)$$

όπου N_b οι ενεργειακές καταστάσεις στο διάκενο. Στο σημείο αυτό έχουμε κάποιες γενικές σχέσεις για το χειρισμό διαταραχών στο τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα. Πριν προχωρήσουμε στην εύρεση της έκφρασης της διαταραχής που σχηματίζει την επιφάνεια, θα πρέπει να δούμε τη βάση των κυματοσυναρτήσεων που θα χρησιμοποιήσουμε με τη μέθοδο του ισχυρού δεσμού. Αυτή πρέπει να είναι κατάλληλη για να εκφραστεί η δυδιάστατη διαταραχή που θα χρησιμοποιήσουμε για να δημιουργήσουμε την επιφάνεια. Έτσι, εισάγουμε ατομικά τροχιακά που υπερτίθενται ώστε να σχηματίσουν κυματοσυναρτήσεις Bloch σύμφωνα με τη σχέση:

$$\chi_{\vec{k}}^{\alpha\nu} = \frac{1}{\sqrt{N_3}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j + \vec{\tau}_\nu)} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{\tau}_\nu) \quad (37)$$

όπου τ_ν δείχνει τη σχετική θέση των ατόμων στη μοναδιαία

κυψελλίδα, α είναι ένας δείκτης που δείχνει τον τύπο του τροχιακού (s,p,...), R_j είναι το διάνυσμα στο πλέγμα Bravais και N_2 είναι ο αριθμός των σημείων στο πλέγμα Bravais. Τότε, οι κυματοσυναρτήσεις μπορούν να γραφούν:

$$\Psi_{nk}^0 = \sum_{\alpha\nu} C_{\alpha\nu}^n \chi_{\vec{k}}^{\alpha\nu}(\vec{r}) \quad (38)$$

Ας δούμε λίγο τη διαδικασία υπολογισμού. Για να υπολογίσουμε τις ενέργειες και τις κυματοσυναρτήσεις χρειάζεται να υπολογίσουμε τα στοιχεία πίνακα:

$$\langle \chi_{\vec{k}}^{\alpha\nu} | H^0 | \chi_{\vec{k}}^{\alpha'\nu'} \rangle \quad (39)$$

και στη συνέχεια να διαγωνοποιήσουμε αυτόν τον πίνακα. Για τον υπολογισμό θα χρειαστούν οι όροι:

$$\lambda_{\alpha'\nu'/\alpha\nu} = \langle \phi_{\alpha'\nu'} | H^0 | \phi_{\alpha\nu} \rangle \quad (40)$$

οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν σαν παράμετροι (εμπειρική μέθοδος ισχυρού δεσμού). Στη συνέχεια, για μια τυχαία διαταραχή U πρέπει κανείς πρώτα να επιλέξει μια βάση στην οποία θα αναπαρισταθούν οι νέες κυματοσυναρτήσεις, και στην ίδια βάση να βρεθούν οι πίνακες για τη συνάρτηση Green και τη διαταραχή. Με τις εξισώσεις που παρουσιάστηκαν, μπορεί κανείς τότε να υπολογίσει τη μεταβολή της πυκνότητας των επιφανειακών καταστάσεων.

Επίπεδα τροχιακά

Επειδή η διαταραχή που προκαλεί το σχηματισμό της επιφάνειας έχει δυδιάστατη περιοδικότητα, μια καλή εκλογή για τη νέα βάση είναι οι Bloch κυματοσυναρτήσεις δύο διαστάσεων που σχηματίζονται ως εξής:

$$\Phi_{\vec{q}}^{am\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_j e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j + \vec{\mu}^m)} \phi_a(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{\mu}^m) \quad (41)$$

όπου ρ είναι το διάνυσμα του διδυάστατου πλέγματος Bravais, μ είναι οι σχετικές θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελλίδα, N_2 είναι ο αριθμός των σημείων στο δυδιάστατο πλέγμα Bravais και q είναι το κυματόνυσμα σε δύο διαστάσεις. Ο δείκτης m αφορά διαφορετικά επίπεδα και ο δείκτης ν αφορά διαφορετικά άτομα στο ίδιο επίπεδο. Για ευκολία θεωρούμε ότι $l = am\nu$. Έτσι, οι κυματοσυναρτήσεις του διαταραγμένου συστήματος μπορούν να γραφούν:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{s\vec{q}}(\vec{r}) = \sum_l A_{s\vec{q}}^l \Phi_{\vec{q}}^l(\vec{r}) \quad (42)$$

Αυτά τα επίπεδα τροχιακά θα αποτελέσουν τη βάση της

αναπαράστασης για τον υπολογισμό των ενεργειακών καταστάσεων.

Εκφραση της διαταραχής που προκαλεί το σχηματισμό της επιφάνειας

Το τελευταίο σημείο που μένει να υπολογιστεί είναι τα στοιχεία πίνακα της διαταραχής. Εδώ θεωρούμε ότι αφαιρούμε τόσα επίπεδα ατόμων όσα χρειάζονται για να δημιουργήσουν δύο ανεξάρτητες επιφάνειες. Έτσι, αν στη μέθοδο ισχυρού δεσμού που χρησιμοποιούμε λαμβάνουμε υπ' όψιν και τους δεύτερους γείτονες, αρκεί να αφαιρέσουμε δύο επίπεδα ατόμων, ενώ αν λαμβάνουμε μόνο τους πιο κοντινούς γείτονες αρκεί να αφαιρέσουμε μόνο ένα επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται με το να θέσουμε τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα U_{ab} ίσα με μια σταθερά u και έπειτα να βρούμε το όριο για $u \rightarrow \infty$. Έτσι, οι δέσμιες καταστάσεις θα δίνονται από την εξίσωση:

$$\tilde{D}(E) = \det \| G_{II'}^0(E) \| = 0 \quad (43)$$

όπου I και I' είναι τα επίπεδα τροχιακά στα άτομα που θα αφαιρεθούν. Εδώ έχουμε ένα πολύ ενδιαφέρον αποτέλεσμα που λέει πως όλη η πληροφορία για τις καταστάσεις της τέλει επιφάνειας βρίσκονται στη συνάρτηση Green του άπειρου κρυστάλλου. Η μεταβολή στην πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων δίνεται τώρα από τις ίδιες εξισώσεις που προαναφέραμε.

Ειδικό υπολογισμοί

Ας δούμε όμως πως υπολογίζονται τα στοιχεία πίνακα της συνάρτησης Green. Σύμφωνα με όσα αναφέραμε, τα στοιχεία πίνακα θα δίνονται:

$$G_{II'}^0(E, \vec{q}) = \sum_{n\vec{k}} \frac{\langle l\vec{q} | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | l'\vec{q} \rangle}{E^+ - E_n(\vec{k})} \quad (44)$$

όπου q είναι το κυματόνισμα στο επίπεδο που αφαιρείται και k είναι το κυματόνισμα στο τριδιάστατο πλέγμα. Εδώ θα αναλύσουμε όλα τα διανύσματα q σε ένα πιο βολικό συμβολισμό. Έτσι, υποθέτουμε πως η θέση ενός ατόμου στο πλέγμα δίνεται:

$$\vec{R}_j + \vec{r}_v = \vec{\rho}_j + \vec{\sigma}_\mu^m + \vec{k}^m \quad (45)$$

όπου R είναι το διάνυσμα στο τριδιάστατο πλέγμα Bravais και τ η σχετική θέση του ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα, ενώ ρ είναι το διάνυσμα στο δυδιάστατο πλέγμα, σ είναι ένα διάνυσμα παράλληλο προς το επίπεδο m και k ένα διάνυσμα κάθετο σε αυτό. Η παραπάνω σχέση ουσιαστικά λέει πως κάθε άτομο του κρυστάλλου βρίσκεται πάνω σε κάποιο επίπεδο. Τέλος αν αναλύσουμε με την ίδια λογική το κυματόνισμα k προκύπτει:

$$\vec{k} = (\vec{q} + \vec{g}) + \vec{k}_\perp \quad (46)$$

όπου έχουμε αναλύσει το k σε ένα διάνυσμα κάθετο στο επίπεδο και ένα παράλληλο σε αυτό που αποτελείται από ένα διάνυσμα q μέσα στην πρώτη ζώνη Brillouin και ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Μετά από μερικές πράξεις προκύπτει:

$$G_{\mu}^0(E, \vec{q}) = \sum_n \sum_{\vec{k}_\perp} \sum_{\vec{g}} \frac{1}{E^+ - E_n(\vec{k}_\perp, \vec{q} + \vec{g})} \times P_{\mu}^n(\vec{k}_\perp, \vec{q} + \vec{g}) \quad (47)$$

όπου η άθροιση με τόνο σημαίνει πως λαμβάνουμε μόνο εκείνα τα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος έτσι ώστε να καλυφθεί η πρώτη ζώνη Brillouin. Τέλος, οι συναρτήσεις που υπεισέρχονται στην παρακάτω έκφραση δίνονται:

$$P_{\mu}^n(\vec{k}_\perp, \vec{q} + \vec{g}) = C_{a'm'\mu}^n(\vec{k}_\perp, \vec{q} + \vec{g}) C_{am\mu}^{n*}(\vec{k}_\perp, \vec{q} + \vec{g}) \times e^{i\vec{g} \cdot (\vec{\sigma}_\mu^m - \vec{\sigma}_\mu^{m'})} \times e^{i\vec{k}_\perp \cdot (\vec{\kappa}^m - \vec{\kappa}^{m'})} \quad (48)$$

όπου οι συντελεστές C είναι αυτοί που προσδιορίζουν τις κυματοσυναρτήσεις του άπειρου κρυστάλλου.

Συμπεράσματα

Η θεωρητική μέθοδος σκέδασης σε συνδυασμό με την μέθοδο ισχυρού δεσμού μπορούν να δώσουν πολύ γρήγορα και πολύ πιο εύκολα από άλλες μεθόδους ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ηλεκτρονική δομή πολύπλοκων επιφανειών. Η απλότητα επίσης με την οποία περιγράφεται η επιφάνεια είναι δυνατόν να κάνει τη μέθοδο εφαρμόσιμη και σε πιο πολύπλοκα προβλήματα όπως του προσδιορισμού των ενεργειών επιφανειών που έχουν προέλθει από αναδιάταξη, ή ακόμα και της εκτίμησης των ενεργειακών καταστάσεων που εισάγουν ατέλειες της επιφάνειας.

2.4 Μελλοντικοί στόχοι

Μελέτη επιφανειών

Παρ'όλο που σήμερα η γνώση της φύσης των επιφανειών των περισσοτέρων από τα οξειδία μετάλλων βρίσκεται σε πολύ ικανοποιητικό επίπεδο, υπάρχει ένα σημαντικό κενό όσον αφορά τη δομή των επιφανειών σε ειδικές συνθήκες. Πιο αναλυτικά, χρειάζεται να πραγματοποιηθούν μετρήσεις που θα αναφέρονται σε επιφάνειες με απορροφημένα άτομα ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο αυτά είναι ικανά να προκαλέσουν αναδιάταξη των επιφανειών. Επιπλέον, χρειάζεται να προσδιοριστεί κατά πόσο σκαλοπάτια και ασυνέχειες της επιφάνειας είναι πιο ελκτικές διατάξεις για χημικοαπορρόφηση ή όχι.

Θεωρητική ανάλυση της δομής των επιφανειών

Όσον αφορά τη θεωρητική μελέτη των επιφανειών, εκείνο το οποίο πρέπει να διερευνηθεί είναι η δυνατότητα ανάπτυξης επαναληπτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό των ενεργειακών καταστάσεων της επιφάνειας. Οι επαναληπτικές μέθοδοι θα είναι ικανές να προγραμματίζονται σε κάποια γλώσσα υψηλού επιπέδου για υπολογιστή, κάνοντας το πολύ δύσκολο πρόβλημα του χαρακτηρισμού των επιφανειών αρκετά απλή υπόθεση, δίνοντας τη δυνατότητα ταχύτατης μελέτης μεγάλου αριθμού επιφανειών και επιφανειακών αναδιατάξεων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. P.A. Cox, F.W. Dean and A.A. Williams, *Vacuum* 33,1983, 839-841.
2. M. Prutton, J.A Walton, M.R. Cook and R.C. Felton, *Surface Science*, 1979, 89, 95-101.
3. T. Urano, T. Kanaji and M. Kaburagi, *Surface Science*, 1980, 134, 109-121.
4. E.A. Colbourn, W.C. Markrodt and P.W. Tasker, *Surface Science*, 117, 1983, 571-580.
5. V.E. Henrich and R.L Kurtz, *Physics Review B*, 23, 1981, 6280-6287.
6. V.E. Henrich, *Solid State Communications*, 24, 1977, 623-626.
7. J.M McKay and V.E. Henrich, *Surface Science*, 137, 1984, 463-472.
8. V.E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.* 9, 1983, 143-164.
9. S. Munnix and M. Schmeits, *Physics Review B*, 30, 1984, 2202-2211.

10. P.D. Skafidas, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, 18-19, 1994, 724-728.
11. W.E. O'Grady, Y. Atanasoska, F.H. Pollac and H.L. Park, *J. Electroanal. Chem.* 178, 1984, 61-68.
12. R.G. Egdell and M.D. Hill, *Surface Science*, 149, 1985, 33-47.
13. J. Olivier and R. Poirier, *Surface Science*, 105, 1981, 347-356.
14. G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Physics Review Letters*, 53, 1984, 2339-2342.
15. I. Ivanov and J. Pollman, *Physics Review B*, 24, 1981, 7275-7296.
16. M. Schmeits, a. Mazur and J. Pollmann, *Physical Review B*, 27,6 1983, 5012-5031.

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

Κεφάλαιο 3

Θεωρία χημικής απορρόφησης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η γενική θεωρία της χημικής απορρόφησης αερίων πάνω σε στερεές επιφάνειες. Στη συνέχεια αναφέρονται οι μηχανισμοί εκείνοι που μεταβάλλουν την αγωγιμότητα των αισθητήρων οξειδίων μετάλλων λόγω της αλληλεπίδρασης των αερίων με την επιφάνεια αυτών των υλικών. Τέλος, παρουσιάζονται διάφορα μακρομοντέλα που περιγράφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις και μια μέθοδος για εξομοίωση.

3.1 Ατομική θεωρία χημικοαπορρόφησης

Εισαγωγή Με τον όρο χημικοαπορρόφηση εννοούμε την αλληλεπίδραση ενός μορίου ή ατόμου με την επιφάνεια ενός στερεού. Οι δύο βασικές παράμετροι που καθορίζουν τη δυναμική της χημικοαπορρόφησης είναι η ηλεκτρονική και στοιχειομετρική δομή της επιφάνειας του στερεού και η ηλεκτρονική δομή του ατόμου ή μορίου. Αν αμελήσουμε προς το παρόν τη στοιχειομετρία του κρυστάλλου (η στοιχειομετρία είναι βασική στην όλη ανάλυση γιατί προσδιορίζει τη θέση στην οποία η χημικοαπορρόφηση είναι πιο έντονη) αρκεί να γνωρίζουμε την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων της επιφάνειας του στερεού και τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του ατόμου ή μορίου.

Παράδειγμα: Ατομικό οξυγόνο

Θα θεωρήσουμε στην ανάλυση που θα ακολουθήσει ότι το άτομο που απορροφάται είναι το οξυγόνο. Επίσης, θα θεωρήσουμε ότι τα s-τροχιακά του οξυγόνου είναι πολύ στενά συνδεδεμένα και δεν συμμετάσχουν στην χημικοαπορρόφηση. Επίσης, λόγω της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας του οξυγόνου, θα θεωρήσουμε ότι η μόνη μεταφορά φορτίου που μπορεί να γίνει είναι προς το οξυγόνο. Έτσι, στο συμβολισμό της δεύτερης κβάντωσης έχουμε:

$$H = \sum_a E_a n_a + \sum_k E_k n_k + \sum_{a,k} (V_{ak} c_a^+ c_k + V_{ka} c_k^+ c_a) \quad (1)$$

όπου ο πρώτος και δεύτερος όρος είναι η χαμιλτονιανή για το αδιατάραχο σύστημα (το άτομο του οξυγόνου και τον κρύσταλλο χωρίς αλληλεπίδραση) και ο τρίτος όρος περιέχει την αλληλεπίδραση των δύο συστημάτων. Προφανώς, από την παραπάνω σχέση έχει θεωρηθεί ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης δεν είναι τέτοιο που να αναγκάζει δύο ηλεκτρόνια του κρυστάλλου ή δύο ηλεκτρόνια του ατόμου να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Δηλαδή θεωρούμε σε πρώτη προσέγγιση ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης δεν μπορεί για παράδειγμα να αλλάξει το κυματόνισμα ενός ηλεκτρονίου του κρυστάλλου ή να κάνει ένα ηλεκτρόνιο να αλλάξει τροχιακό στο άτομο που απορροφάται. Φυσικά μια τέτοια υπόθεση πρέπει στη συνέχεια να αναιρεθεί. Εφαρμόζοντας τώρα τη θεωρία διαταραχών και παίρνοντας όρους δεύτερης τάξης για την ενέργεια, προκύπτει για τη συνάρτηση Green για τα ηλεκτρόνια του ατόμου:

$$G_{aa} = \frac{1}{E - E_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k + i\delta}} \quad (2)$$

όπου και πάλι θα έχουμε διαγώνιο πίνακα γιατί αμελήσαμε τις

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του ατόμου. Θέτοντας τώρα:

$$\Delta(E) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(E - E_k) \quad (3)$$

και

$$\Lambda(E) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(E') dE'}{E - E'} \quad (4)$$

όπου P σημαίνει η πρωτεύουσα τιμή, προκύπτει:

$$G_{aa}(E) = \frac{1}{E - E_a - \Lambda(E) + i\Delta(E)} \quad (5)$$

Αν θεωρήσουμε πως οι καταστάσεις του διαταραγμένου συστήματος είναι $|m\rangle$, τότε:

$$G_{aa} = \sum_m \frac{| \langle m|a \rangle |^2}{E - E_a + is} \quad (6)$$

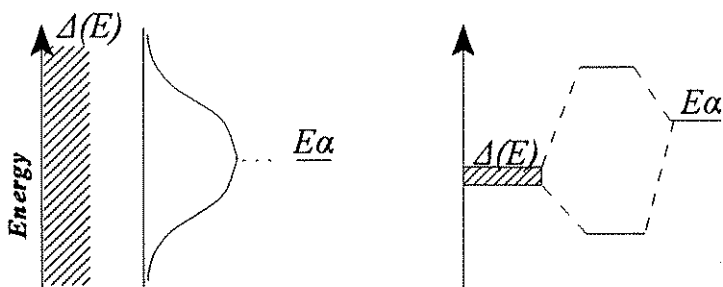
Εκείνο το μέγεθος που ενδιαφέρει είναι η πυκνότητα καταστάσεων στο απορροφημένο άτομο. Αρχικά, οι καταστάσεις αυτές ήταν τα ατομικά τροχιακά. Μετά την αλληλεπίδραση όμως με τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου, οι καταστάσεις αυτές μεταβάλλονται. Έτσι:

$$\begin{aligned} \rho_{aa}(E) &= \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}(E) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(E)}{[E - E_a - \Lambda(E)]^2 + \Delta^2(E)} \end{aligned} \quad (7)$$

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσει κανείς εδώ, πως ενώ αρχικά η πυκνότητα καταστάσεων ήταν η συνάρτηση δ , τώρα έχουμε ένα σύνολο καταστάσεων που μοιάζουν με την καμπύλη συντονισμού. Ας δούμε λίγο τι συμβαίνει στις δύο οριακές περιπτώσεις. Αν η συνάρτηση Δ είναι σταθερή και εκτείνεται σε μεγάλο εύρος ενεργειών (περίπτωση μετάλλου με πλατιά ζώνη αγωγιμότητας) τότε θα δημιουργηθεί μια κατανομή ενεργειακών καταστάσεων με μορφή αυτή της καμπύλης συντονισμού και πλάτος Δ . Αυτή η περίπτωση μπορεί να χαρακτηριστεί κα σαν ασθενής χημικοαπορρόφηση. Στην άλλη περίπτωση, η συνάρτηση Δ είναι πολύ στενή (περίπτωση στενής ζώνης αγωγιμότητας). Εδώ προκύπτουν δύο νέες καταστάσεις, μία με μικρότερη και μία με μεγαλύτερη ενέργεια από την αρχική. Αυτό θυμίζει την περίπτωση σχηματισμού μορίου από δύο άτομα. Η περίπτωση

αυτή μπορεί να θεωρηθεί σαν ισχυρή χημικοαπορρόφηση. Και οι δύο οριακές περιπτώσεις φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Ασθενής και ισχυρή χημικοαπορρόφηση. Στην πρώτη περίπτωση η αρχική κατάσταση διευρύνεται ενώ στην δεύτερη δύο νέες καταστάσεις προκύπτουν παρόμοιες με αυτές κατά το σχηματισμό μορίων από δύο άτομα.



Σχήμα 1.

Ας δούμε όμως τώρα την ενέργεια της χημικοαπορρόφησης. Αν παρατηρήσουμε την σχέση 6 η οποία δίνει τη συνάρτηση Green στο διαταραγμένο πρόβλημα, βλέπουμε πως τα μηδενικά αυτής της έκφρασης είναι οι καταστάσεις κάθετες στην $|α\rangle$, που είναι οι καταστάσεις του αδιατάραχου προβλήματος. Από την άλλη, γνωρίζουμε πως τα υπόλοιπα των μηδενικών της συνάρτησης Green είναι οι κατειλημμένες καταστάσεις του διαταραγμένου προβλήματος. Έτσι, η μεταβολή στην ενέργεια μπορεί να γραφεί:

$$\Delta E = \sum_{\text{poles } G} E - \sum_{\text{zeros } G} E \quad (8)$$

Χρησιμοποιώντας το ακόλουθο θεώρημα από τις μιγαδικές συναρτήσεις:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_c f(z) \frac{\phi'(z)}{\phi(z)} dz = \sum_i r_i f(a_i) - \sum_j s_j f(b_j) \quad (9)$$

όπου a τα μηδενικά της ϕ και b οι πόλοι με πολλαπλότητες r και s αντίστοιχα, μπορούμε να βάλουμε στη θέση $f(E) = E$ και $\phi(E) = G^{-1}$. Έτσι, έχουμε για τη μεταβολή της ενέργειας:

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi i} \int_c E \frac{d}{dE} \ln \left[E - E_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k} \right] dE \quad (10)$$

όπου η ολοκλήρωση γίνεται πάνω σε μια κλειστή γραμμή που περιέχει τους πόλους της συνάρτησης Green. Μπορούμε τώρα να κάνουμε παραγοντική ολοκλήρωση, οπότε ο όρος που βγαίνει από το ολοκλήρωμα μηδενίζεται. Αν θεωρήσουμε τώρα σαν μηδενική

ενέργεια την επιφάνεια Fermi και σαν καμπύλη ολοκλήρωσης το ορθογώνιο με κορυφές $+is$, E_0+is προκύπτει:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{1}{2\pi i} \int_0^{E_0} \ln[E - E_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k + is}] dE \\ &+ \frac{1}{2\pi i} \int_0^{E_0} \ln[E - E_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k - is}] dE \quad (11) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{E_0}^0 \tan^{-1} \left[\frac{\Delta(E)}{E - E_a - \Lambda(E)} \right] dE \end{aligned}$$

Το παραπάνω ολοκλήρωμα δεν δημιουργεί πρόβλημα όσο η ενέργεια είναι μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας του στερεού. Αν όμως η ενέργεια βρίσκεται στο ενεργειακό διάκενο, τότε το $\Delta(E)$ είναι μηδέν. Επειδή αυτές οι καταστάσεις είναι τοπικές και προσφέρουν στην ενέργεια ανεξάρτητα η μία από την άλλη μπορούμε να τις συμπεριλάβουμε ξεχωριστά. Έτσι:

$$\Delta E = (E_I - E_a) + \frac{1}{\pi} \int_{E_0}^0 \tan^{-1} \left[\frac{\Delta(E)}{E - E_a - \Lambda(E)} \right] dE \quad (12)$$

όπου E_I η ενεργειακή κατάσταση που επάγεται στο διάκενο.

*Ενεργειακές
καταστάσεις στο
διάκενο*

Ας δούμε λίγο τις ενεργειακές καταστάσεις στο διάκενο οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν μετά τη χημικοαπορρόφηση σαν επιφανειακές καταστάσεις του κρυστάλλου. Αυτές θα είναι πολύ βασικές στην ανάλυση που θα γίνει στην επόμενη παράγραφο για την αγωγιμότητα του στερεού. Επειδή τότε το Δ είναι μηδέν, οι καταστάσεις αυτές προκύπτουν από τη λύση της εξίσωσης:

$$E - E_a - \Lambda(E) = 0 \quad (13)$$

Επειδή ότα $\Delta=0$ τότε το Λ είναι πάντα αρνητικό, η κατάσταση που εισάγεται έχει λιγότερη ενέργεια από την αρχική, και έτσι η μεταβολή στην ενέργεια είναι αρνητική. Αυτό δηλώνει άλλωστε και την πραγματοποίηση της απορρόφησης.

Παρατηρήσεις

Τέλος, είναι απαραίτητο να σημειώσουμε πως η παραπάνω ανάλυση έχει αμελήσει την αλληλεπίδραση των ιόντων της επιφάνειας με το άτομο που απορροφάται. Αυτή είναι ανάγκη να ληφθεί υπ' όψιν γιατί μόνο τότε θα προκύψουν σταθερές καταστάσεις (ελάχιστα ενέργειας). Παρ' όλα αυτά τα απλό αυτό

μοντέλο είναι ικανό να δείξει μερικές βασικές αρχές της χημικής απορρόφησης. Ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο παρουσιάζεται αμέσως παρακάτω.

*Χημικοαπορρόφηση σε
ιοντικό κρύσταλλο:
επίδραση μη
ορθογωνιότητας των
ιδιοκαταστάσεων*

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο χημικοαπορρόφησης όπου θα λάβουμε υπ' όψιν και την επίδραση των ιόντων του κρυστάλλου αλλά και την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο και στο μόριο που απορροφάται. Το χαρακτηριστικό ενός τέτοιου φυσικού συστήματος είναι η μη ορθογωνιότητα των κυματοσυναρτήσεων. Πράγματι, στο σημείο ισορροπίας, οι κυματοσυναρτήσεις του κρυστάλλου θα επικαλύπτονται με τα μοριακά τροχιακά του μορίου που απορροφάται, και λόγω της επίδρασης του δυναμικού του κρυστάλλου, αυτά τα τροχιακά θα μεταβληθούν. Μια τέτοια έκφραση για την ενέργεια που λαμβάνει υπ' όψιν αυτές τις αλληλεπιδράσεις είναι:

$$H = H_{ion} + \sum_{abs} H_{ab} c_{as}^+ c_{bs} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{abs \\ cds'}} (ab|cd) c_{as}^+ c_{cs}^+ c_{ds} c_{bs} \quad (14)$$

όπου:

$$H_{ab} = \langle as | H_1 | bs \rangle \quad (15)$$

και

$$(ab|cd) = \langle as | \langle cs' | \frac{1}{r_{12}} | ds' \rangle | bs \rangle \quad (16)$$

Η ενέργεια στην έκφραση 14 περιέχει το δυναμικό του κρυστάλλου H_{ion} , το δυναμικό των ατόμων που αποτελούν το μόριο που απορροφάται H_1 , και την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων που είναι ανάλογη της απόστασής τους. Η παραπάνω έκφραση θα ήταν ένα απλό σύστημα που θα λυνόταν με την προσέγγιση Hartree-Fock αν οι λύσεις $|as\rangle$ ήταν ορθογώνιες μεταξύ τους. Στην περίπτωση όμως της χημικοαπορρόφησης θα έχουμε για τους τελεστές c :

$$\{c_{as}^+, c_{bs}'\} = \{c_{as}, c_{bs}'\} = 0, \quad \{c_{as}^+, c_{bs}'\} = \delta_{ss} (S^{-1})_{ab} \quad (17)$$

όπου S είναι ο πίνακας που δηλώνει τη μη ορθογωνιότητα των λύσεων, $S_{ab} = \langle as | bs \rangle$. Μπορεί ναδειχτεί τώρα ότι για τους τελεστές c ικανοποιείται το παρακάτω σύστημα γραμμικών εξισώσεων¹:

$$\sum_b (\epsilon S_{ab} - F_{ab}^s) c_{bs} = 0 \quad (18)$$

όπου ο πίνακας F είναι γνωστός και σαν πίνακας του Fock και

δίνεται:

$$F_{ab}^s = H_{ab} + \sum_{cd s'} U_{ab,cd}^{ss'} \langle c_{cs}^+ c_{ds} \rangle$$

$$\text{όπου } U_{ab,cd}^{ss'} = (ab|cd) - \delta_{ss'} (ad|cb) \quad (19)$$

Οι ιδιοενέργειες του συστήματος

Οι λύσεις του παραπάνω συστήματος υπάρχουν όταν η παρακάτω ορίζουσα είναι μηδέν:

$$\det|\epsilon S - F^s| = 0 \quad (20)$$

η οποία δίνει και τις ιδιοτιμές της ενέργειας. Ας δούμε όμως λίγο την έκφραση 20. Αν οι καταστάσεις του συστήματος ήταν ορθογώνιες μεταξύ τους, τότε ο πίνακας S είναι διαγώνιος. Ο πίνακας F περιλαμβάνει όλη την πληροφορία για τις αλληλεπιδράσεις. Όταν το μόριο και ο κρύσταλλος βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση τότε ο πίνακας F είναι διαγώνιος. Καθώς το μόριο πλησιάζει την επιφάνεια, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος και του μορίου αρχίζει. Θα θεωρήσουμε και πάλι ότι η αλληλεπίδραση δύο διαφορετικών μοριακών τροχιακών μέσω της επιφάνειας είναι δεύτερης τάξης και θα αμεληθεί. Το ίδιο θα θεωρήσουμε και για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων του κρυστάλλου μέσω του μοριακού δυναμικού. Έτσι, αν με k συμβολίζουμε τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου και με a τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων του μορίου, τα μόνα στοιχεία του πίνακα Fock που θα είναι μη μηδενικά θα είναι:

$$F_{aa}^s = E_a + \sum_{bs'} U_{aa,bb'}^{ss'} n_{bs'} - \langle a | \Phi_{cr} | a \rangle = \bar{\epsilon}_{as} \quad (21)$$

όπου Φ_{cr} είναι το δυναμικό από τα ιόντα του κρυστάλλου, E_a είναι η ενέργεια που έχει το μοριακό τροχιακό a, και n είναι η αναμενόμενη τιμή του τελεστή c^+c .

$$F_{kk}^s = \epsilon_k \quad (22)$$

όπου ϵ η ενέργεια της κατάστασης k του κρυστάλλου και

$$F_{ak}^s = H_{ak} + \sum_{bs'} U_{ak,bb'}^{ss'} n_{bs'} \quad (23)$$

Επίλυση μέσω της συνάρτησης Green

Η αναζήτηση των ιδιοτιμών της ενέργειας θα γίνει και πάλι μέσω της συνάρτησης Green, που στην περίπτωση της μη ορθογώνιας βάσης μπορεί να γραφεί:

$$G^s(E) = \frac{1}{\zeta S - F^s}, \quad \zeta = E + i0 \quad (24)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων θα δίνεται τώρα:

$$\rho^s(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr}(G^s S) \quad (25)$$

Η κατάσταση της ενέργειας ηρεμίας θα δίνεται όπως συνήθως:

$$E_0 = \sum_s \int_{-\infty}^{E_F} E \rho^s(E) dE - \frac{1}{2} \sum_{abss'} U_{aa,bb}^{ss'} n_{as} n_{bs'}$$

και η κάλυψη της κατάστασης α θα δίνεται τώρα:

$$n_{\alpha s} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} G_{\alpha\alpha}^s(E) dE \quad (27)$$

Η λύση τώρα για τη συνάρτηση Green μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$G_{ab}^s = \frac{L_{ab}^s}{L^s}, \quad G_{ak}^s = -\sum_b G_{ab}^s \frac{ES_{bk} - F_{bk}^s}{\zeta - \varepsilon_k} \quad (28)$$

$$G_{kk}^s = \frac{1}{\zeta - \varepsilon_k} + \sum_{ab} \frac{ES_{ka} - F_{ka}^s}{\zeta - \varepsilon_k} G_{ab}^s \frac{ES_{bk} - F_{bk}^s}{\zeta - \varepsilon_k}$$

και L είναι η ορίζουσα:

$$L^s = \begin{vmatrix} E - \bar{\varepsilon}_{1s} - q_{11}^s & -q_{12}^s & \dots & q_{1p}^s \\ -q_{21}^s & E - \bar{\varepsilon}_{2s} - q_{22}^s & \dots & q_{2p}^s \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -q_{p1}^s & \dots & \dots & E - \bar{\varepsilon}_{ps} - q_{pp}^s \end{vmatrix} \quad (29)$$

και L_{ab} είναι το αλγεβρικό συμπλήρωμα του στοιχείου $\{ab\}$ του πίνακα L . Τέλος, ο πίνακας q ονομάζεται και πίνακας χημικοαπορρόφησης και δίνεται:

$$q_{ab}^s = \sum_k \frac{(ES_{ak} - F_{ak}^s)(ES_{kb} - F_{kb}^s)}{\zeta - \varepsilon_k} \doteq \Delta_{ab}^s - i\Gamma_{ab}^s \quad (30)$$

Όπως θα δούμε στη συνέχεια ο πίνακας q είναι αυτός που ουσιαστικά καθορίζει τα χαρακτηριστικά της

χημικοαπορρόφησης.

Η ενέργεια δεσμού

Θα δούμε τώρα εκείνο που ενδιαφέρει στο πρόβλημα της χημικής απορρόφησης, την ενέργεια δεσμού μεταξύ της επιφάνειας και του μορίου. Η ενέργεια αυτή πρέπει να είναι αρνητική για να υπάρχει απορρόφηση και πρέπει να παρουσιάζει ένα ελάχιστο. Η ενέργεια μπορεί να γραφεί σαν τη διαφορά της ενέργειας μετά την απορρόφηση μείον την ενέργεια που είχε ο κρύσταλλος και το μόριο, όταν ακόμα δεν αλληλεπιδρούσαν. Έτσι:

$$E_{ads} = E_{ion} + E_{el} \quad (31)$$

όπου E_{ion} είναι η ενέργεια από την αλληλεπίδραση με τα ιόντα του κρυστάλλου και E_{el} είναι η ενέργεια από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων και δίνεται:

$$E_{el} = \sum_s \int_{-\infty}^{E_F} E \Delta \rho^s(E) dE - \sum_{as}^{occ} E_a - \frac{1}{2} \sum_{abss'} U_{aa,bb}^{ss'} (n_{as}^s n_{bs'}^s + n_{as}^0 n_{bs'}^0) \quad (32)$$

όπου ο όρος $\Delta \rho$ σημαίνει τη μεταβολή της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων και n^0 σημαίνει ότι αναφερόμαστε στην κάλυψη του τροχιακού όταν το μόριο είναι ελεύθερο. Η μεταβολή στην πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων είναι:

$$\Delta \rho^s(E) = \rho^s(E) - \rho_{cr}(E) \quad (33)$$

όπου

$$\rho_{cr}(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_k \frac{1}{\zeta - \varepsilon_k} \quad (34)$$

Μπορεί να δειχτεί τώρα ότι το ίχνος του πίνακα Green είναι:

$$Tr(G^s S) = \sum_k \frac{1}{\zeta - \varepsilon_k} + \sum_a \frac{L_{aa}^s}{L^s} - \sum_{ab} \frac{L_{ab}^s}{L^s} \frac{\partial q_{ab}^s}{\partial E} \quad (35)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τώρα ότι $L_{ab} = dL/dl_{ab}$ όπου l_{ab} το στοιχείο του πίνακα L , προκύπτει:

$$\Delta \rho^s(E) = -\frac{1}{\pi} Im \frac{\partial L^s(E)}{\partial E} \quad (36)$$

Όπως είναι γνωστό, οι πόλοι της συνάρτησης Green είναι οι ιδιοενέργειες του συστήματος. Τότε, οι ενέργειες της απορρόφησης, δηλαδή οι ενέργειες που θα έχουν τα τροχιακά μετά την απορρόφηση θα δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Re}L^s(E)=0 \quad (37)$$

Αν τώρα αμελήσουμε τα μη διαγώνια στοιχεία του πίνακα q σε σχέση με τα διαγώνια στοιχεία του, πράγμα που σημαίνει:

$$|q_{aa}^s| \gg \sum_{b'} \frac{|q_{ab'}^s|^2}{|\bar{\epsilon}_{as} - \bar{\epsilon}_{bs'}|^2} \quad (38)$$

ή γραμμένο λαμβάνοντας τις ενεργειακές διαφορές:

$$|\bar{\epsilon}_{as} - \bar{\epsilon}_{a\pm 1,s}| \gg |\Delta_{aa}^s(\bar{\epsilon}_{as})| \quad (39)$$

προκύπτει ότι οι ενέργειες της απορρόφησης θα είναι:

$$E - \bar{\epsilon}_{as} - \Delta_{aa}^s(E) = 0 \quad (40)$$

Με αυτή την προσέγγιση, που στην πραγματικότητα είναι το γεγονός ότι αμελούμε την αλληλεπίδραση δύο τροχιακών του μορίου μέσω του δυναμικού του κρυστάλλου, προκύπτει:

$$E_{el} = \sum_{as} \Delta E_{as} \quad (41)$$

όπου

$$\Delta E_{as} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} E \frac{\partial}{\partial E} \ln(E - \bar{\epsilon}_{as} - q_{aa}^s) dE - E_a - \frac{1}{2} \sum_{bs'} U_{aa,bb}^{ss'} (n_{as}^0 n_{bs'}^0 + n_{as}^0 n_{bs'}^0) \quad (42)$$

όταν το a τροχιακό είναι κατοικημένο και

$$\Delta E_{as} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\partial}{\partial E} \ln(E - \bar{\epsilon}_{as} - q_{aa}^s) dE - \frac{1}{2} \sum_{bs'} U_{aa,bb}^{ss'} (n_{as}^0 n_{bs'}^0 + n_{as}^0 n_{bs'}^0) \quad (43)$$

όταν το a τροχιακό είναι άδειο. Στο σημείο αυτό τελειώνει και η θεωρητική ανάλυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας.

Επίδραση των ζωνών του στερεού

Θα δούμε τώρα τη μορφή που παίρνουν οι εξισώσεις λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ενεργειακές ζώνες του στερεού. Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει, σε αντίθεση με το απλουστευμένο μοντέλο που παρουσιάσαμε πριν, θα λάβουμε την αλληλεπίδραση του μορίου με όλες τις ενεργειακές ζώνες του στερεού. Έτσι, αν ο

δείκτης j δείχνει μια ζώνη του στερεού, θα έχουμε για τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα απορρόφησης:

$$q_{aa}^s = \sum_j q_{aj}^s, \quad q_{aj}^s = \Delta_{aj} - i\Gamma_{aj} \quad (44)$$

Αν εισάγουμε τώρα συναρτήσεις της μορφής:

$$W_{aj}^s(E, E') = \sum_k |ES_{ak}^s - F_{ak}^s|^2 \delta(E - E') \quad (45)$$

τότε προκύπτει:

$$\Delta_{aj}(E) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{W_{aj}^s(E, E')}{E - E'} dE' \quad (46)$$

και

$$\Gamma_{aj}(E) = \pi W_{aj}^s(E, E) \quad (47)$$

Όλες οι παραπάνω ποσότητες μπορούν να υπολογισθούν για κάθε ζώνη του κρυστάλλου. Επειδή όμως χρειάζεται η ακριβής γνώση της διασποράς της ενέργειας για τα διάφορα κυματανύσματα, που και πολύπλοκη είναι αλλά και πολλές φορές άγνωστη, συνήθως κάνουμε την προσέγγιση:

$$F_{ak}^s = CS_{ak}(F_{aa}^s + F_{kk}^s) \quad (48)$$

όπου το C είναι μια αδιάστατη σταθερά μεταξύ του 0.5 και του 1. Με αυτή την παραδοχή και θεωρώντας πάλι ότι τα άτομα του στερεού είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους, θα έχουμε για τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου:

$$|jk\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} |jR\rangle \quad (49)$$

όπου R είναι το διάνυσμα του πλέγματος Bravais. Οι εκφράσεις τώρα απλοποιούνται και προκύπτει:

$$W_{aj}^s(E, E') = \bar{S}_{aj} [E - C(\bar{\epsilon}_{as} + \epsilon_k)]^2 \rho_{cr,j}(E') \quad (50)$$

όπου

$$\bar{S}_{aj} = \sum_R |\langle a|jR\rangle|^2 \quad (51)$$

και προφανώς έχουμε αμελήσει όρους $\langle a|jR\rangle \langle jR'|a\rangle$. Η ποσότητα $\rho_{cr,j}$ είναι η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων της ζώνης j και μπορεί να προσεγγιστεί από το ημικύκλιο:

$$\rho_{cr,j} = N \frac{8}{\pi} \frac{\sqrt{(E - E_{jb})(E_{jt} - E)}}{(E_{jt} - E_{jb})^2} \quad (52)$$

Η προηγούμενη έκφραση έχει λάβει υπ' όψιν της ότι οι συνολικές καταστάσεις στη ζώνη θα είναι N . Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, θα έχουμε τελικά:

$$\Gamma_{aj}(E) = 8\bar{S}_{aj} \left[\frac{E - C(\bar{\epsilon}_{as} - E)}{E_{jt} - E_{jb}} \right]^2 \sqrt{(E - E_{jb})(E_{jt} - E)} \quad (53)$$

και

$$\Gamma_{aj}(E) = \bar{S}_{aj} \left\{ 4 \left[\frac{E - C(\bar{\epsilon}_{as} - E)}{E_{jt} - E_{jb}} \right]^2 \Delta(E) + \right. \\ \left. (2 - C)C \cdot E - \frac{C^2}{2}(E_{jt} + E_{jb} + 4\bar{\epsilon}_{as}) \right\} \quad (54)$$

όπου η συνάρτηση $\Delta(E)$ εξαρτάται από το που βρίσκεται το επίπεδο της ενέργειας και δίνεται:

$$\Delta(E) = \begin{cases} -[\sqrt{E_{jt} - E} - \sqrt{E_{jb} - E}]^2, & E < E_{jb} \\ 2E - E_{jt} - E_{jb}, & E_{jb} \leq E \leq E_{jt} \\ [\sqrt{E - E_{jt}} - \sqrt{E - E_{jb}}]^2, & E > E_{jt} \end{cases} \quad (55)$$

Μπορούμε τώρα να εκφράσουμε το βαθμό κάλυψης της κατάστασης a του μορίου:

$$n_{as} = \left[1 - \frac{\partial}{\partial E} \Delta_{aa}^s(\bar{\epsilon}_{as}) \right]^{-1} + \frac{1}{\pi} \int_{E_{jb}}^{E_{jt}} \frac{\Gamma_{aj}(E) dE}{[E - \bar{\epsilon}_{as} - \Delta_{aa}^s(E)]^2 + \Gamma_{aj}^2(E)} \quad (56)$$

όπου ο πρώτος όρος στην περίπτωση συντονισμών μηδενίζεται.

Συμπεράσματα

Εκείνο που τελικά προκύπτει από την παραπάνω ανάλυση είναι ότι η χημικοαπορρόφηση καθορίζεται από τρία πράγματα: την επίδραση του δυναμικού των ιόντων στα τροχιακά του μορίου, την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου με τα ηλεκτρόνια του μορίου και την αλληλεπίδραση των τροχιακών του μορίου κάτω από το κρυσταλλικό δυναμικό.

3.2 Ηλεκτρονική θεωρία χημικοαπορρόφησης

Εισαγωγή Παρ'όλο που η ατομική θεωρία της χημικοαπορρόφησης είναι ικανή να περιγράψει τα βασικά χαρακτηριστικά του δεσμού αερίων μορίων με επιφάνειες στερεών, δεν είναι δυνατόν να δώσει ικανοποιητική απάντηση για τις μεταβολές της αγωγιμότητας που παρατηρούνται στους αισθητήρες. Ο λόγος είναι ότι η ατομική θεωρία ασχολείται περισσότερο με τέλειες επιφάνειες στις οποίες η μεταφορά φορτίου από το στερεό προς το αέριο ή αντίστροφα πολύ λίγο επηρεάζει την αγωγιμότητα του εσωτερικού κρυστάλλου. Έτσι είναι απαραίτητο να διευκρινιστούν οι λόγοι για τους οποίους παρατηρούνται οι μεγάλες αλλαγές στην αγωγιμότητα.

Η κοκκώδης μορφή των αισθητήρων και τα φράγματα δυναμικού στις επαφές των κόκκων

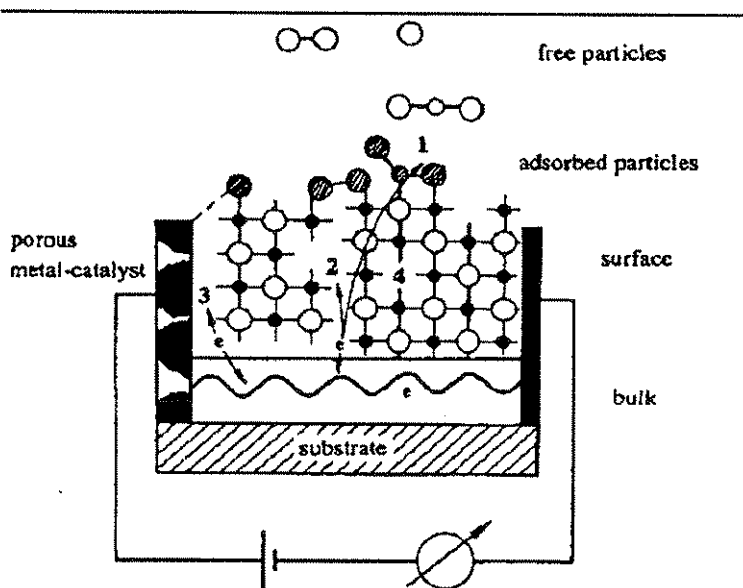
Ένα ερώτημα που ευλόγως τίθεται εδώ είναι αν κατασκευάσουμε ένα οξειδίο μετάλλου με τέλεια επίπεδη επιφάνεια θα μπορεί να αισθανθεί μέσω της αγωγιμότητας τα διάφορα αέρια; Η απάντηση είναι όχι. Παρ'όλο που η επιφάνεια θα απορροφήσει τα αέρια άτομα, το όλο φαινόμενο δεν είναι δυνατόν να επηρεάσει την αγωγιμότητα, αφού αυτή ελέγχεται από την αγωγιμότητα του εσωτερικού κρυστάλλου. Αν όμως η μορφή του αισθητήρα είναι κοκκώδης, δηλαδή αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό από κρυσταλλίτες, τότε η αγωγιμότητα θα ελέγχεται κυρίως από την δυνατότητα των ηλεκτρονίων να μεταπηδούν από τον ένα κρυσταλλίτη στον άλλο. Αν λάβει κανείς υπ'όψιν του ότι η απορρόφηση κάποιου αερίου θα δημιουργήσει στα όρια των κρυσταλλιτών περιοχές αραιώσης φορέων, τότε είναι δυνατόν η αγωγιμότητα να μεταβληθεί σε μεγάλο βαθμό.

Το μοντέλο μεταφοράς φορτίου

Το κύρια αποδεκτό μοντέλο σήμερα για την εξήγηση της μεταβολής της αγωγιμότητας είναι αυτό της μεταφοράς φορτίου. Η υπόθεση εδώ είναι ότι είτε το μόριο ή άτομο που απορροφάται δίνει στον κρύσταλλο ηλεκτρόνια είτε το αντίστροφο, δεσμεύει ηλεκτρόνια του κρυστάλλου. Ισοδύναμα κάποιος μπορεί έτσι να αναπαραστήσει τα χημικοαπορροφημένα άτομα ή μόρια με ένα σύνολο από επιφανειακές καταστάσεις που θα είναι τύπου δότη ή αποδέκτη, ανάλογα με το αν δίνει ή δεσμεύει ηλεκτρόνια. Η ανάλυση έτσι της κίνησης των ηλεκτρονίων απλουστεύεται. Εκείνο όμως που μπορεί να αναρωτηθεί κανείς εδώ είναι κατά πόσο ήμασταν σίγουροι ότι τα ηλεκτρόνια που ανταλλάσσονται ανήκουν πλέον αποκλειστικά στον κρύσταλλο ή στο απορροφημένο σωματίο, ή ακόμα περισσότερο τι καθορίζει το όριο για μια τέτοια υπόθεση; Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δεν έχει δοθεί. Μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση στο πρόβλημα, κατά τη γνώμη μας, θα ήταν η υπόθεση ότι τα χημικοαπορροφημένα

σωμάτια μεταβάλλουν την κινητικότητα των φορέων. Έτσι, δεν είναι απαραίτητο να θεωρήσει κανείς ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου, απεναντίας μπορεί ηλεκτρόνια να ανήκουν από κοινού και στον κρύσταλλο και στο απορροφημένο σωματίο. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται διάφορα βασικά σημεία που συναντά κανείς στο πρόβλημα της ανάλυσης της αγωγιμότητας ενός αισθητήρα αερίων.

Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης αερίου και ενός οξειδίου μετάλλου που είναι σε κοκκώδη μορφή. Στο σχήμα φαίνονται τα απορροφημένα άτομα (1), τα φράγματα δυναμικού που δημιουργούνται (2) και οι διάφορες μικροκαταστροφές που μπορούν να προκληθούν σαν αποτέλεσμα της χημικοαπορρόφησης.



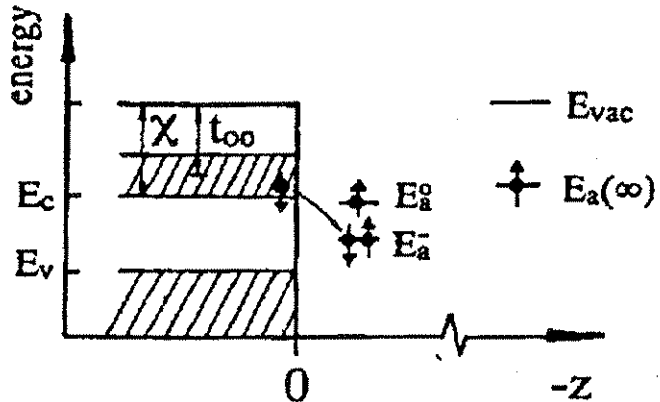
Σχήμα 2.

Η ισοθερμική καμπύλη Volkenstein

Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση για τη ροή ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο, ας δούμε λίγο την ηλεκτρονική φύση των απορροφημένων σωματίων. Το μοντέλο που εδώ είναι γενικά αποδεκτό είναι το μοντέλο Volkenstein. Εδώ θεωρούμε ότι έχουμε δύο ειδών απορροφημένα σωματίδια: αυτά που είναι ασθενά και αυτά που είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τον κρύσταλλο. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι τα ασθενά συνδεδεμένα σωματίδια είναι οι πρόγονοι των ισχυρά συνδεδεμένων. Για το λόγο αυτό δεν πρέπει κανείς να τα αμελεί ακόμα και στα μακροσκοπικά μοντέλα. Ο ρόλος λοιπόν των ασθενά συνδεδεμένων σωματίων είναι ότι ενεργούν σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Έτσι, μπορεί ένα ηλεκτρόνιο να συνδεθεί με αυτή την παγίδα ώστε να προκύψει πλέον ένα ισχυρά συνδεδεμένο σωματίο με την επιφάνεια. Ας θεωρήσουμε

τώρα την περίπτωση ενός σωματιδίου που έχει ενέργεια $E_a(\infty)$ όταν βρίσκεται μακριά από τον κρύσταλλο, E_a^+ όταν έχει απορροφηθεί χαλαρά και E_a^- όταν έχει δεθεί με τον κρύσταλλο λόγω μεταφοράς φορτίου. Το παρακάτω σχήμα δείχνει αυτές τις καταστάσεις.

Διάγραμμα ενέργειας για τις διάφορες καταστάσεις ενός απορροφημένου σωματίου στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου σαν συνάρτηση της απόστασης και της απορροφημένης θέσης.



Σχήμα 3.

Μπορεί λοιπόν τώρα να γράψει για την κάλυψη της επιφάνειας από τα απορροφημένα σωματρία:

$$ap(1-\theta) = v^o \theta^o e^{-\frac{Q^o}{kT}} + v^- \theta^- e^{-\frac{Q^-}{kT}} \quad (57)$$

όπου:

- ▶ θ είναι η συνολική κάλυψη της επιφάνειας και από ασθενά και από ισχυρά συνδεδεμένα σωματρία
 - ▶ θ^o και θ^- είναι οι καλύψεις των ασθενά και ισχυρά συνδεδεμένων σωματιών
 - ▶ Q^o και Q^- είναι οι διαφορές στην ενέργεια πριν και μετά από την ασθενή και ισχυρή απορρόφηση αντίστοιχα και
 - ▶ v^o και v^- είναι χαρακτηριστικές συχνότητες φωνονίων
- Μετά από κάποιες πράξεις μπορεί κανείς να αποδείξει ότι:

$$\theta(p) = \frac{\beta p}{\beta p + 1} \quad (58)$$

όπου η ποσότητα β περιλαμβάνει τόσο τη θερμοκρασία όσο και τα διάφορα επίπεδα ενέργειας που υπεισέρχονται και δίνεται σε αντίθεση με την ισοθερμική Langmuir που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία:

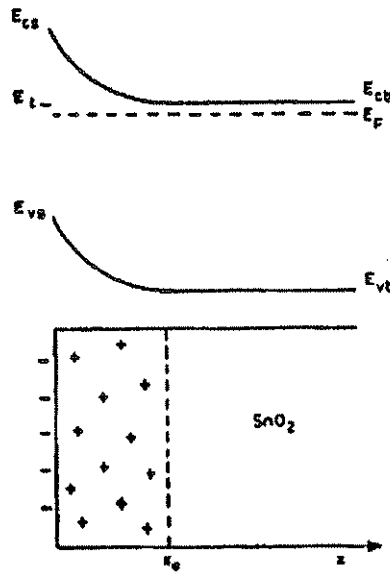
$$\beta = b \cdot \frac{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{E_f - E_a + E_a^0}{kT}}}{1 + \frac{V}{2V^0} e^{\frac{E_f - E_c}{kT}}} \quad (59)$$

Η έκφραση 58 αποτελεί και την ισοθερμική Volkenstein.

Ανάλυση της αγωγιμότητας σε μία διάσταση

Ας υποθέσουμε τώρα πως έχουμε ένα μονοδιάστατο δείγμα από οξειδίο του κασσιτέρου. Το ενεργειακό διάγραμμα και η κατανομή του φορτίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

Το ενεργειακό διάγραμμα και η κατανομή φορτίου σε ένα μονοδιάστατο δείγμα διοξειδίου του κασσιτέρου



Σχήμα 4.

Συμβολίζοντας με V την πτώση της ζώνης αγωγιμότητας (δηλαδή στο παραπάνω σχήμα το V είναι αρνητικό) μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση Poisson:

$$\frac{dV^2(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (60)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα φορτίων και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου του κασσιτέρου. Η απόσταση x είναι η απόσταση από την επιφάνεια. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί εύκολα

στην περίπτωση που θεωρούμε σταθερή πυκνότητα φορτίου (δηλαδή πλήρη απογύμνωση στην περιοχή αραιώσης) και δίνει:

$$eV_s = \frac{e^2 N_t^2}{4\epsilon N_d} \quad (61)$$

όπου με το δείκτη s δηλώνουμε την κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια, N_t είναι η πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων στην επιφάνεια που προκαλούνται από τα χημικοαπορροφημένα σωμάτια (εδώ έχουμε θεωρήσει διπλά ιονισμένα τέτοια σωμάτια) και N_d είναι η πυκνότητα δοτών του ημιαγωγού, δηλαδή η πυκνότητα των κενών θέσεων οξυγόνου στο εσωτερικό του κρυστάλλου.

Διάχυση κενών θέσεων οξυγόνου

Στην περιοχή αραιώσης λοιπόν υπάρχει ένα ηλεκτρικό φορτίο με κατεύθυνση προς την επιφάνεια. Όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως, οι κενές θέσεις του οξυγόνου στον κρύσταλλο έχουν ένα θετικό φορτίο. Ετσι, με την επίδραση αυτού του πεδίου, οι κενές θέσεις μπορούν να κινηθούν προς την επιφάνεια. Αν υποθέσουμε ότι η κινητικότητα αυτών των κενών θέσεων είναι μ και ισχύει η σχέση Einstein για τη σταθερά διάχυσης, μπορούμε να γράψουμε για την πυκνότητα του ρεύματος των κενών θέσεων:

$$J(x) = 2e \left[c(x)\mu(x)E(x) - D(x)\frac{dc(x)}{dx} \right] \quad (62)$$

όπου με $c(x)$ συμβολίζουμε τη συγκέντρωση των κενών θέσεων στη θέση x . Μπορούμε λοιπόν τώρα θέτοντας στη μόνιμη κατάσταση το ρεύμα ίσο με μηδέν, να βρούμε για τη συγκέντρωση των κενών θέσεων:

$$c(x) = N_d e^{\frac{2eV(x)}{kT}} \quad (63)$$

Η απλή υπόθεση που κάναμε προηγουμένως τώρα δεν ισχύει (το φορτίο δεν είναι σταθερό κατά μήκος της περιοχής αραιώσης). Η σωστή έκφραση για την εξίσωση του Poisson είναι:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{2eN_d}{\epsilon} e^{\frac{2eV(x)}{kT}} \quad (64)$$

Εδώ μπορούμε να ολοκληρώσουμε τα δύο μέλη της εξίσωσης 64, και λαμβάνοντας υπ'όψιν ότι στο σημείο που μηδενίζεται η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας, μηδενίζεται και η παράγωγός της, προκύπτει:

$$\frac{dV(x)}{\sqrt{e^{\frac{2e^{-V(x)}}{kT}} - 1}} = -\sqrt{\frac{2kTN_d}{\epsilon}} dx \quad (65)$$

και με δεύτερη ολοκλήρωση:

$$V(x) = \frac{kT}{2e} \ln\left[1 + \tan^2\left(\frac{x_0 - x}{\sqrt{2}L_D}\right)\right] \quad (66)$$

όπου L_D είναι το μήκος Debye και είναι ίσο με:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4e^2 N_d}} \quad (67)$$

και x_0 είναι το μήκος της περιοχής αραίωσης. Μπορούμε τώρα χρησιμοποιώντας την ουδετερότητα του φορτίου να γράψουμε ξεχωριστά για το μήκος αραίωσης και την κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια:

$$x_0 = \sqrt{2}L_D \tan^{-1}\left(\frac{N_i}{\sqrt{8}N_d L_D}\right) \quad (68)$$

και

$$eV_s = \frac{kT}{2} \ln\left[1 + \frac{N_i^2}{8N_d^2 L_D^2}\right] \quad (69)$$

Επίσης, μπορούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση των κενών θέσεων:

$$c(x) = N_d \left(1 + \tan^2\left[\frac{x_0 - x}{\sqrt{2}L_d}\right]\right) \quad (70)$$

Πάγωμα κενών θέσεων

Όλη η παραπάνω ανάλυση βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση των κενών θέσεων ακολουθεί την περιοχή αραίωσης. Αυτό είναι μια υπόθεση που ισχύει αν η ταχύτητα διάχυσης των κενών θέσεων οξυγόνου είναι αρκετά μεγάλη². Είναι γνωστό όμως ότι κάτι τέτοιο λόγω του ιοντικού χαρακτήρα του κρυστάλλου δεν ισχύει. Ας δούμε λοιπόν τι θα συμβεί αν ξαφνικά αλλάξουμε τη θερμοκρασία του κρυστάλλου από T_0 σε μια μικρότερη θερμοκρασία T_1 όπου οι επιφανειακές καταστάσεις είναι λιγότερες και οι κενές θέσεις παγώνουν. Τότε, η εξίσωση

που πρέπει κανείς να λύσει είναι:

$$\frac{d^2V}{dy^2} = \frac{4eN_d L_D^2}{\epsilon} (1 + \tan^2 y) \quad (71)$$

όπου έχουμε κάνει την αντικατάσταση:

$$y = \frac{x_o - x}{\sqrt{2}L_D} \quad (72)$$

και έχουμε θεωρήσει ότι η κατανομή των κενών θέσεων είναι αυτή που υπήρχε στην προηγούμενη υψηλότερη θερμοκρασία. Με διπλή ολοκλήρωση της σχέσης 71, προκύπτει:

$$V_s = \frac{4eN_d L_D^2}{\epsilon} \left[\frac{x_1^2}{4L_D^2} - \ln \frac{\cos \frac{x_o}{\sqrt{2}L_D}}{\cos \frac{x_o - x_1}{\sqrt{2}L_D}} - \frac{x_1}{\sqrt{2}L_D} \tan \frac{x_o - x_1}{\sqrt{2}L_D} \right] \quad (73)$$

όπου x_1 είναι το νέο μήκος αραίωσης. Προφανώς, τόσο το φράγμα δυναμικού όσο και η αγωγιμότητα θα εμφανιστούν με κάποια υστέρηση.

Αγωγιμότητα μεταξύ δύο κρυσταλλινών που ενώνονται με ένα στενό κανάλι

Ας δούμε τώρα την περίπτωση που δύο κρυσταλλίτες (κόκκοι) ενώνονται μέσω ενός στενού καναλιού. Το ρεύμα ηλεκτρονίων είναι υποχρεωμένο έτσι να περάσει μέσα από το κανάλι, στο οποίο το μήκος αραίωσης είναι δυνατόν να διαπερνά όλο το μήκος του καναλιού. Θα υποθέσουμε επίσης κυλινδρική γεωμετρία. Η εξίσωση του Poisson γράφεται τώρα:

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{2eN_d}{\epsilon} \quad (74)$$

Η λύση τώρα γράφεται:

$$V(r) = \frac{eN_d}{\epsilon} \left[\frac{1}{2}(r^2 - R_o^2) - R_o^2 \ln \frac{r}{R_o} \right] \quad (75)$$

όπου R_o είναι η ακτίνα της περιοχής αραίωσης. Πριν προχωρήσουμε εδώ πρέπει να θεωρήσουμε δύο περιπτώσεις. Η μία είναι ότι το συνολικό φορτίο που μπορεί να αποθηκευτεί στις επιφανειακές καταστάσεις είναι δυνατόν να δοθεί από το ελεύθερο φορτίο του κρυσταλλίτη, δηλαδή $N_i < RN_d$. Και πάλι

λόγω της ουδετερότητας του ηλεκτρικού φορτίου θα έχουμε τότε:

$$R_o = R \left[1 - \frac{N_t}{N_d R} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (76)$$

και το δυναμικό στην επιφάνεια θα δίνεται:

$$eV_s = \frac{e^2 N_d}{2\epsilon} \left[\frac{N_t}{N_d} R + \left(R^2 - \frac{N_t}{N_d} R \right) \ln \left(1 - \frac{N_t}{N_d} R \right) \right] \quad (77)$$

Όπως μπορούμε πολύ εύκολα να δείξουμε για μεγάλα R , παίρνοντας το ανάπτυγμα Taylor του λογαρίθμου στην παραπάνω έκφραση, θα προκύψει ακριβώς η έκφραση για την επίπεδη γεωμετρία που εξάγαμε προηγουμένως.

*Περίπτωση πολύ μικρών
κρυσταλλιτών*

Ας δούμε τώρα τι γίνεται στην περίπτωση που η ακτίνα του κρυσταλλίτη είναι πολύ μικρή, και το απαραίτητο φορτίο για την κάλυψη των επιφανειακών καταστάσεων δεν είναι δυνατόν να δοθεί από το ελεύθερο φορτίο του κρυσταλλίτη. Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει $N_t > N_d R$. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτρονίου στην επιφάνεια του κυλίνδρου και ενός ηλεκτρονίου στο κέντρο θα είναι:

$$eV_d = \frac{e^2 N_d}{2\epsilon} R^2 \quad (78)$$

και οφείλεται στην σταθερή συγκέντρωση θετικού φορτίου σε όλο τον κύλινδρο. Θα δούμε στη συνέχεια κατά πόσο μια τέτοια υπόθεση μπορεί να αληθεύει. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η δυνατότητα να περάσει ένα ηλεκτρόνιο τον κύλινδρο, εξαρτάται από το αν η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη από το φράγμα δυναμικού που υψώνεται μπροστά του. Έτσι, αν υπάρχει μια διαφορά δυναμικού U κατά μήκος του κυλίνδρου, το ηλεκτρονικό ρεύμα θα προσδιορίζεται από την θερμονική εκπομπή και θα είναι:

$$J(r) = e \frac{u_{th}}{4} (n_{l-r} - n_{r-l}) \quad (79)$$

όπου n_{l-r} είναι το ρεύμα από αριστερά προς τα δεξιά και n_{r-l} το αντίθετο. Υποθέτοντας ότι η δεξιά πλευρά είναι σε υψηλότερο δυναμικό θα έχουμε:

$$n_{l-r} = 2N_d e^{-\frac{eV(r) - eU/2}{kT}} \quad (80)$$

και

$$n_{r-1} = 2N_d e^{-\frac{eV(r)+eU/2}{kT}} \quad (81)$$

Παίρνοντας το όριο για $U \rightarrow 0$ έχουμε για την αγωγιμότητα του κυλίνδρου:

$$G = \pi \epsilon v_{th} e^{-\frac{eV_s}{kT}} \left(e^{\frac{eV_d}{kT}} - 1 \right) \quad (82)$$

Η υπόθεση για την πλήρη απογύμνωση του κρυσταλλίτη είναι σωστή;

Στο σημείο αυτό τίθεται το ερώτημα για το αν η υποτιθέμενη πλήρη απογύμνωση από ελεύθερους φορείς είναι δυνατόν να συμβεί. Αν υποθέσουμε ότι η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων είναι σταθερή και οι καταστάσεις αυτές είναι κατελλειμένες, τότε όπως δείξαμε προηγουμένως αυτό είναι δυνατόν. Αμελούμε όμως εδώ το εξής πολύ σημαντικό γεγονός. Οι επιφανειακές καταστάσεις εντοπίζονται σε κάποιο επίπεδο μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Καθώς η κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας αυξάνει, το επίπεδο αυτό αρχίζει να πλησιάζει το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού. Έτσι, η πλήρη απογύμνωση δε θα συμβεί ποτέ, αφού σε κάποιο σημείο, το επίπεδο των επιφανειακών καταστάσεων θα υπερβεί το επίπεδο Fermi και δε θα μπορούμε να ισχυρηστούμε ότι αυτές οι καταστάσεις είναι κατελλειμένες. Μια πιο ρεαλιστική αντιμετώπιση του προβλήματος δίνεται παρακάτω³.

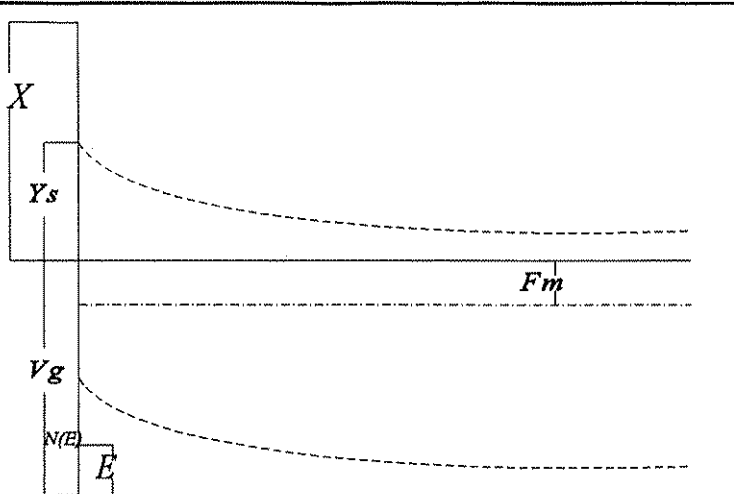
Η επίδραση του μεγέθους του κρυσταλλίτη στην αγωγιμότητα και ευαισθησία του αιαθητήρα

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα και ο συμβολισμός που θα χρησιμοποιήσουμε, για ένα κυλινδρικό κρυσταλλίτη από διαξειδίο του κασσιτέρου. Οι βασικές παράμετροι είναι το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού V_g , το επίπεδο Fermi F_m μετρώντας από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων $N(E)$ σε ένα επίπεδο E μέσα στο ενεργειακό διάκενο. Εστω τώρα y η κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας. Εδώ δε θα θεωρήσουμε πλήρη απογύμνωση ούτε σταθερό φορτίο κατά μήκος της περιοχής αραιώσης. Αντίθετα, θα υποθέσουμε ότι το φορτίο εξαρτάται από την απόσταση της ζώνης αγωγιμότητας από το επίπεδο Fermi. Έτσι, στο εσωτερικό του κρυστάλλου θα ισχύει:

$$n_o = N_d e^{-\frac{F_m}{kT}} \quad (83)$$

όπου n_o η συγκέντρωση φορέων στο εσωτερικό του κρυστάλλου και N_d η συγκέντρωση των δοτών.

Το ενεργειακό διάγραμμα ενός κρυσταλλίτη και τα βασικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση.



Σχήμα 5.

Η εξίσωση του Poisson γράφεται τώρα:

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} = \frac{qn_o}{\epsilon} (1 - Re^{-\beta y}) \quad (84)$$

όπου $\beta=1/kT$ και R είναι μια ποσότητα που προκύπτει ώστε να έχουμε $y(0)=0$ και $y'(0)=0$. Η ποσότητα αυτή θα μπορούσε να ερμηνευθεί σαν ένα offset της ζώνης αγωγιμότητας. Η παραπάνω εξίσωση τώρα μπορεί να γραφεί σε αδιάστατη μορφή:

$$\frac{d^2\psi}{dp^2} + \frac{1}{p} \frac{d\psi}{dp} = 1 - Re^{-\psi} \quad (85)$$

όπου

$$\psi = \beta y, \quad p = \lambda r, \quad \lambda^2 = \frac{qn_o \beta}{\epsilon} \quad (86)$$

Η εξίσωση 85 μπορεί να λυθεί αριθμητικά με οριακή συνθήκη που προκύπτει από τη διατήρηση του φορτίου. Θεωρούμε δηλαδή ότι οι επιφανειακές καταστάσεις είναι κατελλειμένες από ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η συνθήκη αυτή είναι:

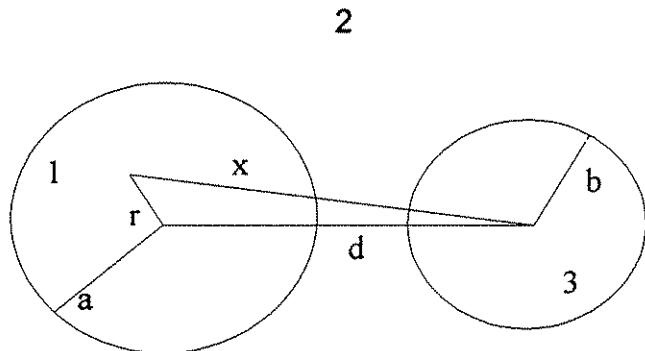
$$\frac{d\psi}{dp}\Big|_{\text{surface}} = \frac{\lambda^{V_g}}{n_o} \int_0^1 N(E) \frac{1}{1 + \frac{1}{R} e^{V_g} e^{\beta(F_m - V_g + E)}} \quad (87)$$

Η συνθήκη 87 αποτελεί και τη διαφοροποίηση από την προηγούμενη ανάλυση.

Ρεύμα tunneling μεταξύ των κρυσταλλιτών

Θα βρούμε τώρα το ρεύμα tunneling μεταξύ δύο κρυσταλλιτών. Η κατάσταση απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

Αναπαράσταση δύο κυλινδρικών κρυσταλλιτών και βασικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση.



Σχήμα 6.

Η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλιτών είναι $d + (a + b)$, όπου a, b είναι οι ακτίνες των δύο κρυσταλλιτών. Σύμφωνα με το μοντέλο Bardeen⁴ αρκεί να βρούμε μια λύση στην περιοχή 1,2 και μια λύση στην περιοχή 3,2. Αν τώρα y_o είναι μια καλή λύση στην περιοχή 1,2 αλλά όχι στην 3 και y_1 είναι μια καλή λύση στην περιοχή 3,2 αλλά όχι στην 1, μπορούμε να γράψουμε για τον πίνακα μετάβασης:

$$M_{01} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{2\pi} \left[y_1(a, \varphi) \frac{dy_o}{dr} \Big|_{r=a} - y_o(a) \frac{\partial y_1(r, \varphi)}{\partial r} \Big|_{r=a} \right] d\varphi \quad (88)$$

όπου έχουμε θεωρήσει σαν αρχή των αξόνων το κέντρο του πρώτου κρυσταλλίτη, γι' αυτό η λύση y_o είναι ανεξάρτητη της

γωνίας. Μια προσεγγιστική λύση για το πρόβλημα είναι να θεωρήσουμε τους δύο κρυσταλλίτες σαν πηγάδια δυναμικού. Οι λύσεις τότε θα είναι οι συναρτήσεις Bessel και θα είναι της μορφής:

$$y = \begin{cases} J_0(Kr) , & r < a \\ DK_0(\kappa r) , & r > a \end{cases} \quad (89)$$

όπου J_0 είναι η συνάρτηση Bessel πρώτου είδους, και K_0 είναι η υπερβολική συνάρτηση Bessel πρώτου είδους η οποία τείνει στο μηδέν για μεγάλα r . Χρησιμοποιώντας τις ασυμπτωτικές σχέσεις μπορούμε να βρούμε:

$$M_{01} = \frac{h^2}{2m} \frac{2}{\pi\sqrt{b}} \frac{K^2}{\kappa} \int_0^\pi e^{-\kappa(\sqrt{a^2+d^2-2ad\cos\varphi}-b)} \frac{\sqrt{a^2+d^2-2ad\cos\varphi}-a+d\cos\varphi}{(a^2+d^2-2ad\cos\varphi)^{3/4}} d\varphi \quad (90)$$

Το ολοκλήρωμα στην παραπάνω έκφραση θα το συμβολίζουμε με I_{ab} . Το ρεύμα τώρα που διέρχεται μεταξύ των δύο κρυσταλλιτών δίνεται:

$$I = \frac{2q\pi}{h} \int_0^\infty \delta(M_{01}^2 f_{ab}) \frac{ab}{\pi^2} \frac{4m^2}{h^4} \frac{1}{K_a K_b} dE \quad (91)$$

όπου

$$\delta(M_{01}^2 f_{ab}) = M_{01}^2 f_a (1-f_b) - M_{10}^2 f_b (1-f_a) \quad (92)$$

Για μηδενική πόλωση, προκύπτει για την αγωγιμότητα μεταξύ των δύο κρυσταλλιτών:

$$G = \frac{4q\beta}{h\pi^3} e^{-\beta(E_m + \gamma_s)} a X \cdot I_{ab}^2 \quad (93)$$

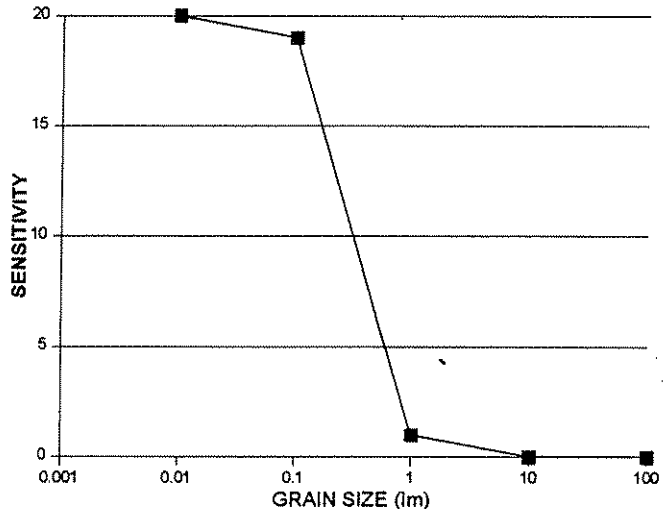
Η έκφραση 93 είναι εφαρμόσιμη για όλα τα μεγέθη κρυσταλλιτών. Παρατηρήστε εδώ ότι δεν έχει γίνει καμία υπόθεση για την περιοχή αραιώσης ούτε για την πληρότητα των επιφανειακών καταστάσεων. Και τα δύο αυτά προσδιορίζονται αυτόματα από το επίπεδο των επιφανειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό διάκενο.

*Θεωρητικά
αποτελέσματα*

Για να βρούμε τώρα την εξάρτηση της ευαισθησίας από το μέγεθος του κρυσταλλίτη, θα βρούμε τη μεταβολή της αγωγιμότητας για μια μεταβολή των επιφανειακών καταστάσεων.

Αυτή είναι μια λογική διαδικασία, αφού στην περίπτωση για παράδειγμα του μονοξειδίου του άνθρακα, η απόκριση του αισθητήρα οφείλεται στην απομάκρυνση των απορροφημένων οξυγόνων που δρουν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων. Τα θεωρητικά αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Θεωρητικά αποτελέσματα για την εξάρτηση της ευαισθησίας από το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Σημειώστε ότι η κρίσιμη περιοχή είναι μεταξύ 0.1 και 1 μm που είναι και η τάξη μεγέθους της περιοχής αραιώσης του ημιαγωγού.



Σχήμα 7.

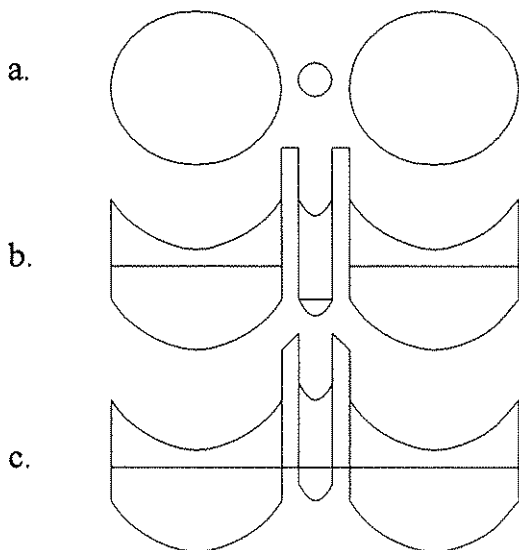
Εκείνο το οποίο προκύπτει από το σχήμα 7 είναι ότι υπάρχει μια μεγάλη μεταβολή της ευαισθησίας για μεγέθη κρυσταλλιτών από 0.1 έως 1 μm. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή είναι περίπου και η τάξη μεγέθους της περιοχής αραιώσης. Για μεγαλύτερα ή μικρότερα μεγέθη υπάρχει μια σταθεροποίηση.

Η επίδραση των στενών καναλιών

Ένα δεύτερο σημείο που χρειάζεται επίσης να αναθεωρηθεί είναι η επίδραση των στενών καναλιών μεταξύ δύο κρυσταλλιτών. Ας θεωρήσουμε λοιπόν δύο σχετικά μεγάλους κρυσταλλίτες οι οποίοι ενώνονται μέσω ενός μικρού. Και στις τρεις περιπτώσεις θα αναπαραστήσουμε τους κρυσταλλίτες με κυλίνδρους. Αν εφαρμόσουμε την αρχή διατήρησης του φορτίου για κάθε κρυσταλλίτη ξεχωριστά τότε θα προκύψει η κατάσταση β που απεικονίζεται στο σχήμα 8. Εδώ όμως, παρατηρούμε από τα επίπεδα Fermi ότι η κατάσταση αυτή δεν είναι σταθερή και θα υπάρξει ένα ρεύμα από τους δύο μεγαλύτερους κρυσταλλίτες προς τον μικρό. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι πρέπει να εφαρμόσουμε την αρχή διατήρησης του φορτίου για όλο το σύστημα των τριών

κρυσταλλιτών. Τότε θα προκύψει η κατάσταση που απεικονίζεται
στ *c* του σχήματος 8.

*Εξωμοίωση της ύπαρξης
ενός στενού καναλιού
ανάμεσα σε δύο
μεγάλους κρυσταλλίτες.
Στο *b* φαίνεται το
ενεργειακό διάγραμμα
που προκύπτει αν
πάρουμε τη διατήρηση
του φορτίου για κάθε
κρυσταλλίτη ξεχωριστά
και στο *c* φαίνεται το
ίδιο διάγραμμα
εγφαρμόζοντας τη
διατήρηση του φορτίου
για όλο το σύστημα.*



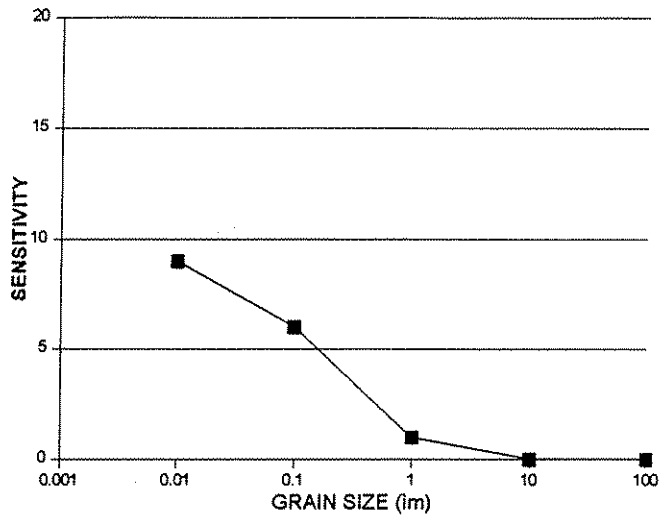
Σχήμα 8.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι η κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας δε θα είναι τόσο μεγάλη όσο δίνουν οι προηγούμενοι υπολογισμοί. Η φυσική σημασία αυτού του γεγονότος είναι διπλή. Πρώτα, η μεγάλη αραιώση φορέων στον μικρό κρυσταλλίτη θα δημιουργήσει ένα ρεύμα διάχυσης ηλεκτρονίων που αντιτίθεται στην αραιώση. Δεύτερον, οι κατελλειμένες επιφανειακές καταστάσεις δε θα είναι στον μικρό κρυσταλλίτη όσες και στους μεγάλους. Επίσης, όπως φαίνεται από το σχήμα 8 θα ανπτυχθεί ένα ηλεκτρικό πεδίο με κατεύθυνση από τους μεγάλους κρυσταλλίτες προς τον μικρό, πράγμα που αναμένεται για να αντισταθμιστεί το ρεύμα διάχυσης των ηλεκτρονίων.

*Θεωρητικά
αποτελέσματα*

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ευαισθησία σαν συνάρτηση του μεγέθους του καναλιού που συνδέει δύο μεγάλους κρυσταλλίτες ακτίνας 10μm. Τα αποτελέσματα βρέθηκαν με συνεχή επανάληψη ώστε να έρθουν οι τρεις κρυσταλλίτες στην ισορροπία. Φαίνεται καθαρά από το σχήμα ότι το φαινόμενο τώρα είναι ασθενέστερο από ότι στην προηγούμενη περίπτωση και μπορούμε να διατυπώσουμε την άποψη ότι ο κύριος λόγος που επηρεάζει την ευαισθησία είναι το μέγεθος του κρυσταλλίτη και όχι τόσο το μέγεθος των καναλιών που τους συνδέουν

Θεωρητικά αποτελέσματα που δείχνουν την εξάρτηση της ευαισθησίας σαν συνάρτηση του μεγέθους του καναλιού που συνδέει δύο μεγάλους κρυσταλλίτες.



Σχήμα 9.

Επίδραση των κενών θέσεων οξυγόνου στη χημικοαπορρόφηση¹

Είναι προφανές από την παραπάνω ανάλυση ότι τόσο το μήκος της περιοχής αραίωσης όσο και η πυκνότητα των κατελειμένων επιφανειακών καταστάσεων είναι άμεσα συνδεδεμένα με την πυκνότητα των δοτών, δηλαδή των κενών θέσεων του οξυγόνου. Αυξάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου, αυξάνονται οι δότες και έτσι αυξάνεται η αγωγιμότητα. Από την άλλη όμως αυξάνεται και η πυκνότητα των κατελειμένων επιφανειακών καταστάσεων πράγμα που τείνει να μειώσει την αγωγιμότητα. Το ερώτημα που τίθεται εδώ είναι ποιός από τους δύο μηχανισμούς θα υπερισχύσει. Πάλι σε μια πρώτη προσέγγιση η αγωγιμότητα μεταξύ των κρυσταλλιτών δίνεται:

$$G = G_0 n_0 R e^{-\psi_s} \quad (94)$$

όπου όπως και πρίν έχουμε υποθέσει την ποσότητα R σαν ένα offset της ζώνης αγωγιμότητας. Το φράγμα δυναμικού στην επιφάνεια μπορεί να βρεθεί ότι είναι:

$$\frac{1}{\beta} (\psi_s - \ln R) \quad (95)$$

Η μετατροπή σε αδιάστατη μορφή επιτυγχάνεται ως εξής: Αν y_s είναι η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια, θεωρείται ότι ισχύει $y_s = y_0 + \Delta y_s$, όπου y_0 είναι μια σταθερά. Τότε R είναι ο

όρος $\exp(-\beta y_0)$ και ψ είναι ο όρος $\beta \Delta y$. Η εξίσωση Poisson γράφεται:

Η διατήρηση φορτίου δίνει:

$$\frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=\lambda \frac{W}{2}} = \frac{q\beta N}{\lambda \epsilon_s} \quad (96)$$

όπου N είναι η πυκνότητα των κατελλειμένων επιφανειακών καταστάσεων και είναι:

Μπορούμε τώρα προσεγγιστικά να γράψουμε για την κλίση της ζώνης αγωγιμότητας:

$$\psi(z) = \frac{N z^2}{n_o W} \quad (97)$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=\lambda \frac{W}{2}} \right)^2 = \psi_s - R(1 - e^{-\psi_s}) \quad (98)$$

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω έκφραση την παράγωγο της κλίσης της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκουμε:

$$\frac{1}{2} \frac{qN^2 \beta}{n_o \epsilon_s} = \frac{qN\beta W}{\epsilon_s} - R(1 - e^{-\psi_s}) \quad (99)$$

Η εξάρτηση τώρα της αγωγιμότητας από την πυκνότητα των δοτών και άρα από την πυκνότητα των κενών θέσεων του οξυγόνου μπορεί να εκφραστεί:

$$\frac{dG/dn_o}{G} = \frac{1}{n_o} \mp \frac{N_o}{N} \frac{1}{N_o - N} \frac{dN}{dn_o} \quad (100)$$

Στην περίπτωση πολύ μικρού κρυσταλλίτη, όπου μπορούμε να θεωρήσουμε πλήρη αραιώση ισχύει:

$$n_o W = 2N \quad (101)$$

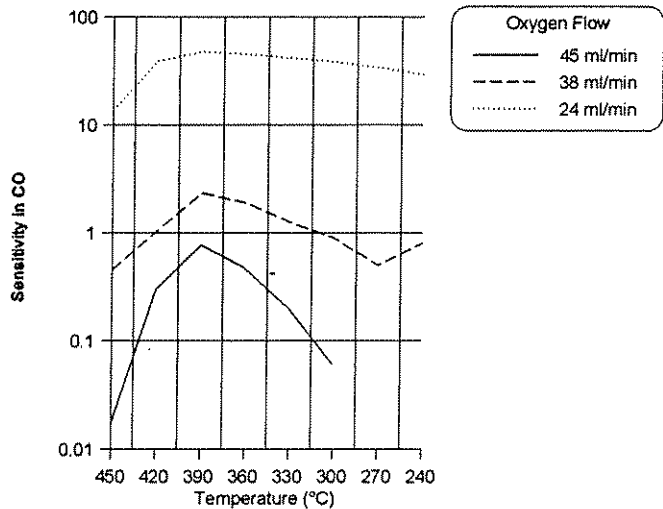
και τελικά:

$$\frac{dG/dn_o}{G} = - \frac{N}{n_o(N_o - N)} \quad (102)$$

πράγμα που σημαίνει ότι η αύξηση των κενών θέσεων θα έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η αγωγιμότητα. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα το οποίο δεν είναι άμεσα ορατό.

Πειραματικές μετρήσεις που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό. Εδώ η πυκνότητα των δοτών ελέγχεται από την ροή οξυγόνου κατά την εναπόθεση του στρώματος του αισθητήρα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ροή οξυγόνου, τόσο μικρότερη και η συγκέντρωση δοτών.

Πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν την αγωγιμότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και για διάφορες τιμές της ροής οξυγόνου κατά την εναπόθεση του αισθητήρα. Παρόλο που η συγκέντρωση των δοτών αυξάνεται με μείωση της ροής οξυγόνου, η αγωγιμότητα μειώνεται.



Σχήμα 10.

Σημειώνουμε εδώ ότι τα μέγιστα που παρατηρούνται στην αγωγιμότητα οφείλονται στον διπλό ιονισμό των απορροφημένων οξυγόνων.

Η επίδραση στην ευαισθησία

Ας δούμε τώρα πως επιδρά η μεταβολή της συγκέντρωσης των δοτών στην ευαισθησία. Η ευαισθησία μπορεί να γραφεί:

$$S = \frac{dG/dN_o}{G} \quad (103)$$

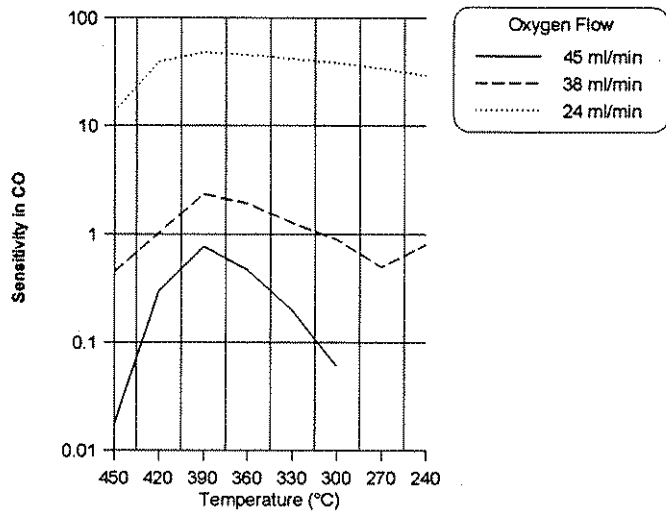
όπου θεωρούμε τη μεταβολή της αγωγιμότητας ως προς μια μεταβολή των επιφανειακών καταστάσεων. Η σχέση που προκύπτει τελικά είναι:

$$\frac{dS}{dn_o} = \frac{1}{(N_o - N)^2} \frac{N}{n_o} \quad (104)$$

Πειραματικά αποτελέσματα για μονοξειδίο του άνθρακα και

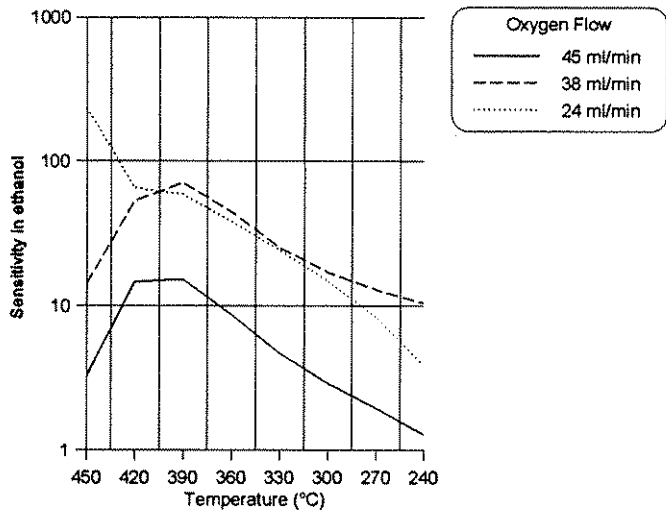
αιθανόλη φαίνονται στα δύο παρακάτω σχήματα:

Πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν την ευαισθησία στο μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και για διάφορες τιμές της ροής οξυγόνου κατά την εναπόθεση του αισθητήρα.



Σχήμα 11.

Πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν την ευαισθησία στην αιθανόλη σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και για διάφορες τιμές της ροής οξυγόνου κατά την εναπόθεση του αισθητήρα.



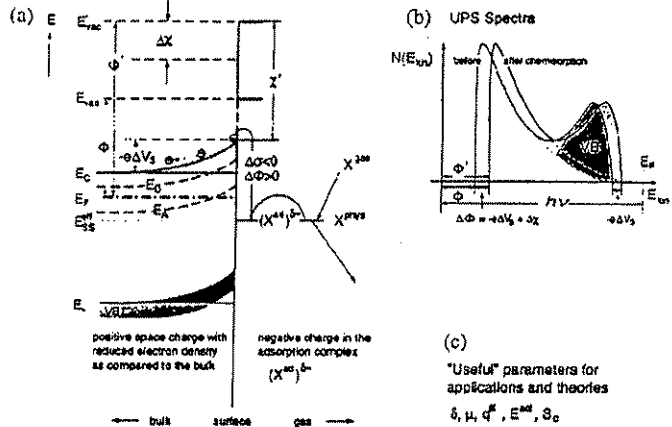
Σχήμα 12.

Τα πειραματικά αποτελέσματα συνηγορούν στο επιχείρημα που μόλις αποδείξαμε. Η αύξηση της συγκέντρωσης των δοτών έχει σαν αποτέλεσμα στην περίπτωση των πολύ μικρών κρυσταλλιτών να μειώνει την αγωγιμότητα αλλά να αυξάνει την ευαισθησία.

Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε τώρα να σημειώσουμε τις βασικές εκείνες παραμέτρους που καθορίζουν την αγωγιμότητα και ευαισθησία των αισθητήρων οξειδίων μετάλλων. Οι βασικοί μηχανισμοί απορρόφησης συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα.

Οι βασικοί μηχανισμοί της χημικής απορρόφησης. Εδώ φαίνονται τα στάδια της απορρόφησης καθώς και η μεταφορά φορτίου από τον κρύσταλλο προς το απορροφημένο σωματίο καθώς και η αλλαγή στο φάσμα UPS που προκαλείται από τη δημιουργία επιπλέον επιφανειακών καταστάσεων.



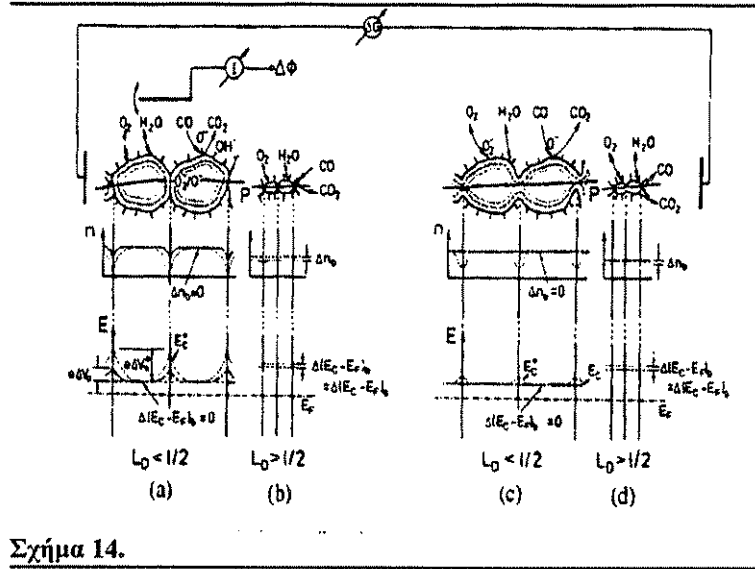
Σχήμα 13.

Αρχικά φαίνεται η φυσική απορρόφηση ενός μορίου ή ατόμου η οποία με μεταφορά φορτίου μετατρέπεται σε χημική απορρόφηση. Αυτό μπορεί να το διαπιστώσει κανείς και με μετρήσεις UPS όπου φαίνεται μια ολίσθηση της ζώνης αγωγιμότητας λόγω της δημιουργίας επιπλέον επιφανειακών καταστάσεων. Οι πρακτικές παράμετροι που χρειάζεται εδώ κανείς να προσδιορίσει είναι η ποσότητα φορτίου που μεταφέρεται στο απορροφημένο σωματίο, οι διάφορες ροπές που δημιουργούνται και έχουν σαν συνέπεια την αλλαγή της ηλεκτρονικής συγγένειας του ημιαγωγού, τις πιθανότητες απορρόφησης και τέλος το ενεργειακό επίπεδο των επαγόμενων επιφανειακών καταστάσεων.

Η ροή των ηλεκτρονίων

Όσον αφορά τώρα την αγωγιμότητα του αισθητήρα, πρέπει κανείς να λάβει υπ'όψιν του τις δύο δυνατές περιπτώσεις που τα ηλεκτρόνια συναντούν φράγματα δυναμικού. Αυτές είναι τα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών και τα στενά κανάλια που συνδέουν τους κρυσταλλίτες. Στο επόμενο σχήμα συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά αυτών των δύο περιπτώσεων.

Τα δύο διαφορετικά φράγματα που συναντούν τα ηλεκτρόνια σε έναν αισθητήρα αερίων. Το πρώτο είναι οι επαφές των κρυσταλλιτών και το δεύτερο τα στενά κανάλια που συνδέουν τους κρυσταλλίτες.

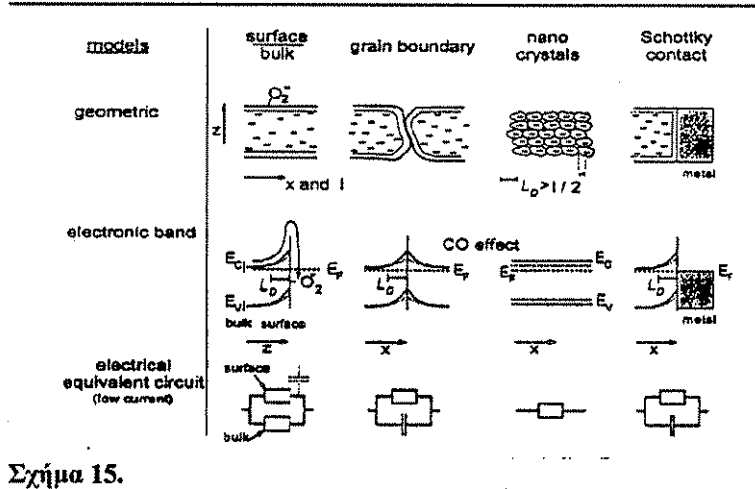


Σχήμα 14.

Ηλεκτρικό ισοδύναμο

Τέλος στο επόμενο σχήμα φαίνεται το ηλεκτρικό ισοδύναμο των διάφορων μερών μιας διάταξης αίσθησης.

Ηλεκτρικά ισοδύναμο των διάφορων μερών ενός αισθητήρα αερίων. Εκτός από το εσωτερικό του κρυστάλλου, πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι επαφές και τα σύνορα των κρυσταλλιτών που δημιουργούν χωρητικότητες.



Σχήμα 15.

3.3 Μακροσκοπική θεωρία χημικοαπορρόφησης

Εισαγωγή Τις περισσότερες φορές, για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς ενός αισθητήρα, δεν είναι απαραίτητο να γνωρίζει κανείς την ακριβή στοιχειομετρία και ηλεκτρονική δομή της επιφάνειας. Οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να εκφραστούν ικανοποιητικά μέσα από χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν χημικές ισορροπίες. Έτσι, βασισμένοι σε διάφορες μετρήσεις TPD μπορεί κανείς να δημιουργήσει μοντέλα αλληλεπιδράσεων τα οποία επαληθεύονται από την ικανότητά τους να ερμηνεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα.

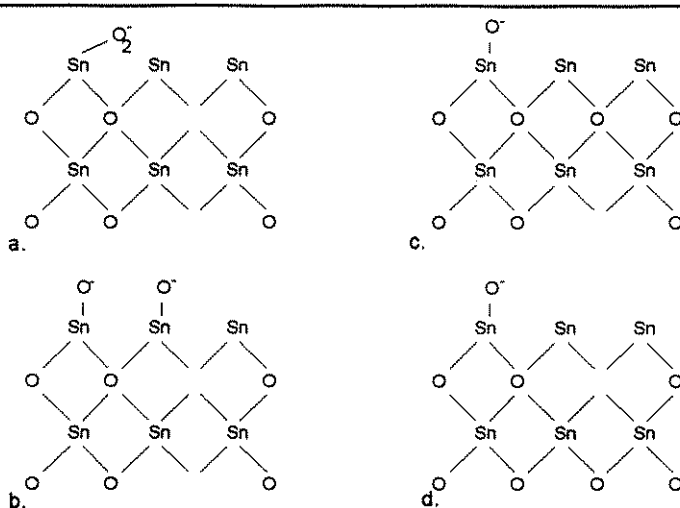
Ποσοτική εφαρμογή μακρομοντέλων

Η δημιουργία επίσης μακρομοντέλων είναι απαραίτητη για την ποσοτική περιγραφή της απόκρισης των αισθητήρων. Έτσι, πολύ εύκολα κανείς μπορεί να εισάγει την συγκέντρωση των ενεργών αερίων μέσα στις εξισώσεις που περιγράφουν τις χημικές ισορροπίες. Παρακάτω δίνουμε τέτοια μοντέλα για μερικά από τα πιο βασικά αέρια που μελετήθηκαν.

Μηχανισμός οξυγόνου

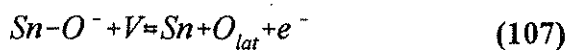
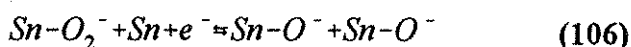
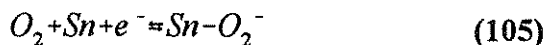
Είναι πια γενικά αποδεκτό ότι το διοξείδιο του Κασσιτέρου (Sn) μπορεί να απορροφήσει (adsorbed) μόρια Οξυγόνου παίρνοντας ένα ηλεκτρόνιο από τον κρύσταλλο^{6,7,8}. Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας εξαρτάται πολύ έντονα από τον ρυθμό απορρόφησης του Οξυγόνου. Όταν αυτός ο ρυθμός είναι μικρός, τότε η παραμονή των αισθητήρων αερίων στο περιβάλλον κάποιου αερίου αλλάζει πολύ έντονα την αγωγιμότητα του αισθητήρα, ώστε και μετά την απομάκρυνση του αερίου να χρειάζεται ορισμένος χρόνος για τη επαναφορά (recovery) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του δοκιμίου στην αρχική του τιμή. Όταν δε, ο ρυθμός χημικοαπορρόφησης του οξυγόνου είναι μεγάλος, ο αισθητήρας δεν είναι και τόσο ευαίσθητος στο περιβάλλον του αερίου και όταν το αέριο απομακρύνεται αυτός επανέρχεται πολύ γρήγορα στην αρχική του τιμή. Ξεχωριστά όμως από τα χημικοαπορροφηθέντα Οξυγόνα, ένα σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία του δείγματος, σαν αισθητήρα αερίων, δείχνουν να έχουν και τα ενδοπλεγματικά Οξυγόνα (lattice Oxygen) του ημιαγώγιμου οξειδίου. Μολονότι αυτά τα ενδοπλεγματικά Οξυγόνα δεν αντιδρούν τόσο γρήγορα όσο τα απορροφηθέντα Οξυγόνα, μπορούν να μεταβάλλουν τον ρυθμό χημικοαπορρόφησης αλλάζοντας την τοπική διαθεσιμότητα των ηλεκτρονίων. Αυτό προέρχεται από την γνωστή ιδιότητα του οξειδίου του Κασσιτέρου, όπου τα ηλεκτρόνια του είναι ισχυρά συνδεδεμένα με άτομα του Οξυγόνου λόγω της μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας των τελευταίων.

Ο μηχανισμός του οξυγόνου μπορεί να περιγραφεί σε τέσσερα βήματα: αρχικά το μόριο του οξυγόνου απορροφάται με δέσμευση ενός ηλεκτρονίου του κρυστάλλου (a), στη συνέχεια το μόριο διασπάται σε δύο άτομα (b), και τα άτομα αυτά μπορούν να διαχυθούν προς κενές θέσεις οξυγόνου στο εσωτερικό του κρυστάλλου.



Σχήμα 16.

Η απομάκρυνση αυτών των ατόμων αυξάνει την αγωγιμότητα γιατί μειώνεται ο λόγος $O:Sn$. Πιο συγκεκριμένα τα κενά Οξυγόνου (Oxygen vacancies) στο κρυσταλλικό πλέγμα διαχέονται στο ενδοπλεγματού υπόστρωμα (bulk) γεγονός που τα κάνει να συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός που επικρατεί περιγράφεται στις αντιδράσεις (αντ.105) έως (αντ.108):



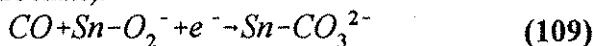
Η τελευταία αντίδραση δηλώνει ότι ένα οξυγόνο πρέπει πρώτα να διαχυθεί στο ενδοπλεγματού υπόστρωμα για να μπορέσει να γίνει ένας δότης ηλεκτρονίων⁹. Οι δύο πρώτες αντιδράσεις περιγράφουν την χημικοαπορρόφηση του Οξυγόνου, ενώ η τρίτη αντίδραση περιγράφει την συμπλήρωση των κενών θέσεων οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος από τα χημικοαπορροφηθέντα Οξυγόνα. Η τελευταία αντίδραση

θεωρείται ότι πραγματοποιείται με πολύ μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) και αυτό διότι υπάρχει ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων του Οξυγόνου και του Κασσιτέρου. Ετσι λοιπόν αυτή η αντίδραση έχει πολύ μικρή πιθανότητα πραγματοποίησης σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η πιθανότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

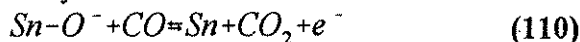
Από τα προηγούμενα μπορεί κάποιος να συμπεράνει ότι για έναν αισθητήρα αερίων ημιαγωγίου τύπου, η ευαισθησία και ο χρόνος επαναφοράς είναι μηχανισμοί ανταγωνιστικοί μεταξύ τους και σχετίζονται πολύ έντονα με το Οξυγόνο. Επίσης ο ρυθμός της χημικοαπορρόφησης των μορίων αερίου πάνω σε μία επιφάνεια ημιαγωγίου οξειδίου, εξαρτάται πάρα πολύ και από την θερμοκρασία που αυτό βρίσκεται, ώστε το φαινόμενο απορρόφησης του οξυγόνου να επηρεάζεται ισχυρά από αυτήν.

*Μηχανισμός του
μονοξειδίου του
άνθρακα*

Είναι γνωστό ότι τα μόρια του Μονοξειδίου του Ανθρακα έλκονται και αντιδρούν κυρίως με τα ιόντα του Οξυγόνου που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγίου οξειδίου. Αυτό μπορεί να συμβεί με δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός γίνεται με την επικάθηση του Μονοξειδίου του Ανθρακα πάνω σε ένα απορροφηθέν μόριο Οξυγόνου. Η παρακάτω αντίδραση περιγράφει τον μηχανισμό η οποία δίνει την χημική ένωση της χηλικής δισθενούς καρβονικής ρίζας (Chelating Bidentate Carbonate).

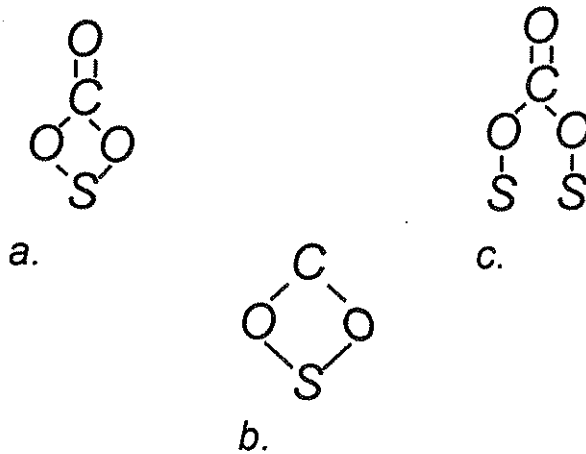


Η ένωση αυτή όμως δεν είναι και πολύ σταθερή και μπορεί να διασπαστεί δίνοντας Διοξείδιο του Ανθρακα. Επίσης αυτή η αντίδραση δεν γίνεται αρκετά γρήγορα οπότε μπορεί να μην ληφθεί υπ' όψιν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550 °K. Σίγουρα όμως παίζει μεγάλο ρόλο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου η χημική ένωση της χηλικής δισθενούς καρβονικής ρίζας επικαλύπτει την επιφάνεια του αισθητήρα. Ετσι, παρ' όλο που το μονοξείδιο του άνθρακα έχει απορροφηθεί στην επιφάνεια, δεν έχει μεταβάλλει την αγωγιμότητα του υλικού, αφού δεν έχει επιφέρει καμιά μεταβολή στην πυκνότητα ηλεκτρονίων του κρυστάλλου. Ο δεύτερος μηχανισμός, ο οποίος είναι και πίο σημαντικός, είναι η απορρόφηση του Μονοξειδίου του Ανθρακα από απορροφηθέντα ιόντα Οξυγόνου, σχηματίζοντας την ένωση του καρβοξυλικού το οποίο είναι πολύ σταθερό μέχρι τους 550 °K.



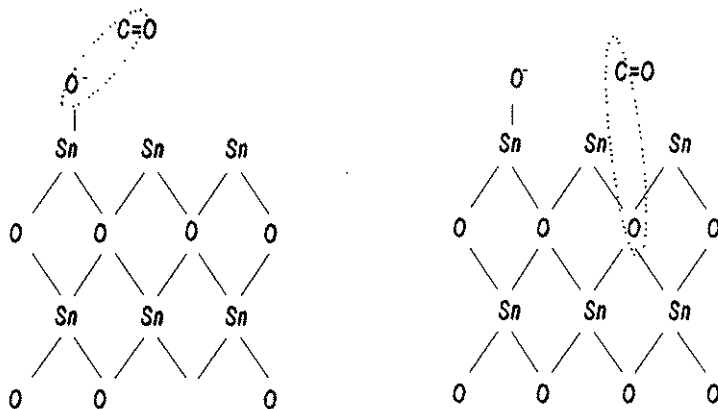
Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι ενώσεις του καρβοξυλικού πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του Κασσιτέρου είναι πολύ σταθερές.

Οι τρεις μορφές με τις οποίες μπορεί να απαντηθεί το απορροφημένο μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου κασσιτέρου. Χηλική δισθενής καρβονική ρίζα (a), καρβοξυλική ρίζα (b) και γεφυρωμένη δισθενής ανθρακική ρίζα (c).



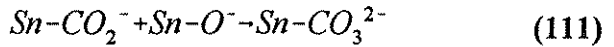
Σχήμα 17.

Δύο πιθανές θέσεις στις οποίες μπορεί να απορροφηθεί το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα. Η πρώτη είναι ένα ήδη απορροφημένο άτομο οξυγόνου και η δεύτερη ένα κρυσταλλικό άτομο οξυγόνου.

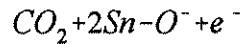
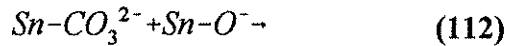
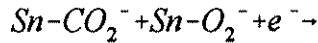


Σχήμα 18.

Αλλά όταν τα ιόντα του Οξυγόνου που είναι στην επιφάνεια του ημιαγωγίου οξειδίου (adsorbed atoms -adatoms-) βρεθούν κοντά σε μια ένωση καρβοξυλίου, αντιδρούν (αντ. 111)



και δίνουν γεφυρωμένο ανθρακικό τριοξείδιο (σχήμα 17). Αυτή η ένωση είναι η λιγότερο σταθερή απ' όλα τα ενδιάμεσα παράγωγα που σχηματίζονται και υποτίθεται ότι αφήνει την επιφάνεια αμέσως με την μορφή του Διοξειδίου του Ανθρακα αφήνοντας πάνω στην επιφάνεια ένα απορροφηθέν άτομο Οξυγόνου. Αυτός είναι ένας από τους μηχανισμούς που δίνουν Διοξείδιο του Ανθρακα. Ένας άλλος μηχανισμός με τον οποίο παράγεται Διοξείδιο του Ανθρακα είναι η διάσπαση της χηλικής δισθενούς καρβονικής ρίζας. Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, αυτή η ένωση δημιουργείται όταν το Μονοξείδιο του Ανθρακα απορροφάται πάνω σε μόριο Οξυγόνου ή όταν ένα καρβοξυλικό αντιδρά μ' ένα απορροφηθέν μόριο Οξυγόνου που υπάρχει σε γειτονική θέση δίνοντας την αντίδραση (αντ. 112).



Τόσο όμως η χημική ένωση της χηλικής δισθενούς καρβονικής ρίζας όσο και η γεφυρωμένη δισθενής ανθρακική ρίζα, εγκαταλείπουν την επιφάνεια μόλις σχηματιστούν. Επίσης, το ότι το CO φεύγει από την επιφάνεια κυρίως με την μορφή του CO₂, έχει αποδειχθεί και από πειράματα TPD (Temperature Profile Desorption)⁸. Ακόμα μπορούμε να υποθέσουμε ότι, απορροφηθέντα άτομα Οξυγόνου μπορούν να διαχυθούν προς τις μέσα και προς τις έξω ενδοπλεγματικές θέσεις ώστε:

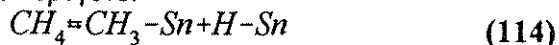
- α. να προσελκύσουν μόρια CO όπως φαίνεται στο σχήμα 18.
- β. δημιουργούν (αντ. 113) με αυτόν τον τρόπο κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα [12], τα οποία παίζουν μεγάλο ρόλο στον μηχανισμό του αισθητήρα.



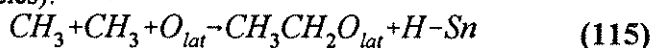
Μηχανισμός μεθανίου

Για να μπορεί να γίνει ανίχνευση του μεθανίου, απαραίτητη προϋπόθεση είναι ότι, η θερμοκρασία του αισθητήρα πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 400°C. Αυτό είναι απαραίτητο γιατί τα μόρια του μεθανίου δεν μπορούν να διασπαστούν και να χημικοαπορροφηθούν σε μεγάλο βαθμό στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επειδή το SnO₂ είναι πολύ ασθενές βασικό οξείδιο,

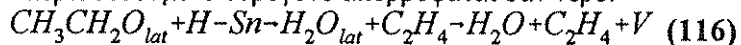
μπορούμε να υποθέσουμε ότι το μεγαλύτερο μέρος του μεθανίου διασπάται και απορροφάται πάνω στην επιφάνεια του σαν μεθύλιο CH_3 και Υδρογόνο:



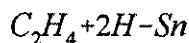
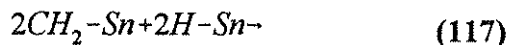
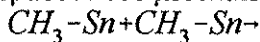
Η δυνατότητα να γίνει η αντίστροφη αντίδραση της αντ. 114, για τον σχηματισμό μεθανίου εξαρτάται από την ικανότητα αποβολής CH_3COOH από την επιφάνεια του αισθητήρα¹⁰. Δυο γειτονικά CH_3 μπορούν να ενωθούν και να σχηματίσουν έθοξυ-ρίζες (ethoxy like species):



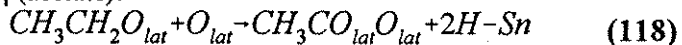
Κατά την διαδικασία της αφυδάτωσης σχηματίζεται αιθυλένιο και το περισσευούμενο υδρογόνο απορροφάται σαν νερό:



Επίσης δεν μπορούμε να αποκλείσουμε και το ενδεχόμενο να αντιδράσουν δύο μεθυλικές ομάδες CH_3 :



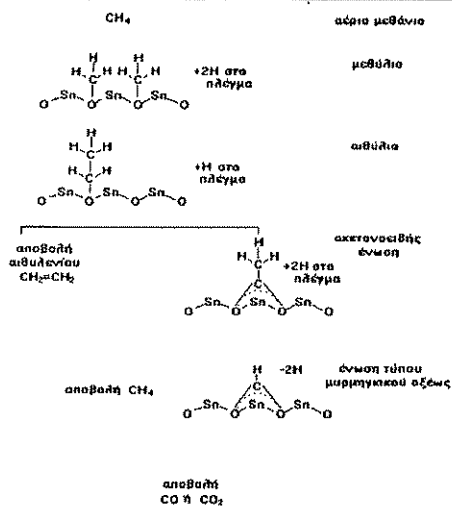
Οι έθοξυ-ρίζες μπορούν να μετατραπούν σε μια ακετονοειδή ένωση (acetate):



Στο σημείο αυτό πρέπει να κάνουμε μια παρένθεση και να αναφέρουμε πως η εύρεση τόσο των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν στην περίπτωση του μεθανίου όσο και σε άλλα αέρια δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθούν πειραματικά. Ο μόνος λόγος που τις κάνει να είναι πιθανές είναι το γεγονός ότι αποτελούν έναν χημικά σωστό δρόμο προς την δημιουργία ενώσεων που μετρούνται. Όπως έχουμε αναφέρει και στο πρώτο κεφάλαιο ένα τέτοιο πρόβλημα μπορεί να παρουσιαστεί σε πολλά σημεία της ανάλυσης της συμπεριφοράς των οξειδίων μετάλλων. Ο λόγος βέβαια είναι ο ιοντικός χαρακτήρας αυτών των επιφανειών που κάνει αδύνατη τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων που μπορούν να προσδιορίσουν τη φύση των απορροφημένων σωματίων. Έτσι, το μόνο κριτήριο που μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει σε πρώτη προσέγγιση είναι η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων (στην περίπτωσή μας μακροσκοπικών).

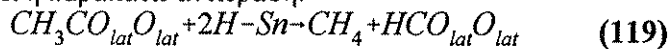
Οι διαδοχικές αντιδράσεις κατά την απορρόφηση του μεθανίου οδηγούν τελικά στην εκπομπή αιθυλενίου και διοξειδίου ή μονοξειδίου του άνθρακα.

Η φύση αυτών των αντιδράσεων δεν έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά αλλά θεωρούνται πολύ πιθανές γιατί οδηγούν στα μετρούμενα εκπεμπόμενα σωματίδια.

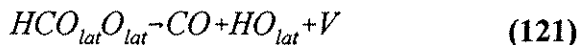
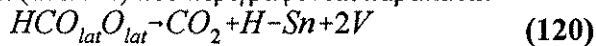


Σχήμα 19.

Από τα παραπάνω αναφερόμενα, υπάρχει αρκετό Υδρογόνο για να γίνει η παρακάτω αντίδραση:



Στην θερμοκρασία που αποσυντίθεται η ακετονοειδής ένωση για την παραγωγή μεθανίου και μιας ένωσης τύπου μυρμηκικού άλατος (formate like species), σύμφωνα με την αντ. 119, μπορούν να θεωρηθούν ασταθείς και να διασπαστούν σύμφωνα με τις (αντ. 120) και (αντ. 121) που περιγράφονται παρακάτω.



Μια εικόνα του φαινομένου της απορρόφησης και αποσύνθεσης του μεθανίου φαίνεται στο σχήμ. 19. Το C₂H₄ αποβάλλεται στους 400°K περίπου. Τα CH₄, CO και CO₂ δείχνουν να αποβάλλονται ταυτόχρονα, γιατί τα τμήματα της ακετόνοειδούς ένωσης είναι περισσότερο σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες από τα τμήματα τύπου μυρμηκικού άλατος. Όλα τα βήματα των αντιδράσεων απελευθερώνουν άτομα Υδρογόνου. Μόνο το βήμα από την ακετόνη στο μυρμηκικό άλας (αντ. 119) χρειάζεται άτομα Υδρογόνου για να σχηματίσει μεθάνιο. Το μεγαλύτερο μέρος του Υδρογόνου φεύγει από την επιφάνεια σαν νερό, λαμβάνοντας υπ' όψιν το ενδοπλεγματικό οξυγόνο. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα O_{lat}H_{ads} τα οποία σχηματίζονται σύμφωνα με την αντ. 121, μπορούν να ενωθούν με H_{ads} για το σχηματισμό νερού. Αλλά ο

σχηματισμός του μεθανίου στην αντ.121 μειώνει τον αριθμό των Υδρογόνων που υπάρχουν για να τροφοδοτήσουν τον σχηματισμό νερού. Επομένως μια ανταγωνιστική αντίδραση που μπορεί να γίνει, όταν το O_{lat} δεν επιδρά, είναι η αντ.122:

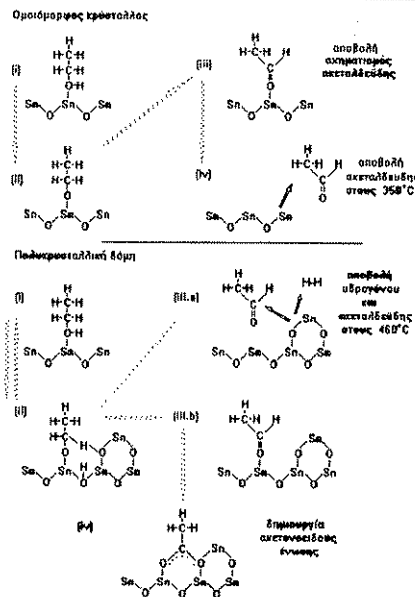


Οι αντ.120 και αντ.121 δημιουργούν κενές ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την αγωγιμότητα του αισθητήρα.

Μηχανισμός αιθανόλης

Είναι γνωστό ότι όταν η αιθανόλη (CH_3-CH_2-OH) έλθει σε επαφή με διάφορα οξείδια διασπάται. Το ίδιο φαίνεται να γίνεται στην επιφάνεια του SnO_2 γιατί διάφορες μετρήσεις έδειξαν ότι όταν αιθανόλη έρχεται σε επαφή με το SnO_2 αποβάλλεται από την επιφάνεια του οξειδίου εκτός από αιθανόλη, ακεταλδεΐδη, αιθυλένιο και νερό.

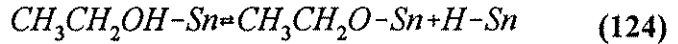
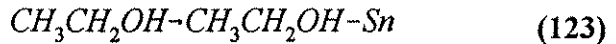
Ο μηχανισμός διάσπασης του μορίου της αιθανόλης πάνω σε τέλειο και πολυκρυσταλλικό διοξείδιο του κασσιτέρου. Παρατηρούμε εδώ πως στην περίπτωση πολυκρυσταλλικής επιφάνειας, η διάσπαση ενισχύεται από την παρουσία ατόμων οξυγόνου.



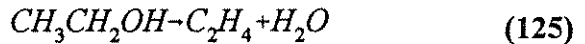
Σχήμα 20.

Όπως περιγράφηκε και για προηγούμενα μόρια αερίων, έτσι λοιπόν όταν ένα μόριο αιθανόλης έλθει σε επαφή με το οξείδιο SnO_2 απορροφάται από την επιφάνειά του. Η απορρόφηση μάλλον είναι πολύ ασθενής και πρέπει να γίνεται από μέσω του OH (σχημ. 20). Ο όλος μηχανισμός φαίνεται στο σχήμ.20 και

περιγράφεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν.

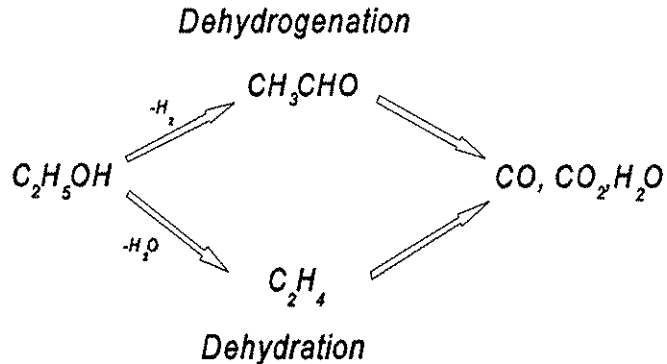


Το Υδρογόνο, που παράγεται στην αντ. 124 και η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί σαν αφυδρογόνωση (dehydrogenation) της αιθανόλης, μπορεί να αντιδράσει και να αποβληθεί (desorb) από την επιφάνεια του οξειδίου σαν νερό (υδρατμοί). Τέλος η αποβολή του αιθυλενίου και του νερού από τη αιθανόλη μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ξήρανση (dehydration) της αιθανόλης (αντ. 125):



Από τα ενδιάμεσα προϊόντα CH_3CHO και C_2H_4 μπορεί να θεωρηθεί ότι επέρχεται οξείδωση και σχηματίζεται CO , CO_2 και νερό, πράγμα που έχει προσδιοριστεί πειραματικά (σχήμ. 21).

Οι δύο διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να διασπαστεί η αιθανόλη. Στην μία περίπτωση αποβάλλεται υδρογόνο και στην άλλη νερό. Και οι δύο τρόποι οδηγούν στον σχηματισμό μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να ανιχνευθεί με TPD.

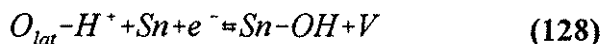
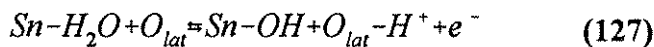


Σχήμα 21.

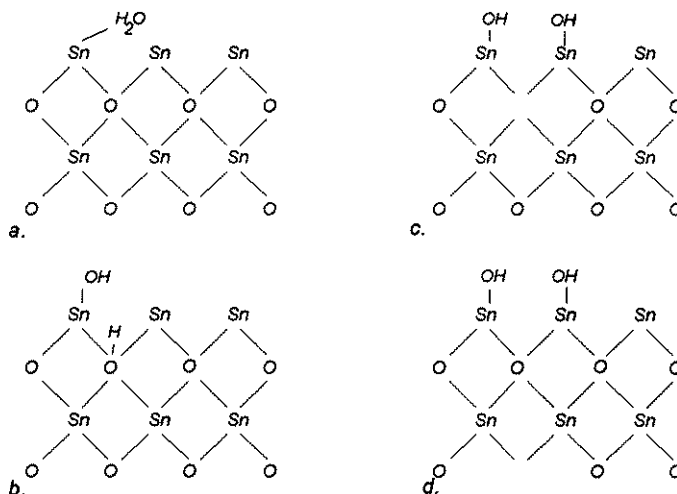
Μηχανισμός υγρασίας

Όταν υπάρχει υγρασία (water vapor) στο περιβάλλον τότε επικρατεί ταυτόχρονα με τον μηχανισμό οξυγόνου, που αναφέρθηκε παραπάνω, και ο μηχανισμός της υγρασίας η οποία επηρεάζει και μεταβάλλει την συμπεριφορά των αισθητήρων. Τα

μόρια H_2O που βρίσκονται "κοντά" στην επιφάνεια του ημιαγωγίου οξειδίου προσροφώνται απ' αυτήν. Στην συνέχεια επέρχεται διάσπαση και χημικοαπορρόφηση του H_2O όπως φαίνεται στο σχημ. 22. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται και στις αντιδράσεις αντ.126 έως αντ.128.



Η παρουσία μορίων νερού στην επιφάνεια του διοξειδίου του κασσιτέρου έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του υλικού. Αυτό γίνεται γιατί το υδρογόνο ενώνεται με κάποιο άτομο οξυγόνου του κρυστάλλου το οποίο αναγκάζει να έρθει στην επιφάνεια, δημιουργώντας μια κενή θέση η οποία μπορεί να διαχυθεί στο εσωτερικό του κρυστάλλου.



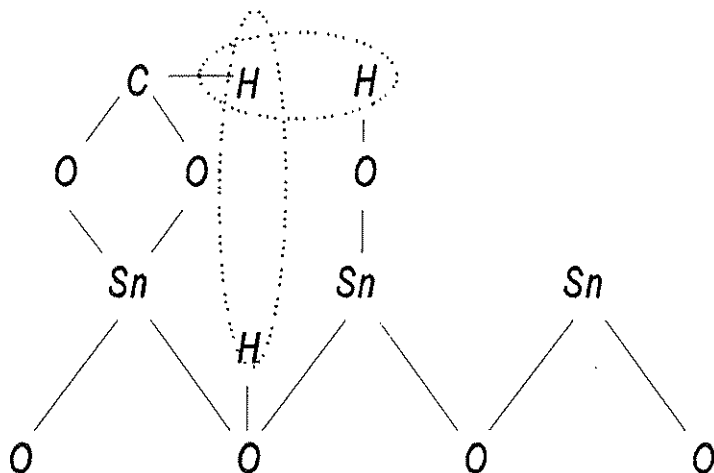
Σχήμα 22.

Ο μηχανισμός αυτός επηρεάζει τις παραπάνω αναφερθείσες αντιδράσεις σχηματίζοντας με τα μόρια των απορροφημένων αερίων ενώσεις που αυξάνουν την ευαισθησία του αισθητήρα μέχρι ενός σημείου ενώ στην συνέχεια την μειώνει.

Αλληλεπίδραση υγρασίας και μονοξειδίου του άνθρακα

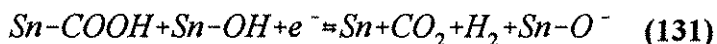
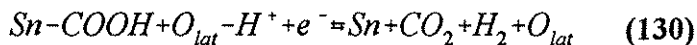
Το περιβάλλον της υγρασίας επηρεάζει τις αντιδράσεις του CO κατά την χημικοαπορροφησή του από την επιφάνεια του ημιαγωγίου οξειδίου. Ο λόγος είναι διπλός. Πρώτα γιατί η επιφάνεια του αισθητήρα διαφοροποιείται από την παρουσία της υγρασίας και δεύτερον γιατί γίνονται αντιδράσεις μεταξύ των απορροφημένων μορίων CO και του νερού.

Αλληλεπίδραση
μονοξειδίου του
άνθρακα και μορίων
νερού. Η αποβολή
υδρογόνου έχει σαν
συνέπεια την μείωση της
αγωγιμότητας.



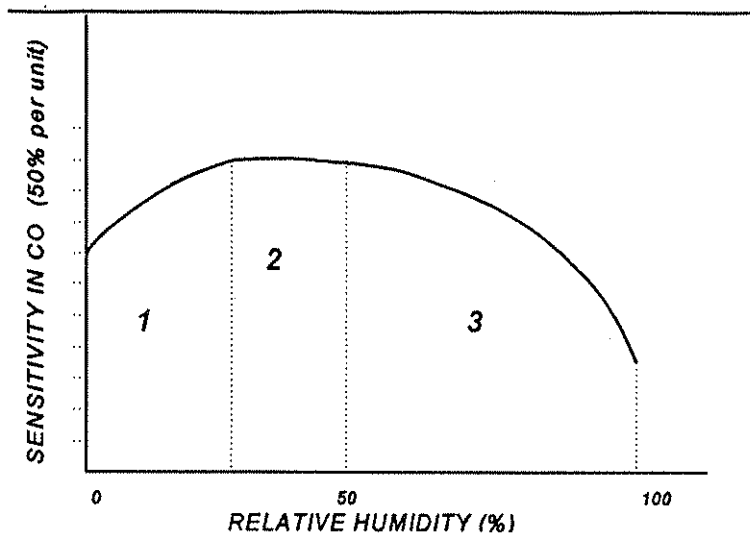
Σχήμα 23.

Τώρα όταν το CO και η υγρασία συνυπάρχουν στο περιβάλλον του αισθητήρα τότε οι εξής ενδιάμεσες αντιδράσεις (αντ. 129 έως αντ. 131) λαμβάνουν χώρα.



Αυτές οι αντιδράσεις δείχνουν ότι, αλληλεπίδραση μεταξύ του CO και της Υγρασίας σχηματίζει ένα ενδιάμεσο προϊόν [μυρμηκικό άλας - (Formate)] πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγικού οξειδίου (σχήμ. 23). Η αποβολή (desorption) του μυρμηκικού άλατος από την επιφάνεια έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τον κρύσταλλο και αύξηση, με αυτόν τον τρόπο, της αντίστασης του αισθητήρα. Επίσης όσο η σχετική υγρασία αυξάνεται, τα άτομα του Υδρογόνου που απορροφούνται πάνω σε ενδοπλεγματικό Οξυγόνο, παρέχουν μ'αυτόν τον τρόπο ένα ηλεκτρόνιο πάνω στον κρύσταλλο. Έτσι η διαθεσιμότητα των ηλεκτρονίων σ' αυτές και τις γειτονικές τους περιοχές αυξάνεται και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται και ο λόγος απορρόφησης του Οξυγόνου. Όπως αναφέρθηκε η ευαισθησία στο CO εξαρτάται από τα επιφανειακά Οξυγόνα, άρα η ευαισθησία αυξάνεται όπως φαίνεται και στην περιοχή 1 του σχήματος 24.

Πειραματική καμπύλη για την μεταβολή της ευαισθησίας σε μονοξείδιο του άνθρακα σε διάφορα επίπεδα σχετικής υγρασίας. Εδώ φαίνεται πως συνεργετικά φαινόμενα οδηγούν τον αισθητήρα σε κορεσμό και τελικά σε μείωση της ευαισθησίας.

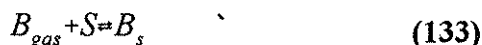


Σχήμα 24.

Περαιτέρω αύξηση της υγρασίας δεν επιφέρει νέα αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα στο CO καθώς επέρχεται κορεσμός του παραπάνω φαινομένου. Όταν η σχετική υγρασία κυμανθεί σε υψηλά επίπεδα το προαναφερόμενο φαινόμενο της αποβολής του μυρμηκικού άλατος αρχίζει να μειώνει την ευαισθησία, γιατί αυξάνει την αντίσταση του αισθητήρα (σχήμα 24, περιοχή 3). Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το εξής: Τόσο το CO, όσο και η υγρασία απομακρύνουν ενδοπλεγματικό Οξυγόνο. Το απομακρυσθέν Οξυγόνο, δημιουργεί κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα που δεν μπορούν να συμπληρωθούν από το χημικοαπορροφηθέν Οξυγόνο. Τοιοντοτρόπως μετά την απομάκρυνση του CO ή της υγρασίας, η αντίσταση του αισθητήρα είναι μικρότερη από αυτή που είχε πριν την επαφή του με αυτά τα αέρια. Το φαινόμενο αυτό δεν λαμβάνει χώρα στις υψηλές θερμοκρασίες γιατί, το χημικοαπορροφηθέν Οξυγόνο συμπληρώνει αμέσως τα κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα (βλ. και σχημ. 16). Παρόμοια φαινόμενα παρατηρήθηκαν για το CH_4 και την $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Οι ανάλογες αντιδράσεις με την υγρασία, που γίνονται με το CH_4 και την $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ είναι υπό έρευνα.

3.4 Μοντελοποίηση χημικοαπορρόφησης με τεχνικές Monte Carlo

Εισαγωγή Οι προσπάθειες εξομοίωσης των χημικών αντιδράσεων σε μικροσκοπική κλίμακα, με την βοήθεια μεθόδων Monte Carlo, έχουν χρησιμοποιηθεί με πολύ μεγάλη επιτυχία στο παρελθόν. Η μεγάλη επιτυχία της μεθόδου συνίσταται στην δυνατότητά της να λαμβάνει υπ'όψιν της γεωμετρικούς παράγοντες οι οποίοι είναι πολύ δύσκολο να αναπαρασταθούν με αναλυτικές μεθόδους. Ένα παράδειγμα αντιπροσωπευτικό αυτής της δυνατότητας βρίσκεται στην εργασία των Dumont και λοιπών¹¹, οι οποίοι εφάρμοσαν την μέθοδο Monte Carlo στην περίπτωση των καταλυτικών αντιδράσεων του τύπου L-H (Langmuir-Hinshelwood). Οι αντιδράσεις του τύπου αυτού αφορούν τις καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ ήδη χημικοαπορροφημένων σωματιδίων και περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



όπου το σύμβολο: S αφορά τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας, ο δείκτης s αφορά τα απορροφημένα σωματίδια και ο δείκτης gas τα σωματίδια στην αέρια κατάσταση. Μια απλή ανάλυση του παραπάνω μηχανισμού δίνει ότι η ταχύτητα παραγωγής του μορίου AB είναι ανάλογη της κάλυψης της επιφάνειας από το σωματίδιο A επί την κάλυψη της επιφάνειας από το σωματίδιο B. Αυτό το επιχείρημα προκύπτει εκφράζοντας την ταχύτητα της αντίδρασης (134) η οποία θα είναι ανάλογη του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Στην πραγματικότητα όμως αυτό δεν ισχύει. Ο λόγος γίνεται εύκολα αντιληπτός αν σκεφτούμε μια νησίδα από το ένα απορροφημένο σωματίδιο, έστω το A. Τότε, η αντίδραση (134) γίνεται μόνο στην περιφέρεια αυτής της νησίδας, η οποία είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του εμβαδού της νησίδας. Έτσι η ταχύτητα της αντίδρασης (134) είναι ανάλογη του γινομένου όπου οι δυνάμεις κ, λ είναι μικρότερες της μονάδας. Η τιμή των κ και λ είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί αναλυτικά γιατί εξαρτάται από τις σχετικές ταχύτητες απορρόφησης των επιμέρους σωματιδίων.

$$\Theta_A^\lambda \cdot \Theta_B^\kappa \quad (135)$$

Εφαρμόζοντας όμως τη μέθοδο Monte Carlo, δεν χρειάζεται να ληφθεί ειδική ενέργεια για να εξομοιωθεί το παραπάνω φαινόμενο, γιατί προκύπτει από τη φύση της μεθόδου η οποία

επιτρέπει τη δημιουργία παρόμοιων γεωμετρικών εξαρτήσεων. Για τους παραπάνω λόγους κρίθηκε σκόπιμο η διαδικασία εξομοίωσης να υλοποιηθεί με τη βοήθεια τέτοιων μεθόδων.

Η μέθοδος Monte Carlo

Σαν γενικό ορισμό, θα μπορούσε κανείς να πει ότι οποιαδήποτε μέθοδος η οποία χρησιμοποιεί τυχαίους αριθμούς, είναι μία μέθοδος Monte Carlo. Από αυτή την ιδιότητα άλλωστε πήρε και το όνομά της (θα μπορούσε κάλλιστα να λέγεται μέθοδος Las Vegas). Στην συγκεκριμένη εφαρμογή, όπου ο αντικειμενικός σκοπός είναι η εξομοίωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια κάποιου στερεού, η μέθοδος λειτουργεί ως εξής:

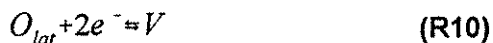
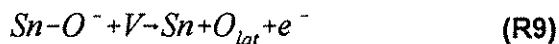
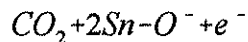
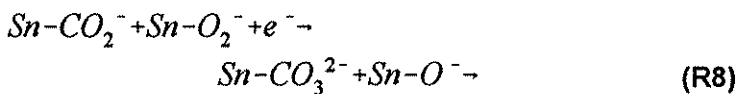
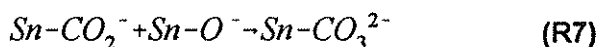
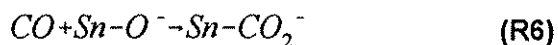
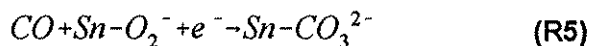
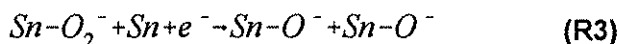
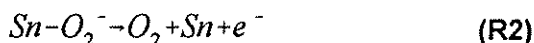
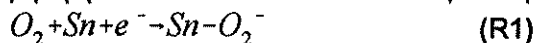
- α) αρχικά η επιφάνεια αναπαρίσταται σαν ένα σύνολο από ενεργές θέσεις,
- β) κάθε σωματίδιο που συγκρούεται με την επιφάνεια απορροφάται,
- γ) η επιλογή του σωματιδίου που θα συγκρουσθεί με την επιφάνεια γίνεται με τυχαίο τρόπο,
- δ) η επιλογή της συγκεκριμένης θέσης που θα συγκρουσθεί το σωματίδιο γίνεται με τυχαίο τρόπο και
- ε) η επιλογή της αντίδρασης που θα πραγματοποιηθεί γίνεται με τυχαίο τρόπο.

Αμέσως προκύπτει ότι πρόκειται για μια κατ'εξοχήν μέθοδο που βασίζεται σε τυχαίους αριθμούς. Κάθε φορά που εμπλέκεται ένας τυχαίος αριθμός, υπάρχει ένα σύνολο ενδεχομένων που είναι υποψήφια για να πραγματοποιηθούν. Η επιλογή του ενδεχομένου γίνεται με βάση κάποιες πιθανότητες οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για το σύστημα. Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι αν η πιθανότητα απορρόφησης του μορίου CO στην επιφάνεια τεθεί ίση με μηδέν, τότε εξομοιώνουμε την διαδικασία στην διάρκεια της οποίας στο περιβάλλον του αισθητήρα δεν υπάρχει αέριο CO. Ένα βασικό ερώτημα που προκύπτει εδώ είναι κατά πόσο η μέθοδος είναι ικανή εκτός από τις ποσοτικές εκτιμήσεις να δώσει και τη χρονική εξέλιξη του συστήματος. Για να γίνει αυτό αντιληπτό, αναφέρουμε το εξής πρόβλημα που είναι δυνατόν να προκύψει: Εστω ότι θέλουμε να εξομοιώσουμε την απορρόφηση των αερίων A και B στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου και επιλέγουμε τις πιθανότητες απορρόφησης να είναι ανάλογες των ταχυτήτων με τις οποίες τα δύο αέρια απορροφούνται. Για απλότητα ας θεωρήσουμε ότι οι πιθανότητες αυτές είναι ίσες. Ας υποθέσουμε επιπλέον ότι τυπώνουμε μέσους όρους κάθε χιλίες επαναλήψεις της μεθόδου και ξεκινάμε την εξομοίωση υποθέτοντας ότι αρχικά έχουμε μόνο το αέριο A. Τότε, αν η πιθανότητα απορρόφησης του αερίου A είναι ίση με 0.1, σε χιλίες επαναλήψεις θα γίνονται κατά μέσο όρο 100 προσπάθειες για απορρόφηση. Όταν όμως εισάγουμε και το αέριο B, οι μισές μόνο

απο τις προσπάθειες θα αναφέρονται στο αέριο A, και επομένως στις χίλιες επαναλήψεις θα γίνουν 50 προσπάθειες για απορρόφηση του αερίου A. Ομως, στο ίδιο χρονικό διάστημα, είτε υπάρχει το αέριο B είτε όχι, πρέπει να γίνονται οι ίδιες προσπάθειες για το αέριο A. Είναι προφανές τώρα ότι χρειάζεται κάποιος ειδικός σχεδιασμός για ν' αναπαρασταθεί και ο χρόνος στην όλη διαδικασία, έτσι ώστε να εξάγουμε πληροφορίες και για τα μεταβατικά φαινόμενα.

Χαρακτηριστικά του συστήματος εξωμοίωσης

Ο αντικειμενικός στόχος του πακέτου κατ'αρχήν ήταν να εξομοιωθεί ο μηχανισμός Οξυγόνου και η απορρόφηση του Μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια του SnO₂. Πριν προχωρήσουμε στην αναλυτική εξήγηση της λειτουργίας του πακέτου, αναφέρουμε τις αντιδράσεις που εξομοιώνονται με μια συγκεκριμένη αριθμηση η οποία θα διευκολύνει τον αναγνώστη:



Αναπαράσταση της Η επιφάνεια του Διοξειδίου του Κασσιτέρου αναπαριστάται σαν

επιφάνειας

ένας τετραγωνικός πίνακας ($N \times N$) από δέκα χιλιάδες ενεργές θέσεις ($N=100$). Αυτές οι θέσεις μπορεί να είναι συνεχείς ή όχι σε δύο διαστάσεις. Με άλλα λόγια, η επιφάνεια μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα ομοιόμορφο διδιάστατο πίνακα ή με ένα σύμπλεγμα (cluster) ενεργών θέσεων κλασματικής διάστασης (fractal), έτσι ώστε να μπορεί να αναπαρασταθεί η πραγματική διάσταση της επιφάνειας του κρυστάλλου. Κάθε θέση στην άκρη του πίνακα θεωρείται ότι είναι γειτονική της ακριβώς απέναντί της ακραίας θέσης, επιπυγνώνοντας με αυτόν τον τρόπο περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Στην περίπτωση των κλασματικών επιφανειών, οι αντιδράσεις εξομοιώνονται σε ένα σύμπλεγμα που μοιάζει με τη διασπορά του νερού που χύνεται στο χώμα και διακλαδίζεται. Το σύμπλεγμα αυτό ονομάζεται IPC (incipient percolating cluster) του οποίου η ακριβής απόδοση στα Ελληνικά είναι "Αρχικά Διηθητικό Σύμπλεγμα (ΑΔΣ)". Αφού η θεωρία τέτοιων συμπλεγμάτων είναι καλά θεμελιωμένη¹², θα αναφέρουμε περιληπτικά μόνο σε κάποιες βασικές ιδιότητες αυτών των συμπλεγμάτων. Ένα σύμπλεγμα ορίζεται σαν μια ομάδα από θέσεις που ενώνονται με την απόσταση του κοντινότερου γείτονα. Κάθε θέση αποφασίζεται με μια πιθανότητα αν θα μπει στο σύμπλεγμα ή όχι. Ως διηθητικό σύμπλεγμα (ΔΣ) ορίζεται αυτό το οποίο βαδίζοντας πάνω του είναι δυνατόν να ταξιδέψουμε όσο μακριά θέλουμε και κατά τους δύο άξονες. Είναι δηλαδή ένα σύμπλεγμα το οποίο δεν διακόπτεται. Το ΑΔΣ είναι το πρώτο ΔΣ το οποίο σχηματίζεται στην περίπτωση που η πιθανότητα εισαγωγής μίας θέσης στο σύμπλεγμα πλησιάζει την τιμή 0.6 (για την ακρίβεια η τιμή αυτή είναι 0.5927...). Θεωρητικά αποτελέσματα έχουν δείξει πως η διάσταση αυτού του συμπλέγματος είναι 1.9, παρόμοια με την διάσταση επιφανειών λεπτών στρωμάτων που χρησιμοποιούνται συχνά σε πειράματα απορρόφησης. Τέλος, ένα βασικό χαρακτηριστικό όλων των επιφανειών που χρησιμοποιούνται στο πακέτο εξομοίωσης είναι η ομοιογένεια, από την άποψη ότι όλες οι θέσεις θεωρούνται ισοδύναμες.

Οι πιθανότητες απορρόφησης

Για να λάβουμε υπόψη την επίδραση των κοντινότερων γειτόνων στην πιθανότητα απορρόφησης, χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος μεταβλητής πιθανότητας. Δηλαδή, η πιθανότητα απορρόφησης εξαρτάται από τρεις παραμέτρους:

- α) το ποσοστό του συγκεκριμένου αερίου στο περιβάλλον του αισθητήρα,
- β) το συντελεστή συγκόλλησης του συγκεκριμένου αερίου στην επιφάνεια του αισθητήρα και
- γ) την κάλυψη της επιφάνειας κοντά στην υποψήφια για απορρόφηση θέση.

Όσον αφορά τις δύο πρώτες παραμέτρους είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς την σημασία τους από το γεγονός ότι η απορρόφηση εξαρτάται και από την συγκέντρωση του αερίου αλλά και από το πόσο ελκτική είναι η επιφάνεια του αισθητήρα στο συγκεκριμένο αέριο. Ο λόγος που συμπεριλαμβάνεται η τρίτη παράμετρος οφείλεται στην τοπική διαθεσιμότητα των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου κοντά στην θέση που θα γίνει απορρόφηση. Αυτό μπορούμε να το καταλάβουμε με ένα παράδειγμα. Ας υποθέσουμε ότι πρόκειται για την απορρόφηση του Οξυγόνου. Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1, αυτή πραγματοποιείται με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τον κρύσταλλο στο μόριο του Οξυγόνου. Αν λοιπόν πρόκειται να γίνει απορρόφηση του Οξυγόνου σε μία θέση, τότε η πιθανότητα της απορρόφησης εξαρτάται και από το κατά πόσο είναι γεμάτες με Οξυγόνα οι γειτονικές θέσεις. Γεμάτες γειτονικές θέσεις όχι μόνο μειώνουν τη διαθεσιμότητα του κρυστάλλου σε ηλεκτρόνια αλλά εισάγουν και ηλεκτροστατικές απώσεις. Από την άλλη μεριά, πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι η απορρόφηση του Μονοξειδίου του άνθρακα εξαρτάται έντονα από την κάλυψη της επιφάνειας από Οξυγόνα. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω έλεγχος για την πιθανότητα απορρόφησης, έχουν εισαχθεί πέντε συντελεστές οι οποίοι πολλαπλασιάζονται με την πιθανότητα απορρόφησης. Ο κάθε ένας συντελεστής αντιστοιχεί στις πέντε διαφορετικές καταστάσεις μίας θέσης όσον αφορά την κάλυψη των γειτόνων του. Αυτή η μέθοδος βρέθηκε ότι είναι πολύ αποτελεσματική για δύο λόγους. Πρώτον γιατί κανείς μπορεί να αλλάξει πολύ εύκολα αυτούς τους συντελεστές και να δοκιμάσει έτσι διάφορα μοντέλα και δεύτερον γιατί εξοικονομείται αρκετός υπολογιστικός χρόνος ο οποίος θα δαπανιόταν αν χρησιμοποιούταν κάποια μαθηματική έκφραση. Η πιθανότητα απορρόφησης εξαρτάται επιπλέον και από την αναγωγή της επιφάνειας, δηλαδή από την ελάττωση του λόγου των ατόμων του Οξυγόνου προς τα άτομα του Κασσιτέρου της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό η συγκέντρωση των κρυσταλλικών Οξυγόνων της επιφάνειας έχει εισαχθεί στο πακέτο εξομίωσης με έναν δυναμικό τρόπο. Παρ'όλο που οι θέσεις της επιφάνειας θεωρείται πως είναι όλες ενεργές θέσεις Sn, το κρυσταλλικό Οξυγόνο αναπαρίσταται σαν ένα δεύτερο στρώμα ακριβώς κάτω από την επιφάνεια. Είναι έτσι πιθανόν να υπάρχουν περιοχές στην επιφάνεια με διαφορετικό λόγο O/Sn. Πριν λοιπόν την απορρόφηση, ο λόγος αυτός υπολογίζεται και μεταβάλλει την πιθανότητα απορρόφησης. Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να εξετάσουμε περισσότερο το ρόλο του κρυσταλλικού Οξυγόνου. Ο Zemel¹³ έχει αναφέρει ότι το κρυσταλλικό Οξυγόνο παίζει άμεσα ένα καθοριστικό ρόλο στο μηχανισμό αίσθησης. Υπέθεσε ότι κενές θέσεις Οξυγόνου στην

επιφάνεια είναι ουδέτερα φορτισμένες και φορτίζονται αρνητικά μόλις καταληφθούν από Οξυγόνο, προκαλώντας μια αραιώση φορτίου στην επιφάνεια. Έτσι, κενές θέσεις Οξυγόνου θα έχουν την ίδια επίδραση στην αγωγιμότητα όπως και η απορρόφηση Οξυγόνου. Παρ'όλο που αυτό φαίνεται λογικό, οι Munnix και Schmeits εδείξαν με θεωρητικά επιχειρήματα¹⁴, ότι μια κενή θέση Οξυγόνου στην επιφάνεια δεν δρά σαν δότης ηλεκτρονίων παρά μόνο όταν αυτή η κενή θέση διαχέεται στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Έτσι, η επίδραση του κρυσταλλικού οξυγόνου στην αγωγιμότητα θα έπρεπε να καθυστερεί χρονικά ένα διάστημα συγκρίσιμο με τη σταθερά διάχυσης αυτών των κενών θέσεων Οξυγόνου. Αν λάβουμε υπ'όψιν μας και το γεγονός ότι σε πολλά από τα δείγματα η απόκριση του αισθητήρα είναι μικρότερη από 5 δευτερόλεπτα, φαίνεται πως αυτός ο μηχανισμός δεν είναι επαρκής. Για το λόγο αυτό έχει συμπεριληφθεί ο ρόλος του κρυσταλλικού οξυγόνου με έναν διαφορετικό μηχανισμό. Παρ'όλο που οι κενές θέσεις δεν δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων μεταβάλλουν τοπικά την διαθεσιμότητα του κρυστάλλου σε ηλεκτρόνια. Έτσι μεταβάλλουν και την ταχύτητα απορρόφησης του οξυγόνου. Περιοχές λοιπόν με μεγάλη συγκέντρωση κενών θέσεων Οξυγόνου θεωρούνται από το πακέτο εξομοίωσης ότι είναι περισσότερο ελκτικές για απορρόφηση Οξυγόνου, ενώ περιοχές πλούσιες σε κρυσταλλικό οξυγόνο είναι λιγότερο ελκτικές λόγω της μικρής συγκέντρωσης σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τέλος, αφού έχει υποθεθεί μια μεταβλητή πιθανότητα για την απορρόφηση, μπορούμε να αντιστοιχίσουμε μια σταθερή πιθανότητα για την εκπομπή των σωματιδίων. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι ο λεπτομερής έλεγχος κατά την απορρόφηση εξασφαλίζει σταθερά σωματίδια στην επιφάνεια.

Οι πιθανότητες των αντιδράσεων

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι οι οποίες εφαρμόζονται για τον υπολογισμό των πιθανοτήτων με τις οποίες γίνονται οι αντιδράσεις στην επιφάνεια. Η πιο δημοφιλής μέθοδος είναι αυτή της άπειρης ταχύτητας¹⁵ κατά την οποία μόλις τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή, αντιδρούν αμέσως. Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική στην περίπτωση που έχουμε μόνο μία αντίδραση. Στην προκειμένη περίπτωση όμως με τον μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, οι αντιδράσεις θεωρούνται πως έχουν μια προκαθορισμένη πεπερασμένη ταχύτητα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας

Για να ληφθεί υπ'όψιν και η θερμοκρασία στο πακέτο εξομοίωσης, έχουν υποθεθεί δύο διαφορετικά μοντέλα, ένα για υψηλές και ένα για χαμηλές θερμοκρασίες. Το σύνολο των αντιδράσεων είναι το ίδιο και στα δύο μοντέλα αλλά όλες οι πιθανότητες είναι διαφορετικές. Μια άλλη παράμετρος η οποία

αλλάζει στα δύο μοντέλλα είναι ότι για την υψηλή θερμοκρασία η καρβοξυλική ρίζα δεν θεωρείται σταθερή στην επιφάνεια και αποβάλλεται μόλις σχηματιστεί. Τόσο όμως η γεφυρωμένη και όσο και η χηλική δισθενής καρβονική ρίζα θεωρούνται ασταθείς στην επιφάνεια και στα δύο μοντέλλα. Όσον αφορά τώρα την διάχυση των απορροφημένων σωματιδίων στην επιφάνεια που εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία, είναι γνωστό ότι επηρεάζει καθοριστικά τις αντιδράσεις του τύπου L-H. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως η διάχυση έχει αμεληθεί για δύο λόγους: Πρώτον γιατί οι αντιδράσεις που γίνονται στο οξείδιο του Κασσιτέρου δεν είναι καθαρά αυτού του τύπου και δεύτερον γιατί λόγω της ιοντικής φύσης του κρυστάλλου οι σταθερές διάχυσης είναι αμελητέες. Ένα τελευταίο χαρακτηριστικό του πακέτου εξομοίωσης είναι ότι τόσο η απορρόφηση όσο και η αποβολή των σωματιδίων επεξεργάζονται σαν αντιδράσεις. Έτσι η πιθανότητα της απορρόφησης δεν έχει να κάνει μόνο με το συντελεστή συγκόλλησης του σωματιδίου στην επιφάνεια αλλά και με την συγκέντρωση του συγκεκριμένου αερίου στο μείγμα που περιβάλλει τον αισθητήρα. Επιπλέον, με αυτόν τον τρόπο η εξομοίωση γίνεται πολύ ισχυρή αφού συσχετίζει τις ταχύτητες των αντιδράσεων με αυτές της χημικοαπορρόφησης.

Ο αλγόριθμος
εξομοίωσης

Πριν αναφέρουμε τον αλγόριθμο εξομοίωσης, κάποια σύμβολα εισάγονται έτσι ώστε να διευκολυνθεί η ανάλυση. Τα σύμβολα αυτά με την σημασία τους είναι:

$\lambda_{p,i}=1..10$ Υπολογισμένη ταχύτητα της αντίδρασης i . Ο υπολογισμός λαμβάνει υπόψιν του όλες τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Τα παρακάτω δ σύμβολα παριστάνουν το περιεχόμενο μιας θέσης του κρυστάλλου:

δ_E	Είναι ίσο με 1 αν η θέση είναι άδεια ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δ_{OA}	Είναι ίσο με 1 αν η θέση περιέχει ατομικό Οξυγόνο ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δ_{OM}	Είναι ίσο με 1 αν η θέση περιέχει μοριακό Οξυγόνο ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δ_C	Είναι ίσο με 1 αν η θέση περιέχει καρβοξυλική ρίζα ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.

Τα παρακάτω δ_p σύμβολα παριστάνουν το περιεχόμενο των γειτονικών θέσεων:

δn_E	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να είναι άδειος ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δn_{OA}	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να περιέχει ατομικό οξυγόνο ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δn_{OM}	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να περιέχει μοριακό οξυγόνο ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
δn_C	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να περιέχει καρβοξυλική ρίζα ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
SSE	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να περιέχει μια κενή θέση Οξυγόνου ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
SSO	Είναι ίσο με 1 αν υπάρχει τουλάχιστον ένας γείτονας της υπό εξέταση θέσης που να περιέχει κρυσταλλικό Οξυγόνο ή 0 στην αντίθετη περίπτωση.
$p_i, i=1..10$	Πιθανότητες των αντιδράσεων R_i .
p_0	Πιθανότητα του κενού γεγονότος δηλαδή να μη συμβεί τίποτα στην υπό εξέταση θέση.

Αφού υπολογιστούν οι ταχύτητες για κάθε αντίδραση, κανονικοποιούνται σε μονάδες από μηδέν ως ένα. Οι εκφράσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των πιθανοτήτων είναι:

$$p_1 = \lambda_1 \cdot \delta_E \quad (E1)$$

$$p_2 = \lambda_2 \cdot \delta_{OM} \quad (E2)$$

$$p_3 = \lambda_3 \cdot [\delta_{OM} \cdot \delta n_E \vee \delta_E \cdot \delta n_{OM}] \quad (E3)$$

$$p_4 = \lambda_4 \cdot \delta_{OA} \cdot \delta n_{OA} \quad (E4)$$

$$p_5 = \lambda_5 \cdot \delta_{OM} \quad (E5)$$

$$p_6 = \lambda_6 \cdot \delta_{OA} \quad (E6)$$

$$p_7 = \lambda_7 \cdot [\delta_C \cdot \delta n_{OA} \vee \delta_{OA} \cdot \delta_C] \quad (E7)$$

$$p_8 = \lambda_8 \cdot [\delta_C \cdot \delta n_{OM} \vee \delta_{OM} \cdot \delta n_C] \quad (E8)$$

$$p_9 = \lambda_9 \cdot SSE \quad (E9)$$

$$p_{10} = \lambda_{10} \cdot SSO \quad (E10)$$

Κάθε φορά μια θέση επιλέγεται με τυχαίο τρόπο από την επιφάνεια του κρυστάλλου. Τότε σύμφωνα με το περιεχόμενο της θέσης, όλα τα δ σύμβολα γίνονται μηδέν εκτός από ένα, αυτό δηλαδή που δείχνει το περιεχόμενο της θέσης. Έτσι κάποιες πιθανότητες μηδενίζονται και δεν είναι απαραίτητο να υπολογίσουμε τις αντίστοιχες πιθανότητες. Για να γίνει περισσότερο αντιληπτό πως λειτουργεί ο αλγόριθμος, θα τον εφαρμόσουμε αναλυτικά στην περίπτωση που έχει επιλεγεί μια κενή θέση. Στην περίπτωση αυτή όλες οι πιθανότητες εκτός των p_1, p_3, p_{10} μηδενίζονται γιατί όλα τα δ σύμβολα είναι μηδέν εκτός του δ_x που είναι ίσο με 1. Το πρώτο βήμα είναι να υπολογίσουμε αυτές τις πιθανότητες. Αυτό επιτυγχάνεται σαράνοντας τους γείτονες και προσδιορίζοντας τα σύμβολα δ_{ix} . Το δεύτερο βήμα είναι να αποφασίσουμε τι θα γίνει στην επιλεγμένη θέση, οπότε πρέπει να προσδιορίσουμε και την πιθανότητα p_0 . Αυτό επιτυγχάνεται με την ακόλουθη έκφραση:

$$1 - p_0 = p_1 + p_3 + p_{10} - p_1 \cdot p_3 - p_1 \cdot p_{10} - p_3 \cdot p_{10} + p_1 \cdot p_3 \cdot p_{10} \quad (E11)$$

Αυτή η έκφραση δίνει την πιθανότητα το αποτέλεσμα κάποιου τυχαίου πειράματος να ανήκει στην ένωση κάποιων ενδεχομένων. Στην δική μας περίπτωση, κάθε αντίδραση θεωρείται ότι είναι ένα ενδεχόμενο. Τότε, η πιθανότητα να συμβεί κάτι είναι η ένωση όλων των ενδεχομένων. Στο σημείο αυτό ένας τυχαίος αριθμός παράγεται. Αν ο αριθμός είναι μικρότερος από p_0 , τότε ο υπολογισμός παύει και μια νέα θέση επιλέγεται από την αρχή. Αυτό σημαίνει ότι τίποτα δεν συνέβη στην προηγούμενη θέση. Αν όχι, τότε πρέπει να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της σύγκρουσης δύο αντιδράσεων. Αυτό λύνεται υπολογίζοντας τις αποκλειστικές πιθανότητες p' κάθε μιας από τις αντιδράσεις σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$p'_1 = p_1 \cdot (1 - p_3) \cdot (1 - p_{10}) \quad (E12)$$

$$p'_3 = (1 - p_1) \cdot p_3 \cdot (1 - p_{10}) \quad (E13)$$

$$p'_{10} = (1 - p_1) \cdot (1 - p_3) \cdot p_{10} \quad (E14)$$

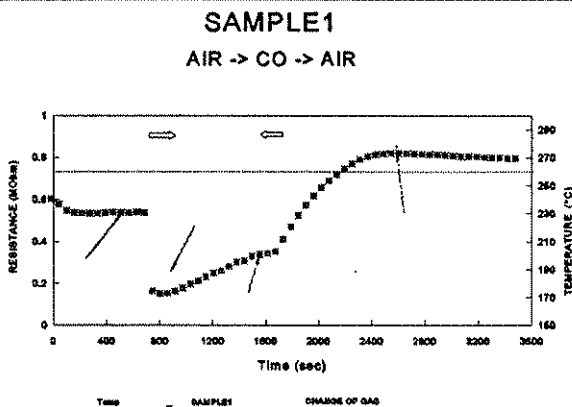
οι οποίες δίνουν την πιθανότητα μόνο μια αντίδραση να συμβεί. Το τρίτο βήμα συνίσταται στο να διαιρέσουμε το διάστημα από το μηδέν ως το ένα σε υποδιαστήματα ανάλογα με τις πιθανότητες p' . Τότε ένας νέος τυχαίος αριθμός επιλέγεται. Ανάλογα σε ποιο

διάστημα ανήκει αυτός ο αριθμός, επιλέγουμε την αντίστοιχη αντίδραση. Στην συνέχεια μια καινούρια θέση επιλέγεται έως ότου όλος ο κρύσταλλος έχει επισκεφθεί. Τότε μία Monte Carlo επανάληψη λέμε ότι έχει ολοκληρωθεί. Διαιρώντας το χρόνο σε διαστήματα στα οποία μόνο μια αντίδραση μπορεί να γίνει, μπορούμε να συνδέσουμε τις επαναλήψεις με τον πραγματικό χρόνο. Τέλος, αλλάζοντας τις ταχύτητες λ_i μπορούμε να εξομοιώσουμε διαφορετικά φαινόμενα και να μελετηθούν και οι μεταβάσεις του αισθητήρα.

Σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα

Παρακάτω θα αναφέρουμε μερικά πειραματικά αποτελέσματα που τα διάφορα μακρομοντέλα που έχουν προταθεί αδυνατούν να ερμηνεύσουν και τα αποτελέσματα του πακέτου εξωμείωσης. Τα αποτελέσματα αυτά είναι τυπικά σε αισθητήρες διοξειδίου του κασιτέρου κατασκευασμένων με την τεχνική των παχέων στρωμάτων. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να συνοψιστούν σε τρία βασικά σημεία: Υποβίβαση και υπέρβαση της αντίστασης κατά την εισαγωγή και εξαγωγή αντίστοιχα μονοξειδίου του άνθρακα, μεγάλη σταθερά χρόνου στην εναπόθεση της αντίστασης μετά την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα και υστέρηση στην απόκριση του αισθητήρα η οποία παρατηρείται κυρίως σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

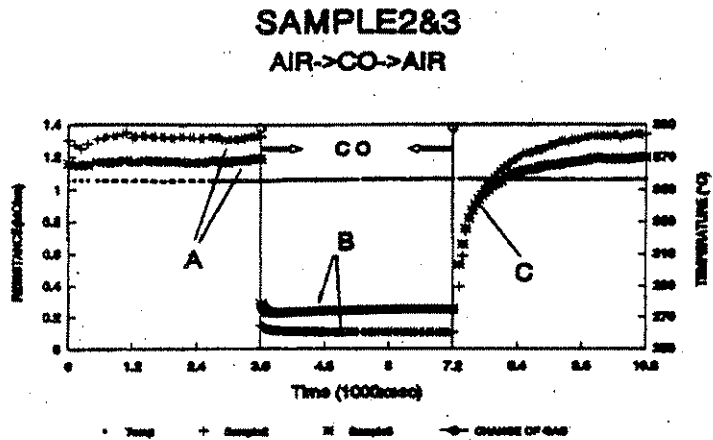
Η υποβίβαση και υπέρβαση της αντίστασης του αισθητήρα κατά την εισαγωγή και εξαγωγή αντίστοιχα μονοξειδίου του άνθρακα, είναι τυπική για αισθητήρες οξειδίων μετάλλων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 25.

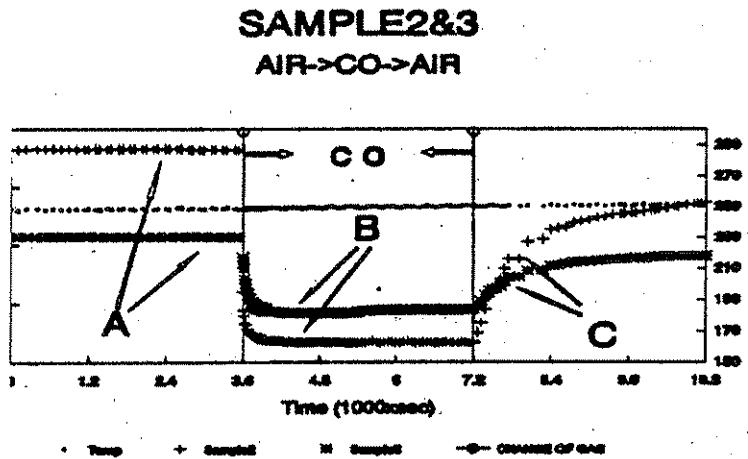
Όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται προέρχονται από αισθητήρες παχέων στρωμάτων από διοξείδιο του κασιτέρου. Παρόμοια όμως φαινόμενα παρατηρούνται και σε αισθητήρες λεπτών στρωμάτων από το ίδιο υλικό.

Η μεγάλη καθυστέρηση στην επαναφορά της αντίστασης μετά την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα είναι χαρακτηριστική για τους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 26.

Σε πολλές περιπτώσεις και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζεται υστέρηση στην απόκριση του αισθητήρα. Η αντίσταση δηλαδή δεν επανέρχεται στην αρχική της τιμή μετά την απομάκρυνση του αερίου.

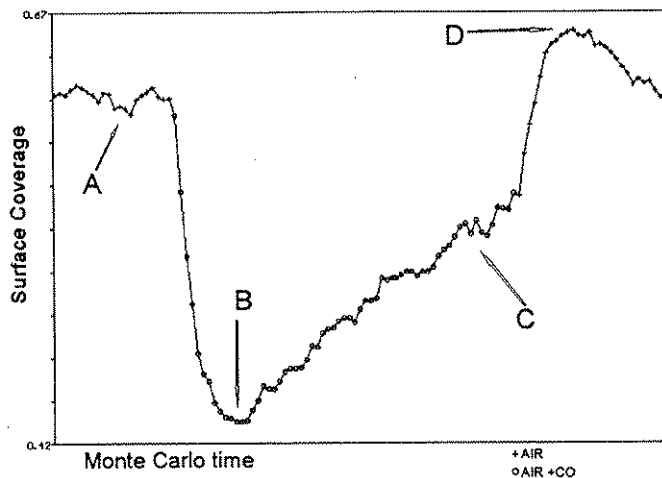


Σχήμα 27.

Στα σχήματα 25 ως 27 φαίνονται τυπικά πειραματικά αποτελέσματα της απόκρισης του SnO₂ στο Μονοξείδιο του Ανθρακα. Στο σχήμα 28 φαίνονται τα αποτελέσματα της εξομοίωσης όπου πραγματοποιείται μια υποβίβαση της μετρούμενης αντίστασης κατά την εισαγωγή του αερίου και μια

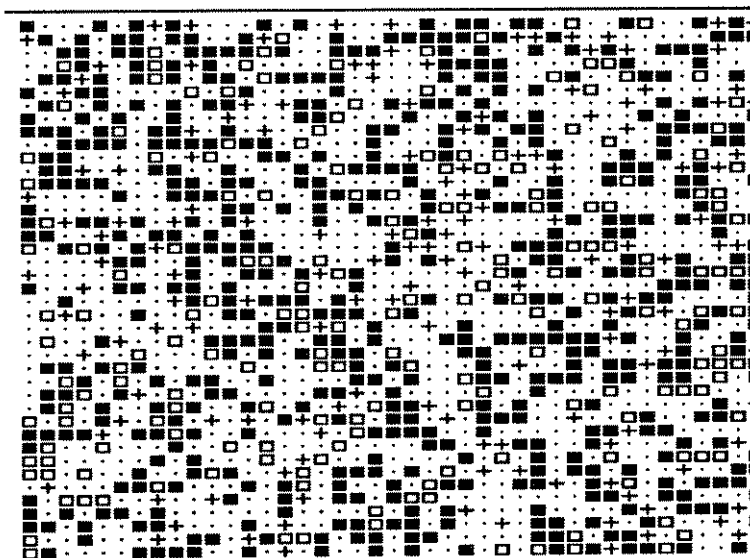
υπέρβαση αυτής κατά την διακοπή της ροής του CO. Τα αποτελέσματα του σχήματος 28 ταιριάζουν με αυτά του σχήματος 25.

Αποτελέσματα εξομοίωσης που ερμηνεύουν την υποβίβαση και υπέρβαση της αντίστασης κατά την εισαγωγή και εξεγωγή αντίστοιχα του μονοξειδίου του άνθρακα.



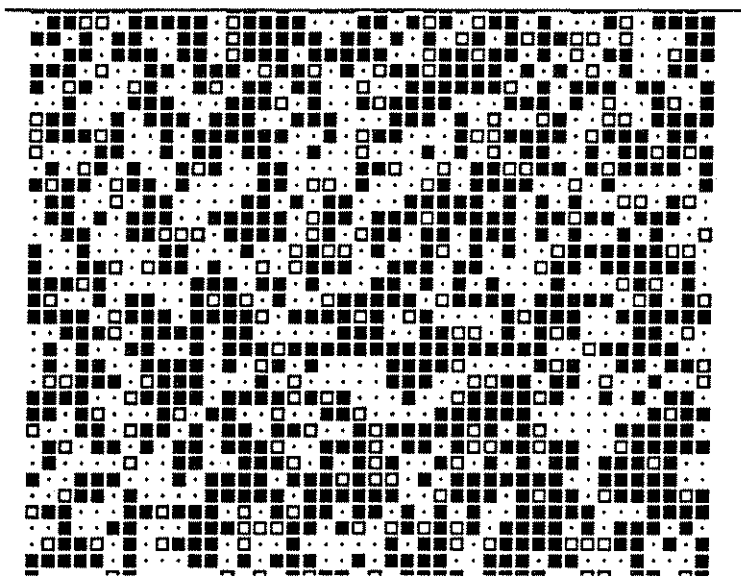
Σχήμα 28.

Εικόνα της επιφάνειας του αισθητήρα στο σημείο B του σχήματος 28, αμέσως μετά την εισαγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα.



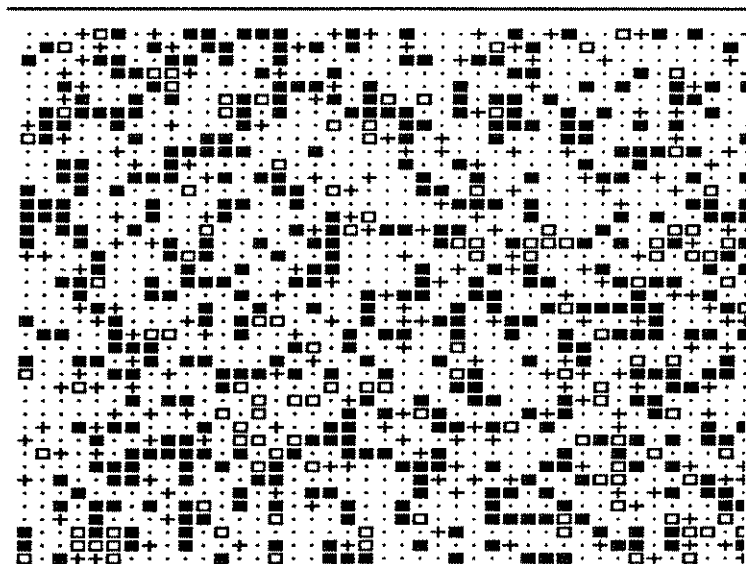
Σχήμα 29.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο A του σχήματος
28, λίγο πριν την
εισαγωγή του
μονοξειδίου του
άνθρακα.*



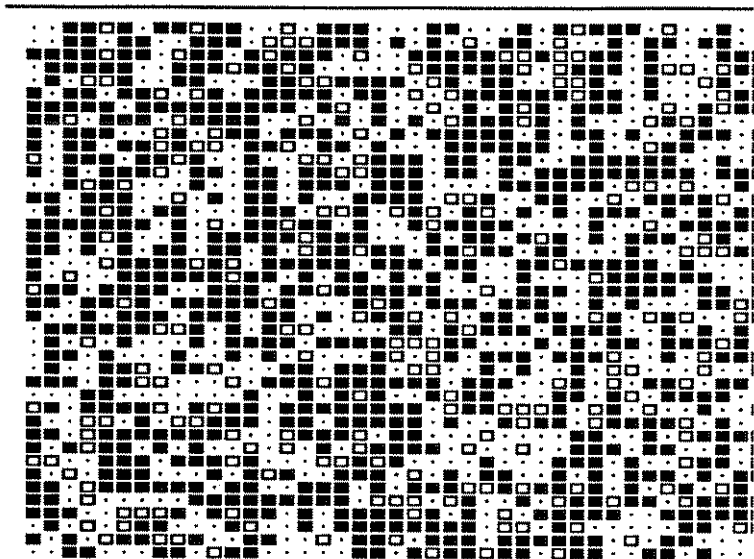
Σχήμα 30.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο C του σχήματος
28, λίγο πριν διακοπεί η
παρουσία του
μονοξειδίου του
άνθρακα.*



Σχήμα 31.

Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο D του σχήματος
28, μετά την
απομάκρυνση του
μονοξειδίου του
άνθρακα.

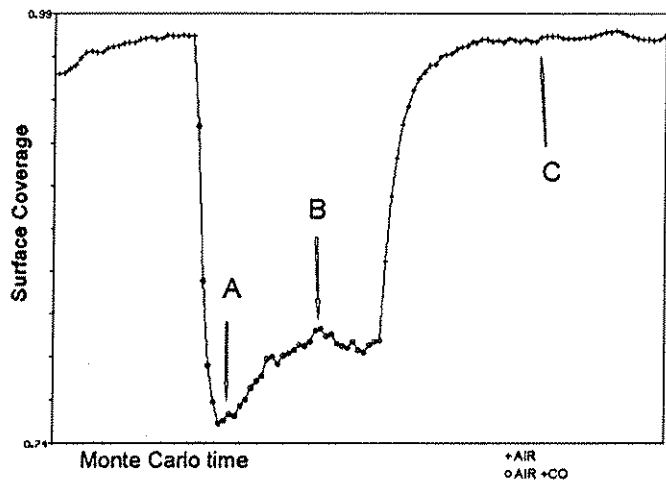


Σχήμα 32.

Τα σημεία ενδιαφέροντος είναι αυτά που ονομάζονται Α, Β, C και D σ' αυτά τα τρία σχήματα. Οι βασικές παράμετροι του πακέτου εξομοίωσης που επιτυγχάνουν αυτά τα αποτελέσματα ήταν ότι η ταχύτητα αντίδρασης του CO με τα ατομικά Οξυγόνα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν της αντίδρασης με τα μοριακά Οξυγόνα και ότι τα κρυσταλλικά Οξυγόνα επηρεάζουν την απορρόφηση με τον τρόπο που εξηγήθηκε παραπάνω. Επιπλέον, η ταχύτητα διάχυσης του Οξυγόνου από και προς τις κρυσταλλικές θέσεις θεωρείται πως είναι μια πολύ αργή αντίδραση. Στο σημείο Α του σχήματος 28 που αντιστοιχεί με το σχήμα 30, φαίνεται πως ο κρύσταλλος είναι κατελιημένος κυρίως από ατομικά Οξυγόνα. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει αρκετός χρόνος από την έκθεση του δείγματος σε Οξυγόνο, έτσι ώστε τα μοριακά Οξυγόνα να έχουν διασπαστεί. Η φυσική ερμηνεία αυτού του γεγονότος είναι ότι τα ατομικά Οξυγόνα είναι πιο σταθερά στην επιφάνεια του κρυστάλλου απ' ό,τι τα μοριακά Οξυγόνα. Έτσι, τα μοριακά Οξυγόνα είτε διασπώνται είτε φεύγουν από τον κρύσταλλο. Αυτό συνεπάγεται πως αυτά που διασπώνται μένουν περισσότερο χρόνο και έτσι προκύπτει μια επιφάνεια καλυμμένη από ατομικά Οξυγόνα. Στο σχήμα 29, το οποίο αντιστοιχεί με το σημείο Β του σχήματος 28, φαίνεται πως μόλις το Μονοξείδιο του άνθρακα μπαίνει στο σύστημα αφαιρεί

μεγάλο αριθμό από ατομικά Οξυγόνα και έτσι δημιουργεί μεγάλο αριθμό από άδειες θέσεις στην επιφάνεια. Τα κρυσταλλικά Οξυγόνα, βρίσκοντας κενές θέσεις στην επιφάνεια διαχέονται προς αυτήν. Τότε, αφαιρούνται από το CO κ.ο.κ. Αυτό σημαίνει πως δημιουργείται ένας μεγάλος αριθμός κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου. Αυτή η δημιουργία των κενών έχει να κάνει περισσότερο με μια ανακατασκευή της επιφάνειας παρά με την άμεση αντίδραση του Μονοξειδίου του άνθρακα με τα κρυσταλλικά Οξυγόνα. Χωρίς να επηρεάζουν την αγωγιμότητα, αυτές οι κενές θέσεις κάνουν την απορρόφηση του Οξυγόνου ταχύτερη και έτσι η επιφάνεια αρχίζει να αποκτά μοριακά οξυγόνα τα οποία αντιδρούν πιο αργά με το μονοξείδιο. Το σημείο ισορροπίας μεταφέρεται έτσι στο σημείο C του σχήματος 28. Στο σχήμα 31 φαίνεται η κάλυψη της επιφάνειας εκείνη τη στιγμή. Μετά την απομάκρυνση του CO, η επιφάνεια γεμίζει με μοριακά Οξυγόνα τα οποία αρχίζουν να διασπώνται. Το γέμισμα αυτό πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα αφού υπάρχει μεγάλος αριθμός κενών πλεγματικών θέσεων. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο σημείο D του σχήματος 28. Η κάλυψη της επιφάνειας αυτή τη στιγμή φαίνεται στο σχήμα 32. Τότε, το οξυγόνο αρχίζει να διαχέεται πίσω στις κενές πλεγματικές θέσεις, κάνοντας την επιπλέον απορρόφηση πιο δύσκολη. Έτσι το σημείο ισορροπίας μετατοπίζεται πίσω στο σημείο A του σχήματος 28 δημιουργώντας έτσι μια υπερύψωση της μετρούμενης αντίστασης

Μια εναλλακτική εξήγηση της υποβίβασης της αντίστασης που βασίζεται στην καθυστερημένη διάσπαση των μορίων του οξυγόνου, η οποία όμως αποτυγχάνει να ερμηνεύσει ταυτόχρονα και την υπερύψωση της αντίστασης μετά την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα.

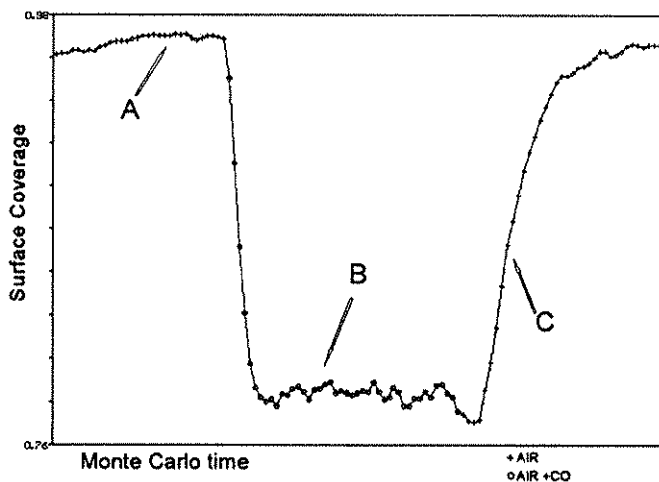


Σχήμα 33.

Στο σχήμα 33 φαίνεται ένα άλλο πείραμα εξομείωσης όπου και

πάλι παρατηρείται μία υποβίβαση της αντίστασης μετά την εισαγωγή του Μονοξειδίου του Ανθρακα. Σ' αυτό το πείραμα έχει υποθεθεί πως η απορρόφηση του Οξυγόνου είναι σταθερή, η διάσπαση του Οξυγόνου είναι αρκετά αργή και τέλος ότι τα κρυσταλλικά Οξυγόνα δεν παίζουν κανένα ρόλο στην όλη διαδικασία. Η φυσική ερμηνεία αυτού είναι ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες το μοριακό Οξυγόνο μπορεί να μείνει αρκετό χρόνο στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Εδώ η εξήγηση είναι πολύ απλή. Αρχικά η επιφάνεια είναι καλυμμένη με ατομικά Οξυγόνα. Παρ'όλο που το εισαγόμενο μονοξείδιο του Ανθρακα αφαιρεί πολύ γρήγορα αυτά τα άτομα και φέρνει την μετρούμενη αντίσταση στο σημείο A του σχήματος 33, στη συνέχεια το απορροφούμενο μοριακό Οξυγόνο στις δημιουργούμενες κενές θέσεις αντιδρά πιο αργά με το CO και έτσι το σημείο ισορροπίας μετατοπίζεται στο σημείο B του ίδιου σχήματος. Το μοντέλλο αυτό καταφέρνει να ερμηνεύσει την υποβίβαση της αντίστασης αλλά αποτυγχάνει να εξηγήσει την υπερύψωση της μετά την απομάκρυνση του CO, δίνοντας μόλις λαβή στην δημιουργία ενός μεγάλου χρόνου αποκατάστασης της αντίστασης.

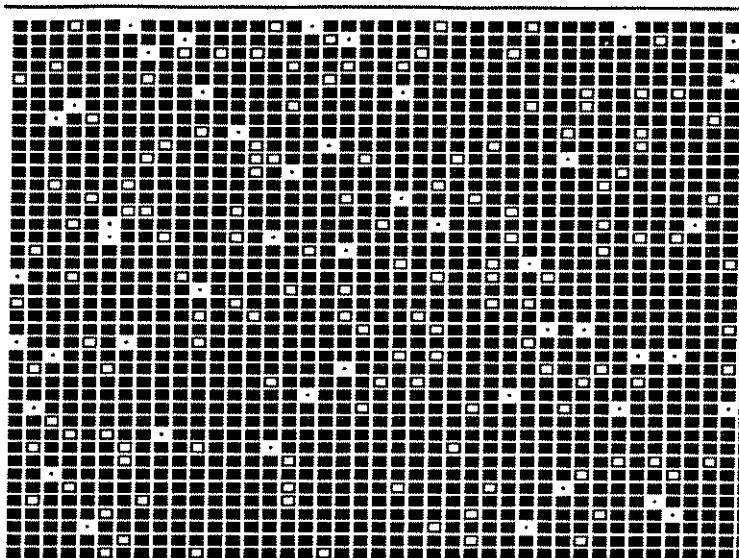
Πειραματικά αποτελέσματα εξομοίωσης στην περίπτωση υψηλής σχετικά θερμοκρασίας όπου τα φαινόμενα υποβίβασης και υπερύψωσης της αντίστασης δεν παρατηρούνται.



Σχήμα 34.

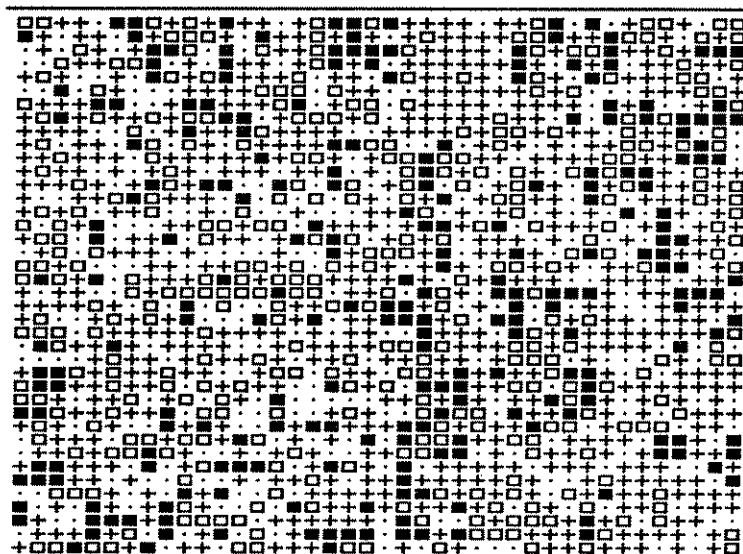
Στο σχήμα 34 φαίνονται τα αποτελέσματα από ένα πείραμα εξομοίωσης στα οποία φαίνεται ένας μεγάλος χρόνος αποκατάστασης της αντίστασης μετά την απομάκρυνση του μονοξειδίου του Ανθρακα. Τα αποτελέσματα αυτά ταιριάζουν με αυτά του σχήματος 26.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο A του σχήματος
34, λίγο πριν την είσοδο
του μονοξειδίου του
άνθρακα.*



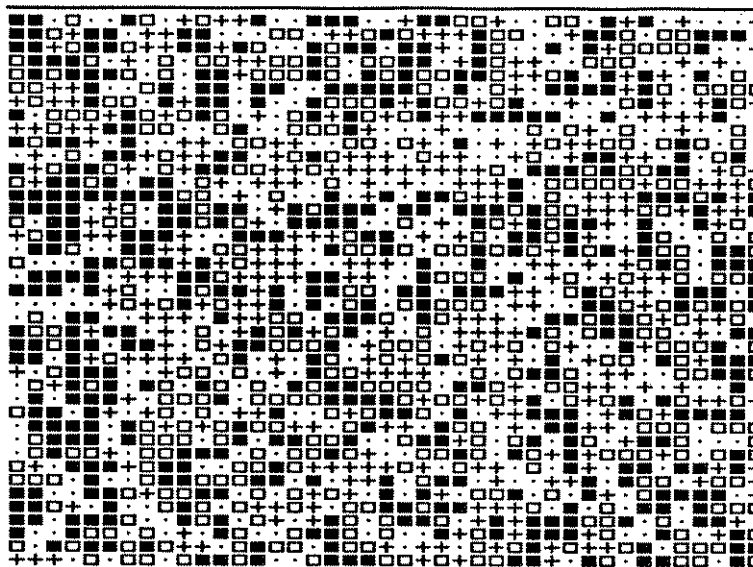
Σχήμα 35.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο B του σχήματος
34, λίγο μετά την είσοδο
του μονοξειδίου του
άνθρακα.*



Σχήμα 36.

Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο C του σχήματος
34, μετά την
απομάκρυνση του
μονοξειδίου του
άνθρακα.



Σχήμα 37.

Και πάλι τα κύρια σημεία ενδιαφέροντος είναι τα σημεία A,B και C που σημειώνονται και στα τρία σχήματα. Οι παράμετροι για αυτό το πείραμα εξομοίωσης ήταν ότι οι καρβοξυλικές ρίζες είναι αρκετά σταθερές στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Στα σχήματα 35 ως 37 φαίνονται στιγμιότυπα της επιφάνειας για τα σημεία A,B,C του σχήματος 34. Είναι ολοφάνερο από αυτά τα σχήματα ότι οι καρβοξυλικές ρίζες δημιουργούν συμπλέγματα στην επιφάνεια. Η φυσική ερμηνεία αυτού είναι ότι οι καρβοξυλικές ρίζες απομακρύνονται από την επιφάνεια μόνο όταν πλησιαστούν από ένα ήδη απορροφημένο οξυγόνο. Έτσι, όταν απομονωμένα οξυγόνα αντιδράσουν με το CO, δημιουργούν σταθερά καρβοξύλια στην επιφάνεια τα οποία μπορούν να μεγαλώσουν και να αναπτυχθούν σε νησίδες. Αυτές οι νησίδες μπορούν να καταστραφούν μόνο από την εξωτερική τους πλευρά. Αφού η αντίδραση είναι του τύπου L-H, δηλαδή μια αντίδραση ήδη απορροφημένων σωματιδίων, η ταχύτητά της είναι ανάλογη της περιφέρειας αυτών των νησίδων.

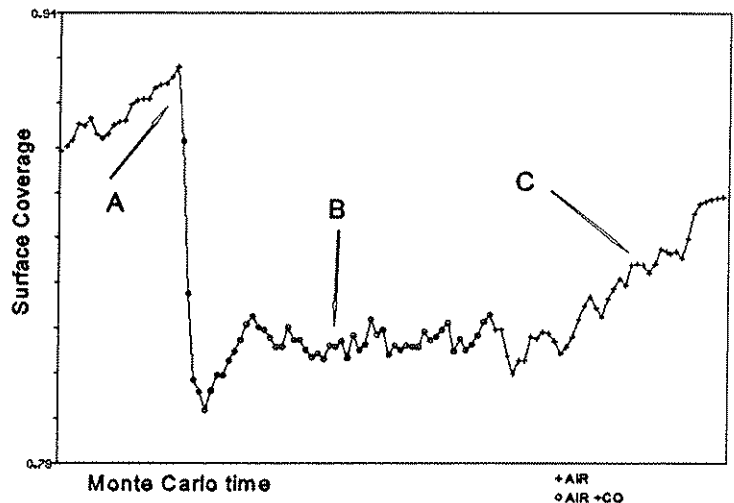
*Μεταβατική
συμπεριφορά*

Το γεγονός αυτό κάνει την αποκατάσταση της αντίστασης αρκετά δύσκολη. Η μείωση του μεγέθους των συμπλεγμάτων φαίνεται καθαρά αν συγκρίνουμε τα σχήματα 36 και 37 που αντιστοιχούν στα σημεία B,C του σχήματος 34.

Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι μη αντιστρεπτές μεταβολές δεν παρατηρήθηκαν παρά μόνο στο μοντέλλο της κλασματικής

επιφάνειας όπως φαίνεται στο σχήμα 38.

Πειραματικά αποτελέσματα εξομοίωσης για μια κλασματική επιφάνεια με διάσταση περίπου 1.9, όπου φαίνονται έντονα οι αστάθειες στην απόκριση και η μη επαναφορά της αντίστασης στα αρχικά επίπεδα.



Σχήμα 38.

Τα αποτελέσματα του σχήματος αυτού μοιάζουν με τα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 27. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά που εισάγονται αν θεωρήσουμε επιπλέον και την διάχυση των απορροφημένων σωματιδίων.

Επιφάνειες κλασματικής διάστασης

Είναι γενικά γνωστό πως οι αντιδράσεις του τύπου L-H, εξαρτώνται πολύ έντονα από τη διάχυση των αντιδρώντων γιατί αυτό προστατεύει την επιφάνεια από το να δημιουργούνται μεγάλες νησίδες των οποίων το εσωτερικό παύει να είναι ενεργό. Στην περίπτωση της απορρόφησης του CO η οποία είναι μια αντίδραση του τύπου E-R (Eley-Redeal), η διάχυση αυτή δεν παίζει μεγάλο ρόλο στον όλο μηχανισμό. Για την περίπτωση όμως της καρβοξυλικής ρίζας που είναι ένα σταθερό σωματίδιο στην επιφάνεια του Διοξειδίου του Κασσιτέρου, ο μηχανισμός της διάχυσης πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν.

Δημιουργία νησίδων και δηλητηρίαση της επιφάνειας

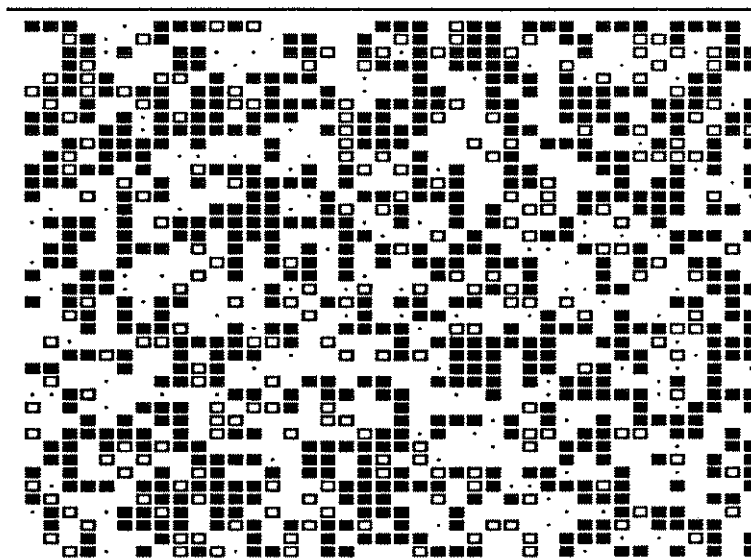
Από την άλλη μεριά, η κλασματική διάσταση της επιφάνειας δίνει λαβή για την δημιουργία νησίδων καρβοξυλικής ρίζας. Στο σχήμα 39, φαίνεται ένα στιγμότυπο της επιφάνειας το οποίο αντιστοιχεί στο σημείο A του σχήματος 38. Αρχικά λοιπόν η επιφάνεια είναι καλυμμένη από άτομα Οξυγόνου. Στο σχήμα 40 φαίνεται η επιφάνεια στο σημείο B του σχήματος 38. Εδώ φαίνεται καθαρά η δημιουργία μεγάλων νησίδων καρβοξυλικής ρίζας. Αυτές οι

νησίδες είναι πολύ δύσκολο να καταστραφούν λόγω της κλασματικής διάστασης της επιφάνειας που δεν δίνει πολλούς δρόμους για το οξυγόνο ώστε να πλησιάσει αυτή τη νησίδα. Ένα παράδειγμα ενός τέτοιου συμπλέγματος φαίνεται να είναι περιγεγραμμένο από μια κλειστή καμπύλη στα σχήματα 40 και 41. Μπορεί κανείς εύκολα να διαπιστώσει πόσο δύσκολα καταστρέφεται αυτή η νησίδα ακόμα και μετά την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως αυτό είναι δυνατόν να επιτευχθεί μόνο σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C, στις οποίες είναι σταθερές οι καρβοξυλικές ρίζες. Πράγματι, η συμπεριφορά των δειγμάτων, παρόμοια με αυτή του σχήματος 27, παρατηρήθηκε μόνο σε τέτοιες θερμοκρασίες.

Αιτιολόγηση της κλασματικής διάστασης

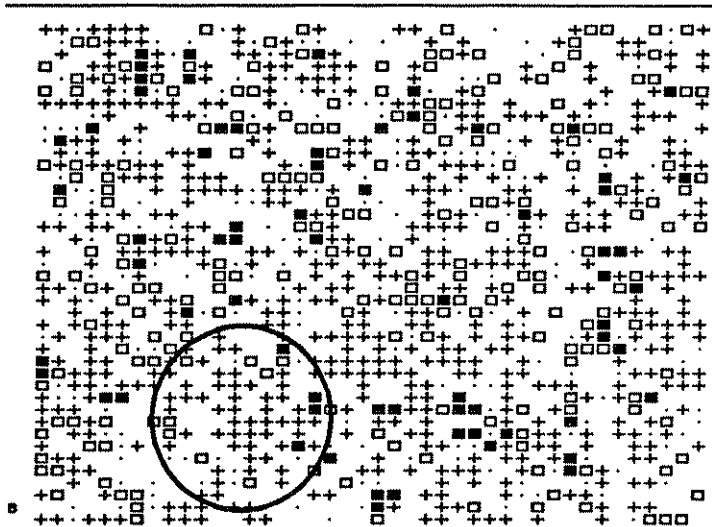
Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε γιατί δικαιολογείται η ύπαρξη κλασματικής επιφάνειας. Ο λόγος είναι το γεγονός ότι μας ενδιαφέρουν μόνο οι ενεργές θέσεις, οι θέσεις δηλαδή στις οποίες μπορεί να γίνει απορρόφηση. Όπως έχουμε αναφέρει, οι θέσεις αυτές σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι συνεχείς και ομοιόμορφα κατανομημένες στην επιφάνεια του αισθητήρα.

Εικόνα της επιφάνειας του αισθητήρα στο σημείο Α του σχήματος 38, λίγο πριν την είσοδο του μονοξειδίου του άνθρακα.



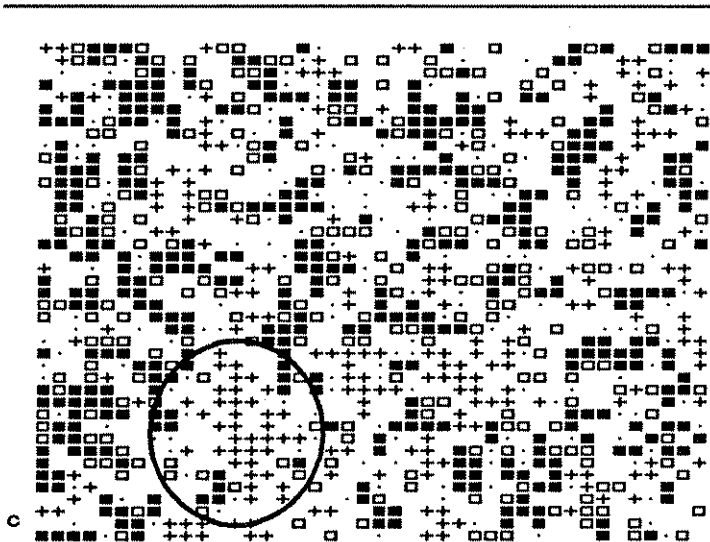
Σχήμα 39.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο Β του σχήματος
38, μετά την είσοδο του
μονοξειδίου του
άνθρακα.*



Σχήμα 40.

*Εικόνα της επιφάνειας
του αισθητήρα στο
σημείο C του σχήματος
38, μετά την
απομάκρυνση του
μονοξειδίου του
άνθρακα.*

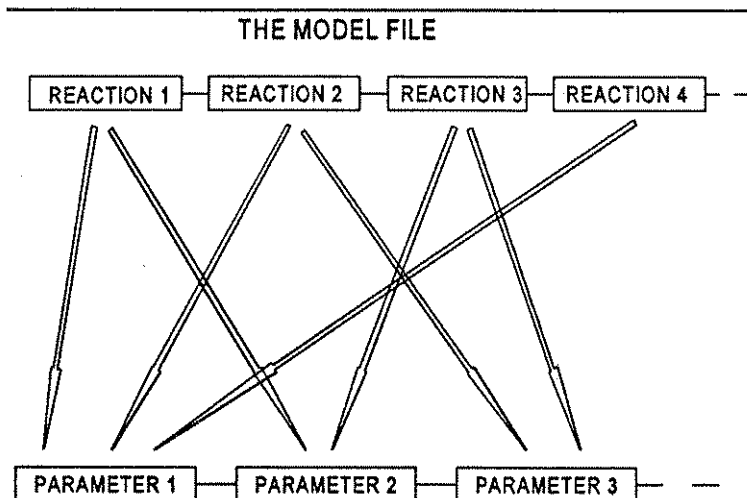


Σχήμα 41.

Επίδραση της υγρασίας

Επεκτείνοντας το παραπάνω αναφερόμενο μοντέλο, και λαμβάνοντας υπ'όψιν τη συμβολή των διαφόρων ενδιάμεσων προϊόντων που δημιουργούνται με την ταυτόχρονη παρουσία του CO και της υγρασίας, εξηγήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν όταν οι αισθητήρες βρίσκονταν ταυτόχρονα σε περιβάλλον CO και υγρασίας. Οι βασικές αρχές που χρησιμοποιήθηκαν είναι ότι: α) Έχουμε μείωση της επιφάνειας του οξειδίου του Κασσίτερου τόσο από το CO όσο και από την υγρασία, β) σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι κενές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος δεν μπορούν να ζαναγεμίσουν, γ) σε ταυτόχρονη παρουσία CO και υγρασίας σχηματίζονται μέρη ένωσης του τύπου μυρμηκικού άλατος, που όταν αποβάλλονται μεγαλώνουν την αντίσταση του αισθητήρα και δ) μέρη υδροξυλίου αυξάνουν τον αριθμό των διαθέσιμων ηλεκτρονίων και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται και η ευαισθησία στο CO.

Διάγραμμα του τροποποιημένου αλγόριθμου για την εξομοίωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των αισθητήρων. Η κάθε αντίδραση τώρα μπορεί να είναι συνάρτηση κάποιων παραμέτρων που ορίζει ο χρήστης καθώς επίσης και σε ποίο βαθμό υπάρχει αυτή η εξάρτηση.



Σχήμα 42.

Επίσης, εκτός από τις πιθανές αντιδράσεις, ένας αριθμός από παραμέτρους που επηρεάζουν τις πιθανότητες των αντιδράσεων όπως είναι η τοπική διαθεσιμότητα των ηλεκτρονίων (η οποία επηρεάζει την χημικοαπορρόφηση του Οξυγόνου), ή οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων χημικοαπορροφηθέντων σωματιδίων συμπεριελήφθησαν στο επεκταμένο πακέτο της εξομοίωσης. Κάθε αντίδραση μπορεί να εξαρτάται ή και να μην εξαρτάται από μία συγκεκριμένη παράμετρο. Αυτή η πληροφορία είναι αποθηκευμένη σε ένα αρχείο το οποίο καλείται "αρχείο μοντέλου", όπως φαίνεται στο

σχήμα 42. Κατ'αυτόν τον τρόπο διαφορετικά μοντέλα μπορούν να δοκιμαστούν όπως επίσης και συγκεκριμένες παράμετροι του μηχανισμού αίσθησης. Τέλος τα αποτελέσματα της εξομοίωσης είναι σε πλήρη συμφωνία με την συμπεριφορά που έδειξαν οι αισθητήρες στα πειράματα.

Παρατηρήσεις

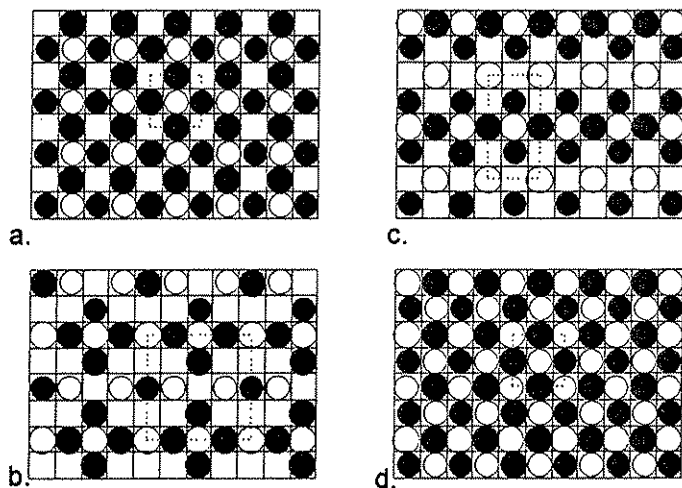
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 43, ο λόγος του Κασσίτερου προς το Οξυγόνο μπορεί να είναι μια παράμετρος της εξομοίωσης. Επιφάνειες του (a) τύπου υιοθετήθηκαν για την παραγωγή των αποτελεσμάτων του πακέτου εξομοίωσης.

Παρατηρήθηκε επίσης, ότι:

α) η χημικοαπορρόφηση του Οξυγόνου πάνω σε επιφάνειες του οξειδίου του Κασσίτερου εξαρτάται τόσο από την κάλυψη του Οξυγόνου όσο και από την μείωση της επιφάνειας. Το ενδοπλεγματικό Οξυγόνο υπεισέρχεται στον μηχανισμό αίσθησης με το να μεταβάλλει τον ρυθμό της χημικοαπορρόφησης. Η εξάρτηση αυτή εξηγεί τα φαινόμενα (i) της υποβίβασης της αντίστασης μετά την έκθεση των αισθητήρων στο CO και (ii) της υπέρβασης μετά την απομάκρυνση του CO.

β) Σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου οι καρβοξυλικές ρίζες είναι πολύ σταθερές πάνω στην επιφάνεια, δημιουργούνται συμπλέγματα τα οποία παράγουν μεγάλους χρόνους αποκατάστασης της αντίστασης των αισθητήρων, ιδιαίτερα στην περίπτωση που υπάρχουν κλασματικές επιφάνειες όπου λαμβάνουν χώρα γεωμετρικές ιδιαιτερότητες.

Διάφοροι τύποι επιφανειών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη φάση της εξομοίωσης με διαφορετική αναλογία ατόμων O:Sn.



Σχήμα 43.

Η χρησιμοποίηση των τρόπων εξομοίωσης, που βασίζονται στην μέθοδο Monte Carlo, μας επιτρέπουν να ερευνήσουμε βασικά χαρακτηριστικά των μηχανισμών αίσθησης αερίων πάνω σε οξείδια. Η εισαγωγή των πιθανοτήτων, με άμεση δυνατότητα αλλαγής, μας έκανε ικανούς να μελετήσουμε διαφορετικά μοντέλα χημικοαπορρόφησης και συνόλου αντιδράσεων σε διάφορα περιβάλλοντα. Από την άλλη μεριά, γεωμετρικοί παράγοντες και ο ρόλος της τοπικής καλυψιμότητας της επιφάνειας, ελέγχονται καλύτερα με την προτεινόμενη μέθοδο, κατά έναν απλό τρόπο σε σύγκριση με άλλες προτεινόμενες μεθόδους όπου ένα σύστημα με διαφορετικές εξισώσεις χρησιμοποιείται για να δείξει την καλυψιμότητα της επιφάνειας.

3.5 Μελλοντικοί στόχοι

*Ατομική θεωρία
χημικοαπορρόφησης*

Η ανάπτυξη του φορμαλισμού που περιγράφει την χημικοαπορρόφηση είναι πολύ βασική για την κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Προς την κατεύθυνση αυτή μπορεί να κινηθεί κανείς με στόχο την ανάπτυξη μιας θεωρίας όπου θα προβλέπει ταυτόχρονα τις επιφανειακές καταστάσεις του στερεού κάτω από την επίδραση των χημικοαπορροφημένων σωματιδίων.

*Ηλεκτρονική θεωρία
χημικοαπορρόφησης*

Η μελέτη των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων έχει βασιστεί κυρίως στο μοντέλο της μεταφοράς φορτίου. Αυτή η υπόθεση όμως υποφέρει από την παρακινδυνευμένη παραδοχή του τοπικού χαρακτήρα των ηλεκτρονίων. Ετσι, είναι χρήσιμο να αναπτυχθεί μια θεωρία που θα βασίζεται περισσότερο στις μεταβολές της κινητικότητας παρά της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων κοντά στα σημεία επαφής των κρυσταλλιτών.

*Μακροσκοπικά μοντέλα
και εξομοίωση*

Η χρήση της εξομοίωσης των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των αισθητήρων με τεχνικές Monte Carlo, μπορεί να προσφέρει πολλά στην αποκωδικοποίηση των πολύπλοκων αντιδράσεων διάσπασης των υδρογονανθράκων. Ετσι, η μέθοδος που αναπτύχθηκε είναι χρήσιμο να αναπτυχθεί και να συμπεριλάβει και άλλα αέρια όπως μεθάνιο, βουτάνιο κ.α.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. T.B. Grimley, J. Phys. C (Solid State Physics) 3 (1970) 1934.
2. P. Romppaine and V. Lantto, J. Appl. Phys. 63 (10) 1988, 5159-5165.
3. D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, submitted for publication in IEEE Trans. On Electr. Dev. Let.
4. J. Bardeen, Phys. Rev. Let., 1961, vol. 6, 57.
5. D.S. Vlachos, C.A. Papadopoulos and J.N. Avaritsiotis, accepted for publication in Journal of Applied Physics.
6. M.J. Willet in J.O. Moseley, J.O. Norris and D.E. Williams, eds, Techniques and Mechanisms in Gas Sensing, IOP Publishing Ltd 1991, 61-107.
7. V. Lantto and R. Pomppainen, Surf. Sci., 192, 1987, 243-264.
8. J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, K. Moriya and Y. Nakamura, Surf. Sci., 221, 1989, 183-196.
9. P.D. Skafidas, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, Sensors and Actuators B, 18-19, (1994) 724-728.
10. D. Kohl, Sensors and Actuators 18, 1989, 71-113.
11. M. Dumont, P. Dufour, Comp. Phys. Com. 41, 1986, 1-19.
12. D. Stauffer, Phys. Rep. 54, 1979, 1-74.
13. J.N. Zemel, Thin Solid Films, 163, 1988, 189-202.
14. S. Munnix and M. Schmeits, J. Vac. Sci. Technol. A5, 1987, 910-913.
15. P.D. Skafidas, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, Sensors and Actuators B, 21, 1994, 109-121.

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

Κεφάλαιο 4

Επίδραση υγρασίας και αστάθειες αισθητήρων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και ερμηνεύονται πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της υγρασίας στην απόκριση των αισθητήρων. Εξετάζεται επίσης η αλληλεπίδραση της υγρασίας με το μονοξείδιο του άνθρακα και ερμηνεύονται μεταβατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Τέλος παρουσιάζονται μερικά ιδιόμορφα χαρακτηριστικά των αισθητήρων παχιάς στρωμάτωσης τα οποία εξηγούνται με εξωμοίωση Monte Carlo πάνω σε επιφάνειες με κλασματική διάσταση (fractals).

4.1 Η επίδραση της υγρασίας

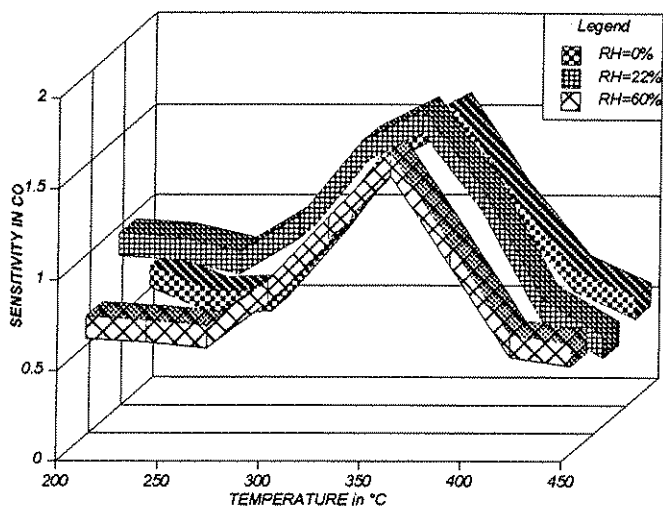
Εισαγωγή Η υγρασία είναι ένα συστατικό της ατμόσφαιρας που σχεδόν πάντα είναι παρόν σε περιπτώσεις που χρειάζεται ανάλυση των συστατικών. Επιπλέον, η συγκέντρωση της υγρασίας στην ατμόσφαιρα μεταβάλλεται μέσα σε μεγάλο εύρος τιμών (περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους). Όσον αφορά τους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων η υγρασία μεταβάλλει την αντίστασή τους όπως και άλλα αναγωγικά αέρια.

Μηχανισμός υγρασίας Τα μόρια του νερού, όταν απορροφούνται πάνω στην επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων, επηρεάζουν την αγωγιμότητα με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι η διάσπαση του νερού σε υδροξύλια τα οποία δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων¹. Ο μηχανισμός αυτός μεταβάλλει την αγωγιμότητα άμεσα. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η ένωση των υδρογόνων του νερού με οξυγόνα του κρυστάλλου, δημιουργώντας κενές θέσεις. Οι κενές αυτές θέσεις μπορούν στη συνέχεια να διαχυθούν στο εσωτερικό του κρυστάλλου και να μεταβάλλουν την αγωγιμότητα. Έτσι, ο μηχανισμός αυτός μεταβάλλει την αγωγιμότητα έμμεσα και έχει μεγαλύτερη σταθερά χρόνου από τον πρώτο.

Υγρασία και άλλα αναγωγικά αέρια Στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα, ο κύριος μηχανισμός που μεταβάλλει την αγωγιμότητα των αισθητήρων είναι η απομάκρυνση των απορροφημένων ατόμων οξυγόνου². Στην περίπτωση όμως υδρογονανθράκων, ο μηχανισμός βασίζεται στη διάσπαση των απορροφημένων μορίων πάνω σε πλεγματικές θέσεις (οξυγόνα) ενώ όσον αφορά τις αλκοόλες, ο μηχανισμός μοιάζει με αυτών του νερού.

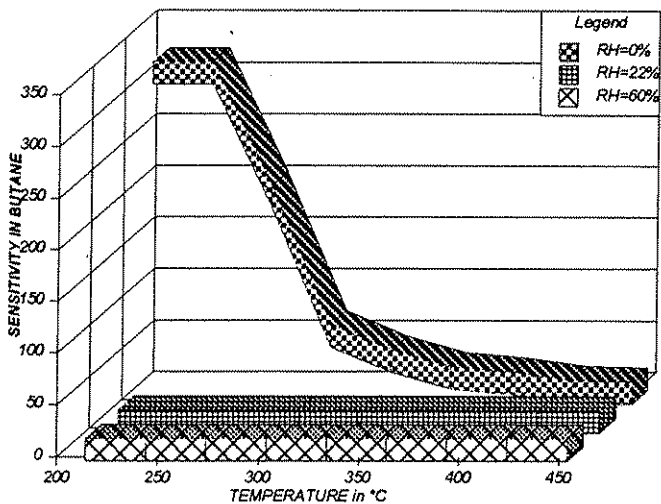
Πειραματικά αποτελέσματα Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 10. Στο σχήμα 1 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της υγρασίας στα χαρακτηριστικά αίσθησης οξειδίου του κασσιτέρου σε μονοξείδιο του άνθρακα. Όσο αυξάνει η σχετική υγρασία, η ευαισθησία σε μονοξείδιο του άνθρακα αυξάνει. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων που προκαλούν τα μόρια του νερού, αυξάνουν και τα απορροφημένα οξυγόνα. Αφού το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται πάνω σε αυτά τα οξυγόνα, θα αυξηθεί και η ευαισθησία. Το φαινόμενο αυτό όμως έρχεται σε κόρο σε μεγάλα επίπεδα σχετικής υγρασίας λόγω του σημαντικού υποβιβασμού της αντίστασης που προκαλεί το νερό. Εκείνο που προκύπτει τελικά είναι ότι τα συνηθισμένα επίπεδα υγρασίας στην ατμόσφαιρα, είναι καθοριστικά για τη λειτουργία του αισθητήρα.

Η ευαισθησία του διοξειδίου του κασσιτέρου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στο μονοξείδιο του άνθρακα και σε διάφορα επίπεδα σχετικής υγρασίας.



Σχήμα 1

Η ευαισθησία του διοξειδίου του κασσιτέρου σε βουτάνιο δείχνει να επηρεάζεται καθοριστικά από την παρουσία υγρασίας, ακόμα και σε μικρά επίπεδα.

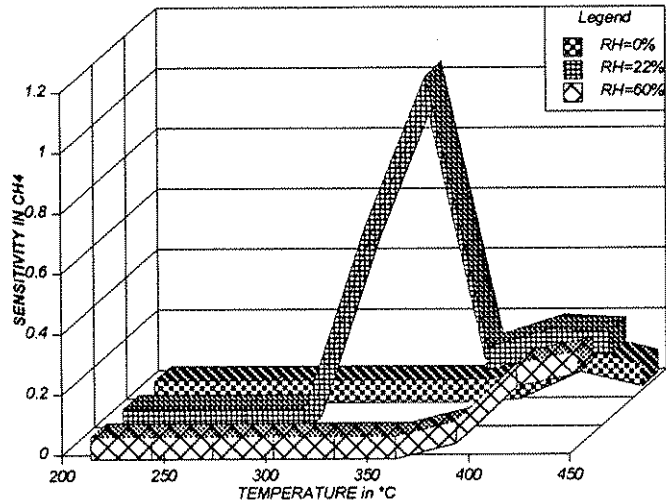


Σχήμα 2

Στο σχήμα 2 φαίνεται η επίδραση της υγρασίας στην περίπτωση

του βουτανίου. Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά του προπανίου. Η γρήγορη μείωση της ευαισθησίας είναι αποτέλεσμα της αναγωγής της επιφάνειας από τα μόρια του νερού. Έτσι, το βουτάνιο δε βρίσκει ενεργές θέσεις για να απορροφηθεί. Στην περίπτωση όμως του μεθανίου όπως φαίνεται στο σχήμα 3, η επίδραση της υγρασίας φαίνεται να είναι τυχαία.

Η ευαισθησία του διοξειδίου του κασσιτέρου στο μεθάνιο δείχνει να συμπεριφέρεται με τυχαίο τρόπο όσον αφορά την παρουσία υγρασίας. Πάντως, σε υψηλές θερμοκρασίες όπου το μεθάνιο διασπάται πιο εύκολα, η παρουσία υγρασίας δείχνει να ενισχύει την ευαισθησία.



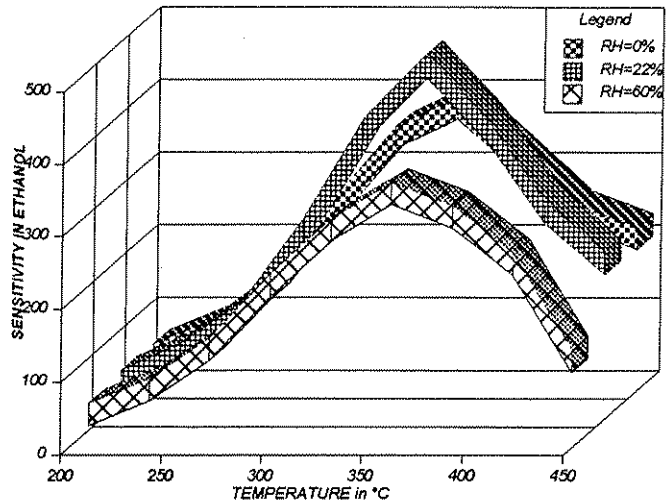
Σχήμα 3

Ενας πιθανός μηχανισμός για τη συμπεριφορά του μεθανίου είναι ο εξής. Αρχικά, απουσία υγρασίας, το μεθάνιο για να διασπαστεί και να συμβάλει στην αγωγιμότητα του αισθητήρα, πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος. Σε σχετικά χαμηλά επίπεδα υγρασίας, όπου και υδροξύλια υπάρχουν στην επιφάνεια του αισθητήρα αλλά και η αγωγιμότητα δεν έχει υποβιβαστεί σημαντικά, τα υδροξύλια βοηθούν τη διάσπαση του μεθανίου, και αυτή γίνεται αισθητή από τη μεταβολή της αντίστασης. Σε υψηλότερα επίπεδα υγρασίας όμως, το φαινόμενο δείχνει να εξασθενεί λόγω του σημαντικού υποβιβασμού της αντίστασης του αισθητήρα από τα μόρια του νερού.

Αιθανόλη

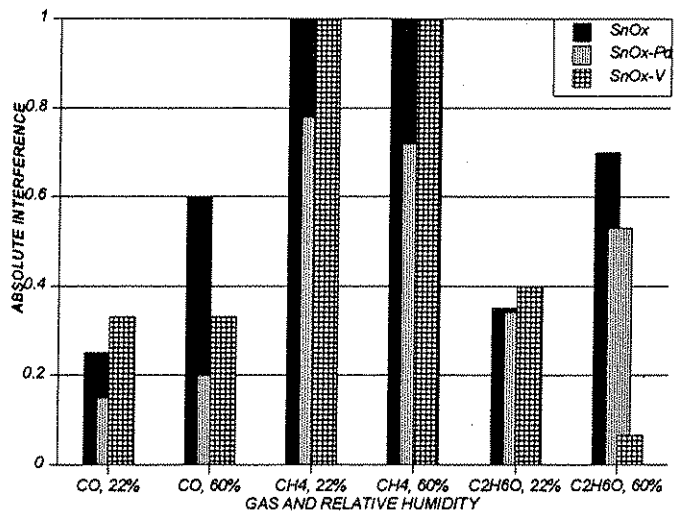
Στην περίπτωση της αιθανόλης, τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 4. Εδώ οι μηχανισμοί της αιθανόλης και του νερού είναι παρόμοιοι και σε υψηλά επίπεδα υγρασίας φαίνεται ότι ανταγωνίζονται.

Η ευαισθησία του διοξειδίου του κασσιτέρου στην αιθανόλη φαίνεται ότι ελλατώνεται για υψηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας επειδή οι μηχανισμοί απορρόφησης του νερού και της αιθανόλης είναι παρόμοιοι και έτσι ανταγωνίζονται.



Σχήμα 4

Η ευαισθησία τριών αισθητήρων διοξειδίου του κασσιτέρου εκ των οποίων οι δύο έχουν νοθευτεί με παλλάδιο και βανάδιο, για διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας και σε διάφορα αέρια.



Σχήμα 5

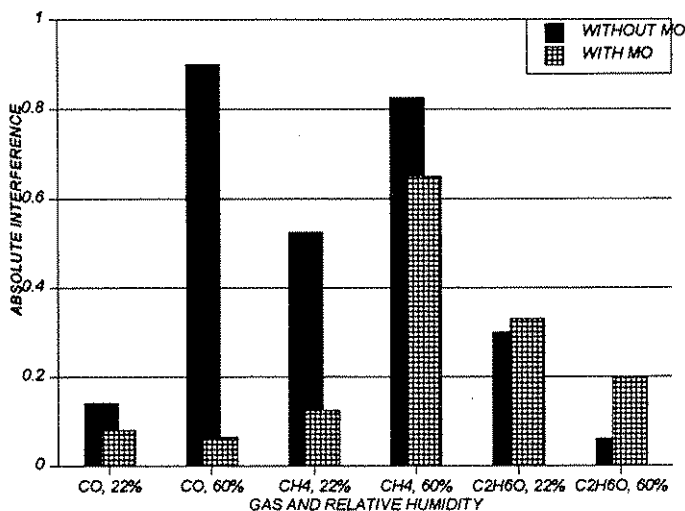
Στο σχήμα 5 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τρεις

αισθητήρες από διοξείδιο του κασσιτέρου, εκ των οποίων οι δύο από αυτούς είχαν νοθευτεί με παλλάδιο και βανάδιο αντίστοιχα. Εδώ σχεδιάζεται η παρεμβολή της υγρασίας σαν μεταβολή της ευαισθησίας σε σχέση με την ευαισθησία σε ξηρή ατμόσφαιρα. Όπως φαίνεται από το σχήμα, το παλλάδιο συμπιέζει την παρεμβολή της υγρασίας ενώ το βανάδιο φαίνεται να την εξουδετερώνει στην περίπτωση της αιθανόλης.

*Μεταλλοοργανικά
στρώματα*

Τέλος, στο σχήμα 6 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της υγρασίας σε αισθητήρες που έχουν επικαλυφθεί με μεταλλοοργανικό στρώμα. Εδώ φαίνεται πάλι ότι η επίδραση του νερού μειώνεται στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου.

*Η δημιουργία ενός
στρώματος
μεταλλοοργανικού στην
επιφάνεια του αισθητήρα
μπορεί να δράσει σαν
φίλτρο για τα μόρια του
νερού όπως και για άλλα
πολικά μόρια.*



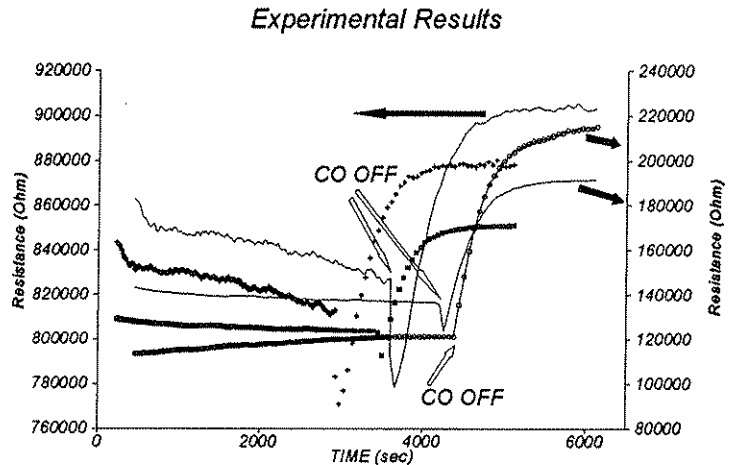
Σχήμα 6

4.2 Μεταβατικά φαινόμενα παρουσία υγρασίας

Εισαγωγή

Κατά την πειραματική διαδικασία του ελέγχου της ευαισθησίας των αισθητήρων από SnO_2 στο CO , το CH_4 και την $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ παρουσία υγρασίας παρατηρήθηκαν μερικά ασυνήθιστα φαινόμενα.

*Πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν την μείωση της μετρούμενης αντίστασης του αισθητήρα, παρουσία σχετικής υγρασίας 40%, μετά την απομάκρυνση του CO για διάφορες θερμοκρασίες υποβάθρου. Χρησιμοποιήθηκαν δύο άξονες ίδιου μεγέθους με σκοπό να συγκριθούν οι μειώσεις: + 150 °C (αναφέρεται στον αριστερό άξονα), * 250 °C και ο 300 °C (αναφέρονται στον δεξιό άξονα).*



Σχήμα 7

Πιο συγκεκριμένα, μετά την απομάκρυνση των παραπάνω αναφερόμενων αερίων, παρατηρήθηκε μια αύξηση της αγωγιμότητας των αισθητήρων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έμοιαζαν με αυτά που φαίνονται στο παραπάνω σχήμα. Στην συνέχεια δίνεται μια εξήγηση του παραπάνω φαινομένου για το CO ενώ είναι υπό έρευνα τα αντίστοιχα φαινόμενα για το CH_4 και την $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Η εξήγηση αυτή βασίζεται στην διαμόρφωση της τιμής της αντίστασης από τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: την αποβολή μυρμηκικού άλατος, την κατάληψη του ενδοπλεγματικού Οξυγόνου από μόρια Οξυγόνου και τη διάχυση του Οξυγόνου στο υπόστρωμα του αισθητήρα. Σημειώνεται ότι το CO εισερχόταν στον θάλαμο μετά από μία ώρα από την είσοδο υγρασίας (βλ. και κεφάλαιο 10), οπότε η τελευταία είχε σταθεροποιηθεί. Επίσης υπενθυμίζεται ότι, τα πειράματα που παρατηρήθηκε το παραπάνω φαινόμενο έγιναν σε 1000 ppm CO και σε συνεχή ροή των 300 ml/min. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έμοιαζαν με αυτά που φαίνονται στο προηγούμενο σχήμα. Από αυτά τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι η μείωση της αντίστασης των αισθητήρων, παρουσία

40% σχετικής υγρασίας, μετά την απομάκρυνση του CO είναι χαρακτηριστικό αυτών των αισθητήρων. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται η απόκριση του ίδιου αισθητήρα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, όπου η παρατηρούμενη μείωση ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας

*Εξήγηση των
πειραματικών
αποτελεσμάτων*

Όπως έχει αναφερθεί (κεφάλαιο 3) το Οξυγόνο υφίσταται χημικοαπορρόφηση πάνω στην επιφάνεια του SnO₂, πράγμα το οποίο έχει σχέση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος. Αυτό προκαλείται από την συμπεριφορά του δέκτη που έχουν τα απορροφημένα άτομα Οξυγόνου πάνω στον n-τύπο απορροφητή⁴, όπως είναι το οξείδιο του Κασσιτέρου. Η μεταφορά φορτίων από την επιφάνεια προς τα απορροφημένα άτομα Οξυγόνου προκαλεί μια περιοχή αραίωσης η οποία είναι πολύ δραστική κοντά στα σύνορα των κρυσταλλιτών^{4,5}. Συν τοις άλλοις, οι οπές από τα Οξυγόνα μπορούν να γεμίσουν από τα απορροφημένα άτομα Οξυγόνου. Πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η αγωγιμότητα του αισθητήρα. Έχει βρεθεί ότι τα αέρια μπορούν να αντιδράσουν με τα Οξυγόνα που βρίσκονται στην επιφάνεια του Οξειδίου του Κασσιτέρου με ρυθμό που είναι συνάρτηση της κατασκευής της επιφάνειας, της θερμοκρασίας που επικρατεί σ' αυτήν και της φύσης του αντιδρώντος αερίου. Στην περίπτωση του Μονοξειδίου του Ανθρακα, έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός της αντίδρασης με τα απορροφημένα μόρια Οξυγόνου της επιφάνειας είναι μια τάξη μεγέθους τουλάχιστον μικρότερος από τον ρυθμό αντίδρασής του με τα απορροφημένα άτομα Οξυγόνου⁶. Οι δύο προαναφερόμενες αντιδράσεις, δημιουργούν αμέσως μια αύξηση της αγωγιμότητας του αισθητήρα με την μεταφορά φορτίων. Όμως, στην περίπτωση των ενδοπλεγματικών ατόμων Οξυγόνου, το CO αντιδρά με αυτά, δημιουργώντας οπές, που δεν επηρεάζουν την αγωγιμότητα. Ένα θεωρητικό μοντέλο⁷ έχει προταθεί υποθέτοντας ότι αυτές οι οπές συμπεριφέρονται σαν δότες, μόνο μετά την διάχυσή τους στο υπόστρωμα. Αυτός είναι ένας πολύ αργός μηχανισμός για τους παρακάτω δύο λόγους: Πρώτον γιατί η αντίδραση του CO με το ενδοπλεγματικό Οξυγόνο είναι αργή και δεύτερον γιατί υπάρχει μια καθυστέρηση πριν αυτές οι οπές συμπεριφερθούν σαν δότες ηλεκτρονίων.

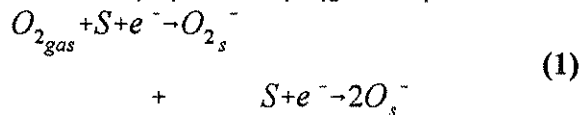
Παρουσία υγρασίας

Η παρουσία της υγρασίας μπορεί να είναι κυρίαρχη, στην συμπεριφορά του Οξειδίου του Κασσιτέρου σαν αισθητήρας αερίων⁸. Τα μόρια του νερού φυσικοαπορροφούνται (physisorpted) και μειώνουν τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας ή μπορούν να διασπαστούν δίνοντας έτσι υδροξύλια, που μπορούν να δημιουργήσουν οπές Οξυγόνου. Εισάγοντας το CO, ενδιάμεσα προϊόντα όπως μωρμηκικό άλας (formate) σχηματίζονται, τα

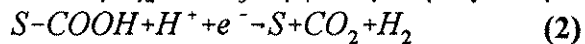
οποία μεταβάλλουν την ευαισθησία και την απόκριση του αισθητήρα. Επιπρόσθετα, η αποβολή αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων επηρεάζει την αγωγιμότητα. Το μυρμηκικό άλας έχει βρεθεί να αποβάλλεται δίνοντας CO_2 και H_2 . Έτσι λοιπόν, η απόσπαση των ατόμων του Υδρογόνου από την επιφάνεια μειώνει την αγωγιμότητα. Αυτό προκαλείται γιατί τα άτομα του Υδρογόνου συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων. Από την άλλη μεριά δεν υπάρχει καμία απόδειξη ότι το μυρμηκικό άλας συμπεριφέρεται σαν δέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι λοιπόν, το μυρμηκικό άλας μεταβάλλει την αγωγιμότητα του αισθητήρα, μόνον όταν αυτό αποβάλλεται, προκαλώντας μια μείωση στην αγωγιμότητα.

Χρονική καθυστέρηση των διάφορων μηχανισμών

Ο παραπάνω αναφερόμενοι τρεις μηχανισμοί που επιδρούν στην αγωγιμότητα του αισθητήρα όταν είναι παρόν το CO και η υγρασία, θεωρούνται ότι έχουν έναν εκθετικό χρόνο εξάρτησης και μια αντίστοιχη σταθερά χρόνου. Όταν διακόπτεται η εισαγωγή του CO τότε η απορρόφηση των ατόμων Οξυγόνου γίνεται σε δύο στάδια με μία σταθερά χρόνου τ_1 .



Μολονότι η εισαγωγή του CO είχε διακοπεί, τα υπολοιπόμενα κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα διαμορφώνουν ακόμα την αντίσταση του αισθητήρα με μια σταθερά χρόνου τ_2 . Αυτή είναι η σταθερά διάχυσης των κενών του ενδοπλεγματού Οξυγόνου προς το υπόστρωμα και εξαρτάται ισχυρά από την θερμοκρασία. Τα υπόλοιπόμενο μυρμηκικό άλας αποβάλλεται πολύ γρήγορα δίνοντας μια σταθερά χρόνου τ_3 σύμφωνα με την εξίσωση:



Έτσι λοιπόν, η μεταβατική αντίσταση του αισθητήρα μετά την απομάκρυνση του CO μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση :

$$R = R_0 - R_1 \times \exp(-t/\tau_1) - R_2 \times \exp(-t/\tau_2) + R_3 \times \exp(-t/\tau_3) \quad (3)$$

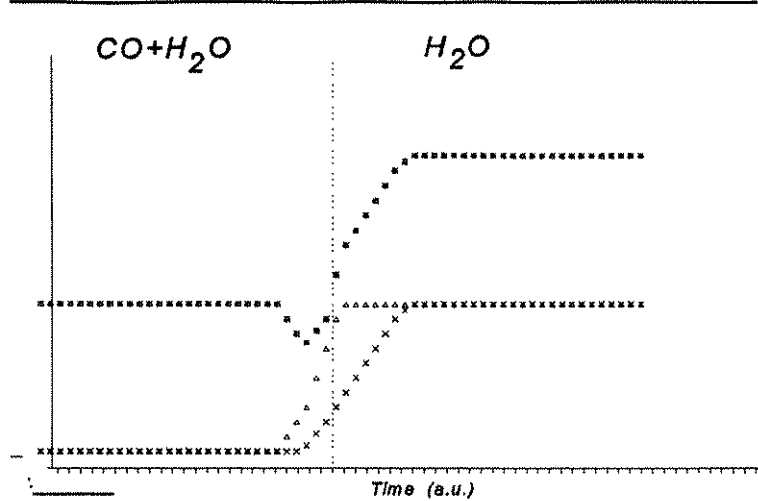
όπου R_1 , R_2 και R_3 είναι οι αντιστάσεις των σταθερών καταστάσεων όπου συνεισφέρουν οι παραπάνω αναφερόμενοι μηχανισμοί, οι οποίοι θεωρούνται ότι είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Θεωρητικά αποτελέσματα

Το παρακάτω σχήμα δείχνει την υπολογισθείσα αντίσταση, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3), μετά την απομάκρυνση του CO, με $\tau_2 \gg \tau_1$, και $\tau_2 \gg \tau_3$. Είναι προφανές από αυτό το σχήμα ότι

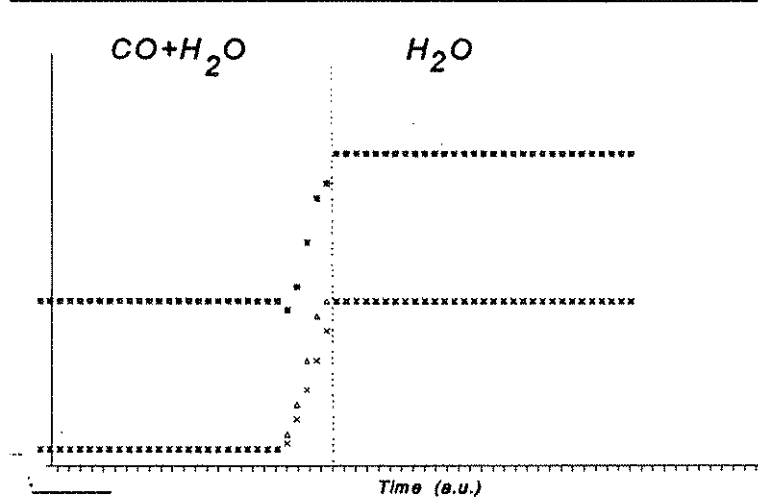
η μείωση της αντίστασης προκαλείται αποκλειστικά από τις κενές θέσεις του ενδοπλεγματικού Οξυγόνου.

Θεωρητικά αποτελέσματα που δείχνουν την αντίσταση του αισθητήρα με διαφορετική συνεισφορά σε χαμηλή θερμοκρασία, * υπολογισμένη αντίσταση, ■ συνεισφορά της αποβολής του μυρμηκικού άλατος, ▲ συνεισφορά από την χημικοαπορρόφηση του Οξυγόνου και x συνεισφορά των κενών θέσεων του ενδοπλεγματικού Οξυγόνου.



Σχήμα 8

Θεωρητικά αποτελέσματα που δείχνουν την αντίσταση του αισθητήρα με διαφορετική συνεισφορά σε υψηλή θερμοκρασία, * υπολογισμένη αντίσταση, ■ συνεισφορά της αποβολής του μυρμηκικού άλατος, ▲ συνεισφορά από την χημικοαπορρόφηση του Οξυγόνου και x συνεισφορά των κενών θέσεων του ενδοπλεγματικού Οξυγόνου.



Σχήμα 9

Πιο συγκεκριμένα, μολονότι οι μηχανισμοί του μυρμηκικού άλατος και των χημικοαπορροφηθέντων Οξυγόνων σταματούν

αμέσως μετά την απομάκρυνση του CO, οι κενές θέσεις του ενδοπλεγματοκού Οξυγόνου συνεχίζουν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα κατά την διάρκεια της διαχυσης τους στο υπόστρωμα. Αυτό συμβαίνει, γιατί $\tau_2 \gg \tau_1$ και τ_3 .

Ο ρόλος της θερμοκρασίας

Αυξάνοντας την θερμοκρασία του αισθητήρα, αναμένεται να μειωθεί η σταθερά χρόνου τ_2 της διάχυσης και τοιουτοτρόπως η μείωση εξασθενίζει, όπως φαίνεται και στα παραπάνω σχήματα, όπου η αντίσταση έχει υπολογιστεί υποθέτοντας ότι ο χρόνος διάχυσης των κενών θέσεων του ενδοπλεγματοκού Οξυγόνου (τ_2) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις άλλες δύο αντιδράσεις (τ_1 και τ_3). Αποδείχτηκε επομένως ότι μετά την απομάκρυνση του CO σε περιβάλλον υγρασίας, η θετική συνισφορά του μυρμηκικού άλατος μειώνεται πολύ γρήγορα και η συνεισφορά των κενών θέσεων του ενδοπλεγματοκού Οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει μείωση της αντίστασης του αισθητήρα. Αυτά τα αποτελέσματα τεκμηριώνουν την υπόθεση, που έχει γίνει και από άλλους ερευνητές, ότι τα ενδοπλεγματοκά Οξυγόνα που υπάρχουν στην επιφάνεια του Οξειδίου του Κασσιτέρου δεν συμπεριφέρονται σαν δότες ηλεκτρονίων εκτός εάν διαχυθούν στο υπόστρωμα.

4.3 Κλασματικές επιφάνειες

Εισαγωγή Τα συσσωματώματα κλασματικής διάστασης ή fractal clusters ή fractal aggregates είναι κλασματικά συστήματα που δημιουργούνται με τη συσσωμάτωση στερεών σωματιδίων. Τέτοια συσσωματώματα εμφανίζονται π.χ. κατά την εναπόθεση κάποιου μετάλλου (αφού αυτό έχει πρώτα εξατμισθεί) σε μία επιφάνεια. Αντίστοιχα με τα "τυχαία" συσσωματώματα υπάρχουν και τα γεωμετρικά συσσωματώματα κλασματικής διάστασης. Αυτά κυβερνώνται από τους ίδιους νόμους με τα τυχαία συσσωματώματα αν και η όψη τους δείχνει εμφανώς τη συστηματική τους αναπαραγωγή από ένα minimum pattern. Βάσει μιας θεμελιώδους ιδιότητάς τους, τα μεγέθη που τα χαρακτηρίζουν δεν αλλοιώνονται με τους μετασχηματισμούς (θα εξηγηθούν παρακάτω) και μπορούμε έτσι να εξετάσουμε τις ιδιότητές τους και τον τρόπο κατασκευής τους γνωρίζοντας ότι τα αποτελέσματα θα ισχύουν και για τα τυχαία συσσωματώματα.

*Ιδιότητες
συσσωματωμάτων
κλασματικής διάστασης*

Σύμφωνα με μία ιδιότητα των κλασματικών συστημάτων που περιέχεται στον ορισμό τους, το κλασματικό σύστημα είναι ένα σύστημα με κλασματική διάσταση. Τέτοια συστήματα είναι γνωστά στα μαθηματικά από πολύ καιρό αλλά τράβηξαν την προσοχή των μαθηματικών μόλις την τελευταία δεκαετία μετά την εμφάνιση του υπέροχου βιβλίου του Mandelbrot⁹. Εκτοτε, η χρησιμότητα των κλασματικών αναπαραστάσεων στη φυσική αποδείχθηκε μάλλον πολύ καλή.

Ας αρχίσουμε εξηγώντας πρώτα τι είναι κλασματικό σύστημα και τι κλασματική διάσταση. Είναι πιο εύκολο με τη χρήση του παραδείγματος μιας ακανόνιστης γραμμής με κλασματική δομή. Μια τέτοια δομή έχουν οι ακτές των ωκεανών, λιμνών κλπ. Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να μετρήσουμε το μήκος μιας ακτής μεταξύ δύο σημείων. Μιας και η γραμμή είναι ακανόνιστη, το αποτέλεσμα που θα βγάλουμε θα εξαρτάται από την βασική κλίμακα που θα νιοθετήσουμε. Σαν ένα πρώτο βήμα μπορούμε να δεχθούμε ότι το μήκος της ακτής σε Km είναι ίσο με το άθροισμα των φάρων, αν αυτοί απέχουν μεταξύ τους 1 Km, ή 10 φορές το άθροισμά τους, αν απέχουν μεταξύ τους 100 m. Μπορούμε να πάρουμε μια άλλη μέτρηση διασχίζοντας με τα πόδια την ακτή και πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των βημάτων με το άνοιγμα του βήματός μας, με την προϋπόθεση να μην παρεκλείνουμε από την πορεία μας περισσότερο από π.χ. 0.2 m. Τέλος, μπορούμε ν' αφήσουμε ένα μυρμήγκι να διαγράψει την τροχιά που θέλουμε να μετρήσουμε με την προϋπόθεση να μην παρεκλείνει από την πορεία του περισσότερο απ' όσο είν' το μήκος του.

Είναι προφανές ότι το αποτέλεσμα της κάθε μέτρησης θα

διαφέρει γιατί, όσο μικρότερη είναι η κλίμακα που χρησιμοποιούμε, με τόση μεγαλύτερη ακρίβεια θα μπορούμε να παρακολουθούμε την ακανόνιστη γραμμή της ακτής. Έτσι, το μήκος L της ακτής για κάθε περίπτωση, θα μπορεί να παρασταθεί με τον τύπο $L=a(R/a)^D$, όπου a είναι το μέγεθος της κλίμακας που χρησιμοποιούμε και R είναι η απόσταση των δύο σημείων σε ευθεία γραμμή. Η παράμετρος D λέγεται κλασματική διάσταση.

Κίνηση Brown

Ένα φυσικό παράδειγμα της κλασματικής γραμμής είναι η τροχιά της κίνησης Brown ενός σωματιδίου. Ας υποθέσουμε πως κατά τη διάρκεια της κίνησης Brown ένα σωματίδιο κινείται κατά βήματα σταθερού μήκους a , αλλά η διεύθυνση της κίνησης είναι τυχαία. Τότε, το τετράγωνο της μετατόπισης του σωματιδίου για ένα μεγάλο αριθμό n βημάτων, όπου $n \gg 1$, ισούται με

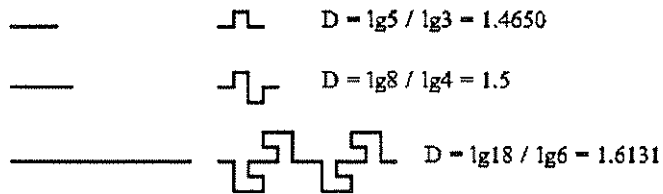
$$R^2 = \left(\sum_i r_i \right)^2 = \sum_{i=1} r_i^2 + \sum_{i \neq k} r_i r_k = na^2 + \sum_{i \neq k} r_i r_k \quad (4)$$

όπου r_i είναι η διανυσματική ακτίνα της i -στής μετατόπισης και χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι $r_i^2 = a^2$. Εφ' όσον η κατεύθυνση κάθε μετατόπισης είναι τυχαία, ο δεύτερος όρος θα είναι κατά μέσο όρο ίσος με το μηδέν. Απ' αυτό συνεπάγεται ο γνωστός τύπος της κίνησης Brown: $R^2 = na^2$. Εισάγοντας το συνολικό μήκος της τροχιάς του σωματιδίου $L = na$, παίρνουμε απ' τον παραπάνω τύπο: $L = a(R/a)^D$, δηλαδή, η κλασματική διάσταση της τροχιάς της κίνησης Brown είναι ίση με 2. Εδώ μπορούμε να παρατηρήσουμε πως αυτό το αποτέλεσμα δεν εξαρτάται από τη διάσταση του χώρου.

Σχήματα Koch

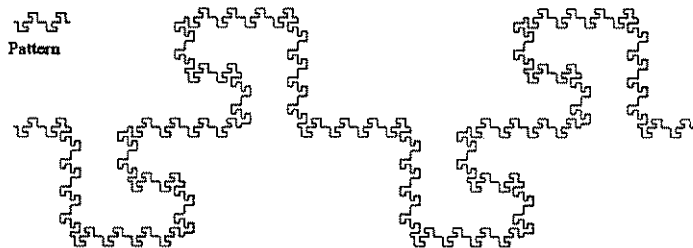
Παραδείγματα συμμετρικών κλασματικών γραμμών είναι τα σχήματα Koch¹⁰. Για να τα βρούμε ας χρησιμοποιήσουμε έναν απ' τους πιο απλούς τρόπους για να παράγουμε κλασματικές δομές: παίρνουμε ένα τμήμα μιας ευθείας γραμμής και χρησιμοποιούμε έναν συγκεκριμένο αλγόριθμο (βλ. σχήμα 10) για να το μετασχηματίσουμε σε τεθλασμένη γραμμή αποτελούμενη από ευθύγραμμα τμήματα ίσου μήκους μεταξύ τους. Κατόπιν μετασχηματίζουμε κάθε τμήμα σύμφωνα πάντα με τον ίδιο αλγόριθμο, μειώνοντας έτσι την κλίμακα. Καθένα απ' τα νέα τμήματα μετασχηματίζεται πάλι με τον ίδιο τρόπο παίρνοντας έτσι ακόμα μικρότερη κλίμακα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί πολλές φορές καταλήγοντας σε ολοένα και πιο κυματοειδή γραμμή με πολύ λεπτή δομή. Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι αν δούμε τη γραμμή από μακριά είναι ίδια με αυτήν όταν την παρατηρούμε από πολύ κοντά.

Τα σχήματα Koch
μπορούν να
δημιουργηθούν από
κατάλληλους
μετασχηματισμούς μιας
μικρής, τεθλασμένης
γραμμής (βλ. κείμενο).



Σχήμα 10

Συνεχείς
μετασχηματισμοί
μπορούν να δώσουν
μια τεθλασμένη
γραμμή με πολύ λεπτή
υφή.



Σχήμα 11

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ένα παράδειγμα μιας τέτοιας γραμμής μετά 2 μετασχηματισμούς ενός τμήματος. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο που επιλέξαμε, κάθε εφαρμογή του αντιστοιχεί στην επιλογή 16 φορές μικρότερης κλίμακας και στην εμφάνιση 18 τμημάτων μετά κάθε μετασχηματισμό. Μετά δύο μετασχηματισμούς, το μήκος της τεθλασμένης γραμμής του σχήματος 2 γίνεται 4 φορές μεγαλύτερο απ' το αρχικό και η κλίμακα μειώνεται κατά ένα παράγοντα $18^2=324$.

Γεωμετρικά fractals

Τα κλασματικά συσσωματώματα έχουν τις γενικές ιδιότητες των κλασματικών συστημάτων. Αυτές οι ιδιότητες φαίνονται εύκολα από ένα παράδειγμα μιας τεθλασμένης γραμμής που αποτελείται από ένα "σύρμα" (wire) με τμήματα σταθερού μήκους. Έχοντας αυτά υπόψη, παίρνουμε ένα "σύρμα", το διαιρούμε σ' ένα μεγάλο αριθμό ομοίων τμημάτων μήκους l και αριθμούμε αυτά τα τμήματα. Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε αυτό το σύρμα για να κατασκευάσουμε ένα σχήμα Koch ελάχιστης κλίμακας a που υπερβαίνει το μήκος καθενός μεμονωμένου τμήματος. Κατόπιν εισάγουμε τη συνάρτηση συσχέτισης:

$$C(r) = \frac{1}{N} \sum_i \rho(r_i) \rho(r_i + r) = \frac{\langle \rho(r'+r) \rho(r') \rangle}{\langle \rho(r') \rangle} \quad (5)$$

όπου N είναι ο αριθμός των τμημάτων, i είναι ο αριθμός του τμήματος και ρ η πυκνότητα που είναι ίση με τη μονάδα σε μία κατειλημμένη θέση και με το μηδέν σε μη κατειλημμένη θέση από το "σύρμα". Ακολούθως, όταν θεωρούμε ένα συσσωμάτωμα (cluster), τα τμήματα του σύρματος θα αντικατασταθούν από τα σωματίδια απ' τα οποία αποτελείται το σύρμα.

Διάσταση fractal

Αν τώρα τροποποιήσουμε ελαφρώς την κανονική δομή των σχημάτων Koch και υπολογίσουμε το μέσο όρο πάνω στις γωνίες του διανύσματος r , η συνάρτηση συσχέτισης θα αντιστοιχεί στη μέση πυκνότητα του σύρματος σε μία απόσταση r από κατειλημμένα σημεία. Αφού η μάζα του σύρματος σε μία σφαίρα ακτίνας r , που επικεντρώνεται σ' ένα κατειλημμένο σημείο ($r \gg a$), είναι ανάλογη του r^D , η μέση πυκνότητα σ' αυτήν την απόσταση είναι ανάλογη του r^{D-d} , όπου d είναι η διάσταση του χώρου στον οποίο περιέχεται το "σύρμα". Έτσι η συνάρτηση συσχέτισης γίνεται $C(r) = \text{const.}/r^a$, όπου το r είναι πολύ μεγαλύτερο απ' το μήκος της ελάχιστης δομής της γραμμής, και $D_a = d - a$.

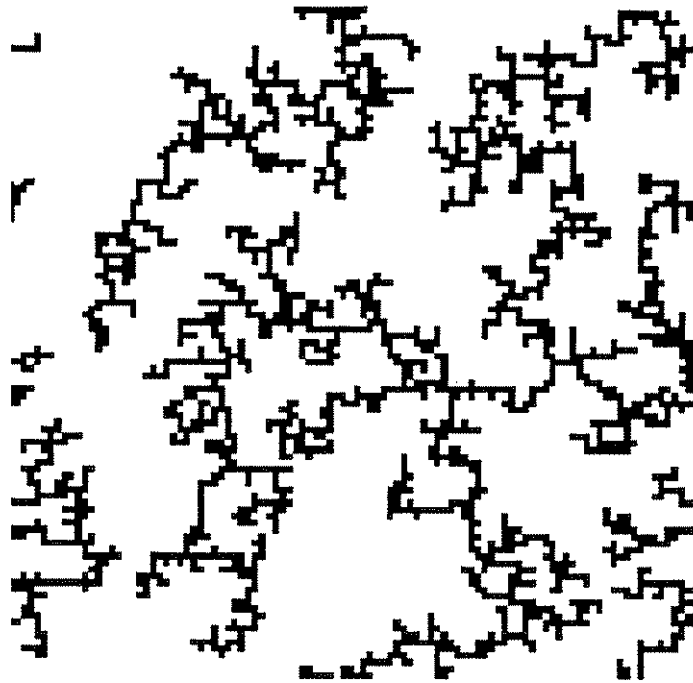
Όσον αφορά το κλασματικό συσσωμάτωμα (fractal cluster), αυτό αποτελείται από ένα σύνολο σωματιδίων "κολλημένα" μεταξύ τους, των οποίων το μέγεθος (ή το μέγεθος των κυψελών που καταλαμβάνουν) είναι πολύ μικρότερο απ' το μέγεθος του cluster. Αυτό το είδος του cluster είναι ένα σύνολο από συνδεδεμένες γραμμές των οποίων η ελάχιστη κλίμακα δομής είναι της τάξης του μεγέθους σωματιδίου a (βλέπε παρακάτω σχήμα 12).

Πυκνότητα σωματιδίων

Έτσι, σε μία περιοχή μεγέθους $R \gg r \gg a$ όπου R είναι το μέγεθος του cluster, η συνάρτηση συσχέτισης του cluster θα ικανοποιεί την παραπάνω έκφραση για τη διάσταση.

Παρ' όλα αυτά, σαν γεωμετρικό σύστημα, ένα κλασματικό συσσωμάτωμα έχει μία πύο απλή σημασία γιατί υπάρχει στο χώρο. Μία από τις συνέπειες της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του είναι ότι η μέση πυκνότητα των σωματιδίων μειώνεται με την απόσταση από το κέντρο. Αυτό είναι προϋπόθεση για ένα γεωμετρικό σχήμα κλασματικής διάστασης, αφού θα πρέπει να ισχύει ότι ο αριθμός των επιμέρους σωματιδίων προς τις ολικές θέσεις να τείνει στο μηδέν (οι θέσεις είναι ανάλογες της διάστασης).

Ένα τοπικό
συσσωμάτωμα με
κλασματική διάσταση..
Παρατηρήστε ότι όσο
απομακρυνόμαστε από
το κέντρο τα κενά
τμήματα μεγαλώνουν σε
έκταση και έτσι για πολύ
μεγάλες αποστάσεις θα
έχουμε ένα σχεδόν κενό
σχήμα.



Σχήμα 12

Από τα παραπάνω προκύπτει μια σημαντική ιδιότητα των κλασματικών συστημάτων - η ιδιότητα της αυτο-ομοιότητας. Αν, στη γειτονιά μιας θέσης κατειλημμένης από ένα cluster, θεωρήσουμε μια περιοχή σχετικά μικρού όγκου, τα τμήματα του cluster που θα περιέχονται στην περιοχή αυτή θα είναι όμοια με τη φυσική έννοια της λέξης. Ειδικότερα, για ένα κανονικό συσσωμάτωμα, αυτός ο νόμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιλεγούν όμοια τμήματα. Για να το επιβεβαιώσουμε αυτό, το σχήμα 2 δείχνει έναν αριθμό περιοχών (τετράγωνα) που περιέχουν πανομοιότυπα κομμάτια του cluster. Στην περίπτωση ενός cluster με τυχαία κατανομή των σωματιδίων, η αυτο-ομοιότητα πρέπει να κατανοηθεί με τη στατιστική έννοια του όρου, δηλαδή, αν κόψουμε ένα μεγάλο αριθμό κομματιών που βρίσκονται σε ίσους όγκους σε διαφορετικά σημεία του cluster, βρίσκουμε ότι, κατά μέσο όρο, θα περιέχουν τον ίδιο αριθμό σωματιδίων.

Τυχαία fractals

Το σημαντικότερο σημείο είναι πως ένα συσσωμάτωμα που έχει παραχθεί τυχαία, και έτσι εμφανίζεται σαν ένα σύστημα χωρίς τάξη, έχει έτσι κι αλλιώς εσωτερική τάξη. Η παράμετρος που

χαρακτηρίζει αυτή την τάξη είναι η κλασματική διάσταση του συσσωματώματος. Η σωστή κατανόηση αυτού του γεγονότος επιτρέπει στους ερευνητές να μελετήσουν λεπτομερειακά τέτοια συστήματα και η εμπειρία που έχει κερδηθεί τα τελευταία χρόνια το επιβεβαιώνει.

*Παρατηρήσεις δομών
fractal*

Η ιδέα της κλασματικής δομής μπορεί να φανεί χρήσιμη και για την ανάλυση διαφόρων φυσικών αντικειμένων και φαινομένων όπου πραγματοποιούνται τέτοιες δομές. Για παράδειγμα, η ιδέα της κλασματικής δομής απλοποιεί την ανάλυση της στροβιλοειδούς κίνησης ενός υγρού ή αερίου¹¹. Ειδικότερα, η συνάρτηση συσχέτισης για την ενέργεια που μετατρέπεται σε δίνες έχει μορφή παρόμοια της (5),

$$\langle \rho(r') \rho(r'+r) \rangle = \rho^2 (l_0/r)^{d-D} \quad (6)$$

όπου ρ είναι η μέση ενέργεια ανά μονάδα μάζας του υγρού ή του αερίου που επεξεργάζεται στη μονάδα του χρόνου, και $l_d \ll r \ll l_0$, όπου l_d είναι ένα τυπικό μήκος απορρόφησης της ενέργειας και l_0 είναι ένα τυπικό μήκος mixing. Στον παραπάνω τύπο, το d είναι η διάσταση του χώρου. Η ανάλυση δείχνει πως η κλασματική διάσταση που αντιστοιχεί σε στροβιλισμό στον τριδιάστατο χώρο ($d=3$) είναι $D=2.5$ έως 2.75 . Η ιδέα της κλασματικής διάστασης είναι χρήσιμη όχι μόνο για την ανάλυση της μεταφοράς ενέργειας από μία κλίμακα σε μία άλλη, αλλά και γιατί μας επιτρέπει να κατασκευάσουμε μια απλή φυσική εικόνα του στροβιλισμού που θα περιέχει την κατανομή στο χώρο της διακύμανσης των ταχυτήτων και πιέσεων.

Διαπότιση

Η άλλη περιοχή φυσικών προβλημάτων με την έννοια της κλασματικής διάστασης αναφέρεται στις διαδικασίες διαπότισης. Τα προβλήματα συσσωματώματων διαπότισης περιέχουν συγκεκριμένα ερωτήματα για τις διαδικασίες μεταφοράς στα κλασματικά συστήματα. ,να συσσωμάτωμα διαπότισης διαφέρει στις αρχές από ένα κλασματικό συσσωμάτωμα. Πράγματι, ένα κλασματικό συσσωμάτωμα δημιουργείται από μεμονωμένα στερεά σωματίδια που έχουν καθωρισμένους νόμους κίνησης και προσκόλλησης. Αυτοί οι νόμοι ορίζουν τις κλασματικές και άλλες ιδιότητες του κλασματικού συσσωματώματος. ,να συσσωμάτωμα διαπότισης, σύμφωνα με τη φύση του, δημιουργείται με άλλο τρόπο κι έτσι έχει άλλες ιδιότητες.

*Συσσωματώματα
διαπότισης*

Για παράδειγμα, θα χρησιμοποιήσουμε μια από τις απλούστερες μεθόδους για να κατασκευάσουμε ένα συσσωμάτωμα διαπότισης. Ας πάρουμε ένα κυβικό δικτύωμα στο οποίο κάθε ζευγάρι γειτονικών κόμβων συνδέεται μ' ένα δεσμό με πιθανότητα p , ενώ

η πιθανότητα απουσίας ενός τέτοιου δεσμού είναι $1-p$. Το τυπικό μέγεθος των συνδεδεμένων τμημάτων αυξάνεται με την αύξηση του p και για κάποια τιμή $p=p_c$ το συνδεδεμένο τμήμα γίνεται άπειρο. Τότε έχουμε ένα άπειρο συσσωμάτωμα με κλασματικές ιδιότητες. Ας υποθέσουμε ότι μετάβαση από το ένα άκρο του συσσωματώματος στο άλλο γίνεται μόνο μέσω των συνδέσμων. Το μέρος του συσσωματώματος που συνδέεται με το υπόλοιπο συσσωμάτωμα με ένα μόνο σύνδεσμο δε συμμετέχει στη μεταφορά. Απομακρύνοντας τέτοια κομμάτια του συσσωματώματος καταλήγουμε σ' ένα νέο συσσωμάτωμα που λέγεται "ραχοκοκκαλιά" και το οποίο αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα (με την ευρεία έννοια του όρου) και την ελαστικότητα του συσσωματώματος. Ας κόψουμε απ' αυτά τα συσσωματώματα το μέρος που περιέχεται στο εσωτερικό σφαίρας ακτίνας R και κέντρο έναν από τους κόμβους αυτούς. Η εξάρτηση του μέσου αριθμού κόμβων N στο εσωτερικό της σφαίρας ακτίνας R έχει τη μορφή $N \sim R^D$ και η κλασματική διάσταση του συνολικού συσσωματώματος της ραχοκοκκαλιάς είναι ίση, αντίστοιχα, με 1.895 και 1.6 για τη διδιάστατη περίπτωση.

*Διαφορές με τα
συσσωματώματα
διαπότισης*

Προσέξτε την κύρια διαφορά μεταξύ ενός κλασματικού συσσωματώματος κι ενός συσσωματώματος διαπότισης, να άπειρο συσσωμάτωμα διαπότισης είναι δυνατό μόνο όταν η πυκνότητά του υπερβαίνει κάποια κρίσιμη τιμή p_c . Επειδή η πυκνότητα ενός κλασματικού συσσωματώματος μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας, ένα άπειρο κλασματικό συσσωμάτωμα είναι δυνατό για οποιαδήποτε πυκνότητα. Αντιθέτως, υπάρχουν μερικά κλασματικά συστήματα που μπορούν να θεωρηθούν σα σχετιζόμενα με τα κλασματικά συσσωματώματα, αν και η διαφορά μεταξύ τους μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά κλασματικών συσσωματωμάτων και συσσωματωμάτων διαπότισης. Μια τέτοια σχέση καθορίζεται από αναλογίες στις διαδικασίες μορφοποίησης τέτοιων συσσωματωμάτων, που μπορεί να περιγραφεί στο πλαίσιο παρόμοιων μοντέλων.

Fractals στη φύση

Όπως είναι ξεκάθαρο, στη φύση υπάρχουν μερικά αντικείμενα με κλασματική δομή και μερικά φυσικά φαινόμενα που μπορούν να αναλυθούν εποικοδομητικώς με βάση την ιδέα της κλασματικής διάστασης. Τότε είναι χρήσιμο να έχουμε κάποια πληροφορία για τα κλασματικά συσσωματώματα από την ανάλυση για τα κλασματικά συστήματα. Απ' την άλλη μεριά, δεδομένα από διάφορα κλασματικά συστήματα μας επιτρέπουν να εξάγουμε με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τη φυσική εικόνα των ιδιοτήτων των κλασματικών συσσωματωμάτων.

Τεχνικές μοντελοποίησης *fractal*

Τα κλασματικά συσσωματώματα είναι συστήματα που παίρνουν τη μορφή τους σαν αποτέλεσμα της πήξης - προσκόλλησης στερεών σωματιδίων. Επειδή όμως αυτή η διαδικασία μπορεί να προχωρήσει κάτω από διαφορετικές συνθήκες, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Αυτές οι συνθήκες αποτελούν τη βάση κάποιων μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την εξομοίωση σε υπολογιστές της ανάπτυξης των κλασματικών συσσωματωμάτων και για την έρευνα των ιδιοτήτων τους. Μελέτες σε κλασματικά συσσωματώματα που έγιναν τα τελευταία χρόνια με τις μεθόδους της εξομοίωσης φυσικών μοντέλων σε υπολογιστές είναι η βάση για τις ιδέες που παραθέτουμε εδώ για αυτά τα αντικείμενα. Οι μελέτες αυτές έδειξαν επίσης τις δυνατότητες της έρευνας με χρήση της εξομοίωσης φυσικών μοντέλων σε υπολογιστή. Απ' τη μια μεριά, μεταβάλλοντας τις μεμονωμένες παραμέτρους, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτά τα μοντέλα για να πάρουμε μια πολύ καλή προσέγγιση για το σχηματισμό κλασματικών δομών. Απ' την άλλη μεριά, μας δίνουν ένα έτοιμο αντικείμενο, με όλες τις ιδιότητές του, που μας επιτρέπει να κάνουμε μια λεπτομερή ανάλυση του αντικειμένου και, μέσω συγκρίσεων, ν' αναγνωρίσουμε ποιές απ' τις ιδιότητες είναι γενικές. Οι εξομοιώσεις στον υπολογιστή της ανάπτυξης των κλασματικών συσσωματωμάτων είναι λοιπόν η πηγή των ιδεών μας πάνω σ' αυτά τα αντικείμενα. Ακολουθεί η παρουσίαση των γνώσεών μας πάνω στα κλασματικά συσσωματώματα που έχει αποκτηθεί απ' την ανάλυση των αποτελεσμάτων που παρήχθησαν από εξομοιώσεις σε υπολογιστή.

Εξομοίωση *fractal*

Παράλληλα με τα μοντέλα, που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της δημιουργίας και ανάπτυξης των κλασματικών συστημάτων, υπάρχουν τρία κύρια μοντέλα για τη δημιουργία των κλασματικών συσσωματωμάτων. Το πρώτο απ' αυτά, *DLA* (Diffusion-Limited Aggregation model), προτάθηκε από τους Witten και Sander¹² το 1981 και έπαιξε τον κύριο ρόλο στη μοντελοποίηση των κλασματικών συσσωματωμάτων γιατί, το μοντέλο αυτό δίνει έναν απλό τρόπο για τη δημιουργία των κλασματικών συσσωματωμάτων. Η κατασκευή αυτού του μοντέλου τράβηξε την προσοχή στις διαδικασίες του σχηματισμού και ανάπτυξης των κλασματικών συσσωματωμάτων και έδωσε το έναυσμα για την πολύπλευρη μοντελοποίηση αυτών των διαδικασιών.

Μοντέλο *DLA*

Ας θεωρήσουμε το μοντέλο των Witten-Sander (*DLA model*) στη διδιάστατη περίπτωση, την απλούστερη μορφή αυτού του προβλήματος. Θα μοιράσουμε ένα περιορισμένο διδιάστατο χώρο

σ' ένα σύνολο από τετράγωνα κυψέλες. Μετά εισάγουμε ένα σωματίδιο στον χώρο αυτό και συνεχίζουμε να προσθέτουμε ένα σωματίδιο κάθε λίγο. Κάθε νέο σωματίδιο κινείται σε μια γειτονική θέση με τυχαίο τρόπο, με επιλογή της διαδρομής του με τη μέθοδο Monte Carlo. Όταν ένα σωματίδιο φτάσει τα όρια του χώρου του ανακλάται. Η κίνηση του σωματιδίου συνεχίζεται μέχρις ότου να βρεθεί στη γειτονιά ενός σωματιδίου του συσσωματώματος. Τότε ακινητεί στη συγκεκριμένη κυψέλη και ένα νέο σωματίδιο εισέρχεται στο χώρο. Με αυτή τη μέθοδο τελικά δημιουργείται και αναπτύσσεται ένα κλασματικό συσσωμάτωμα. Το μοντέλο αυτό δίνει έναν τρόπο κατασκευής συσσωματώματος. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε διάφορες παραλλαγές του μοντέλου αυτού για τη δημιουργία κλασματικών συσσωματώματων. Για παράδειγμα, μπορούμε να παραλείψουμε την υποδιαίρεση του χώρου σε κυψέλες και να θεωρήσουμε κάθε σωματίδιο με τη μορφή δίσκου στο διδιάστατο χώρο ή σφαίρας στον τριδιάστατο χώρο και να καθορίσουμε την τροχιά της κίνησής του με τη μορφή μιας κατάλληλης τεθλασμένης γραμμής. Η σύγκρουση του σωματιδίου μ' ένα απ' τα σωματίδια του συσσωματώματος συνεπάγεται τη συγκόλλησή τους. Το σωματίδιο παραμένει τότε σταθερό σ' αυτή τη θέση του συσσωματώματος και ένα νέο σωματίδιο αφήνεται να εισέλθει στο χώρο. Το μοντέλο αυτό λέγεται μη-δικτυωτό αντίθετα από το μοντέλο των Witten-Sander που είναι γνωστό σαν δικτυωτό μοντέλο. Οι υπολογισμοί δείχνουν πως, στις περιπτώσεις που έχουν εξετασθεί, τα αποτελέσματα που εξάγονται από τα δύο μοντέλα συμφωνούν όσο επιτρέπουν οι αβεβαιότητές τους. Το επόμενο βήμα είναι να εισάγουμε την πιθανότητα P με την οποία, όταν δύο σωματίδια συγκρούονται, αυτά ενώνονται. Αυτή η πιθανότητα στα προηγούμενα παραδείγματα θεωρήθηκε ίση με τη μονάδα.

Μοντέλο CCA

Το μοντέλο των Witten-Sander και οι διάφορες τροποποιήσεις του αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες φυσικές καταστάσεις για τη μορφοποίηση ενός κλασματικού συσσωματώματος: το συσσωμάτωμα δημιουργείται με την πρόσθεση σ' αυτό μεμονωμένων σωματιδίων. Είναι, παρ' όλα αυτά, δυνατό να φαντασθούμε μια διαφορετική φυσική κατάσταση κατά την οποία δημιουργείται ένα κλασματικό συσσωμάτωμα. Ένας πεπερασμένος αριθμός σωματιδίων εισάγεται εξαρχής στο χώρο και τα σωματίδια ενώνονται αμέσως μόλις συγκρούονται μεταξύ τους. Αυτή η κατάσταση θα προκαλέσει την εμφάνιση στην αρχή πολλών μικρών συσσωματωμάτων και στη συνέχεια τη διαδοχική συγκόλλησή τους. Με την πάροδο του χρόνου ο αριθμός των συσσωματωμάτων θα μειώνεται και ο όγκος τους θ' αυξάνεται

μέχρις ότου το σύστημα καταλήξει σε ένα μόνο συσσωμάτωμα. Τα κλασματικά συσσωματώματα που παράγονται μ' αυτή τη μέθοδο είναι πιο αραιά σε σχέση με αυτά του μοντέλου Witten-Sander λόγω του ότι, σ' αυτή τη μέθοδο, είναι πιο δύσκολο να καταλαμβάνεται ο κενός χώρος από σωματίδια. Αυτός ο τρόπος δημιουργίας κλασματικών συσσωματωμάτων λέγεται μοντέλο *CI-CI* (Clustering of Clusters model) ή *CCA* (Cluster-Cluster Aggregation model).

Μοντέλο *RLCA*

Στα μοντέλα που θεωρήσαμε παραπάνω, η επαφή των σωματιδίων οδηγεί στη συγκόλλησή τους με μεταβλητή πιθανότητα αλλά μάλλον μεγάλη. Στην αντίθετη περίπτωση που έχουμε μικρή πιθανότητα συγκόλλησης, τα μικρά συσσωματώματα μπορούν να εισχωρήσουν πιο βαθιά το ένα στο άλλο και να καταλήξουμε έτσι σε πιο συμπαγή συσσωματώματα. γνα τέτοιο μοντέλο λέγεται *RLCA* (Reaction-Limited Cluster Aggregation model).

Για τα δύο πρώτα μοντέλα, υποθέσαμε ότι τα συσσωρευόμενα σωματίδια ή συσσωματώματα δείχνουν κίνηση Brown στο χώρο, δηλαδή, η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων των clusters είναι μικρή σε σύγκριση με τα μεγέθη των συσσωματωμάτων στα οποία γίνεται η συγκόλληση. Στην αντίθετη περίπτωση μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα σωματίδια ή τα συσσωματώματα κινούνται πάνω σε γραμμικές τροχιές. Σ' αυτή την περίπτωση προκύπτουν πιο συμπαγή συσσωματώματα. Το μοντέλο συσσωμάτωσης για την περίπτωση αυτή έχει πιο μακρά ιστορία και λέγεται μοντέλο βαλλιστικής εναπόθεσης ή μοντέλο Eden.

Υβριδικά μοντέλα

Τα παραπάνω μοντέλα αντανakλούν τα κύρια χαρακτηριστικά της διαδικασίας ανάπτυξης κλασματικών συσσωματωμάτων. Περιγράφουν περιορισμένες φυσικές καταστάσεις και μπορούν να γενικευθούν στο πλαίσιο ενός μοντέλου. γνα τέτοιο μοντέλο, που θα συνδυάζει τα μοντέλα *CCA* και *RLCA*, παρουσιάζεται αναλυτικά στην αναφορά¹³. Αυτό το μοντέλο της αναστρεφόμενης ανάπτυξης συσσωματωμάτων κατασκευάστηκε με τη μετατροπή του μοντέλου *CCA* εισάγοντας μια πεπερασμένη διασωματιδιακή ενέργεια έλξης *E*, καθώς και άλλες παραμέτρους. Μεταβάλλοντας τις διάφορες παραμέτρους του μοντέλου μπορούμε να πάμε απ' το μοντέλο *CCA* στο *RLCA*. Μια μορφή αυτού του μοντέλου έχει χρησιμοποιηθεί σ' αυτή τη διπλωματική για την εξομοίωση σε υπολογιστή της εναπόθεσης μορίων SnO_2 πάνω σε μια επιφάνεια.

Πειραματικές μελέτες *fractal*

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι κύριες φυσικές ιδιότητες των και πληροφορίες για τα κλασματικά συσσωματώματα εξήχθησαν από μαθηματικά μοντέλα και εξομοιώσεις σε υπολογιστή. Αν και ο

αριθμός των πειραματικών μελετών των κλασματικών συσσωματωμάτων είναι περιορισμένος προς το παρόν, η εμπειρία μας δείχνει ότι η κατανόηση της φύσης των κλασματικών συσσωματωμάτων βοηθά στο να βρούμε νέες περιοχές στις οποίες αυτές οι οντότητες μπορεί να είναι χρήσιμες. Επίσης, πειραματικές μελέτες μας επιτρέπουν να εκτιμήσουμε την αλήθεια των κλασματικών συσσωματωμάτων. Η ιστορία των ερευνών γύρω απ' τα κλασματικά συσσωματώματα αρχίζει από μια εργασία των Forrest και Witten. Αναλύοντας τις φωτογραφίες των συσσωματωμάτων σωματιδίων μετάλλων στον αέρα, που καταγράφηκαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ανακάλυψαν την κλασματική δομή αυτών των συστημάτων. Η συνήθης φωτογραφία συσσωματώματος κάλυπτε μια περιοχή λίγων μm^2 και περιελάμβανε μέρος ενός συσσωματώματος με μεγάλο αριθμό σωματιδίων. Πλέγμα χρησιμοποιήθηκε για να διαιρέσει τη φωτογραφία σε κυψέλες και ανάλογα με το βαθμό κατάληψης αυτών των μεμονωμένων κυψελών, θεωρούνταν σα γεμάτες ή άδειες. Τα δεδομένα που εξήχθησαν από τη φωτογραφία αποθηκεύθηκαν σε αριθμητική μορφή σ' έναν υπολογιστή και αναλύθηκαν. Η κλασματική διάσταση των συσσωματωμάτων καθορίστηκε απ' την εξάρτηση απ' την απόσταση της συνάρτησης συσχέτισης, ή από τον αριθμό των κατειλημμένων κυψελών σα συνάρτηση της περιοχής ορισμένου χωρίου της φωτογραφίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 1.

Πειραματικές τιμές για την διάσταση στρωμάτων διαφόρων υλικών.

Υλικό	Fe	Fe	Zn	Zn	SiO ₂
D _a	1.69±0.02	1.68±0.01	1.67±0.02	1.68±0.02	1.55±0.0
D _β	1.52±0.04	1.56±0.02	1.50±0.04	1.60±0.04	1.55±0.0

Πίνακας 1.

Η κλασματική διάσταση των συσσωματωμάτων είναι υπολογίζοντας το μέσο όρο των παραπάνω αποτελεσμάτων 1.60 ± 0.07 . Η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτή τη μελέτη έθεσε τη βάση για το μοντέλο των Witten-Sander, που έφερε την έρευνα για τα κλασματικά συσσωματώματα σ' ένα νέο επίπεδο πολυπλοκότητας.

Επιφανειακά fractal

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τα κλασματικά συσσωματώματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, που σχηματίζονται και υπάρχουν σ' έναν όγκο, παρουσιάζουν τα επιφανειακά κλασματικά συσσωματώματα ή διδιάστατα κλασματικά συσσωματώματα που είναι και η βάση του θέματος της παρούσας εργασίας. Ας θεωρήσουμε πρώτα πειραματικές μεθόδους για την παραγωγή και

έρευνα τέτοιων συσσωματώματων. Ένα παράδειγμα επιφανειακού κλασματικού συσσωματώματος είναι αυτό που σχηματίζεται από εναπόθεση $NbGe_2$ πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το υπόστρωμα θερμαίνεται στους $840\text{ }^\circ\text{C}$ με μείγμα ατμών ηλίου και γερμανίου πάνω απ' αυτό, με συνολική πίεση αερίου μικρότερη από 0.1 Torr . Με υψηλής συχνότητας spraying νιοβίου στο μίγμα των αερίων παρατηρήθηκε αντίδραση νιοβίου και γερμανίου που προκάλεσε τον σχηματισμό aerosol σε μορφή χημικής ένωσης αυτών των δύο στοιχείων. Καθώς επικάθονται στο υπόστρωμα, αυτά τα aerosol παράγουν ένα στρώμα με τη μορφή κλασματικού συσσωματώματος. Το πάχος του στρώματος ήταν $0.2\text{-}0.5\text{ }\mu\text{m}$, το μέγεθος των grains ήταν $0.1\text{ }\mu\text{m}$ και το μέγεθος των grains που σχηματίζονταν στην περιφέρεια των συσσωματωμάτων ήταν περίπου $1\text{ }\mu\text{m}$. Ανάλυση των παρατηρούμενων κλασματικών συσσωματωμάτων έδειξε κλασματική διάσταση $D=1.88\pm 0.06$. Ήταν οι πιο παχιές άκρες των συσσωματωμάτων εξαιρέθηκαν, η κλασματική διάσταση έπεσε σε $D=1.74\pm 0.08$, που συμφωνεί με το μοντέλο των Witten-Sander λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα των μετρήσεων των πειραμάτων. Υπολογισμοί έδειξαν ότι ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων αυτών μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο των Witten-Sander αν υιοθετηθεί ένα σχήμα δύο σταδίων. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, η πιθανότητα σύνδεσης ενός σωματιδίου σ' ένα συσσωμάτωμα με την επαφή είναι ίση με τη μονάδα, και αυτό οδηγεί σε συσσωμάτωμα με κλασματική διάσταση περίπου 1.7 . νας ίσος περίπου αριθμός μεμονωμένων σωματιδίων παίρνει μέρος στο δεύτερο στάδιο. Η πιθανότητα σύνδεσης στο συσσωμάτωμα υποθέτουμε πως είναι τώρα 0.1 και αυτό οδηγεί σε πιο παχιές διακλαδώσεις και σε μεγαλύτερη κλασματική διάσταση. Η δομή του συσσωματώματος που εξάγεται μ' αυτό το μοντέλο συμφωνεί με τις παρατηρήσεις. Αυτό δείχνει ότι η διαδικασία σχηματισμού συσσωματώματος είναι αρκετά περίπλοκη.

*Επιφανειακά fractal
κατά την εναπόθεση*

Ένα άλλο παράδειγμα ενός παρατηρούμενου επιφανειακού κλασματικού συσσωματώματος αναφέρεται στις αναφορές [36-38]. Το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα λειτουργεί επίσης σαν ηλεκτρόδιο τοποθετούμενο σ' ένα ηλεκτρολύτη, και η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων προκαλεί εναπόθεση μετάλλου (ψευδαργύρου). Όσο η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια δεν υπερβαίνει μια συγκεκριμένη κρίσιμη τιμή, ο ψευδάργυρος εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα με τη μορφή κλασματικών συσσωματωμάτων με κλασματική διάσταση 1.66 ± 0.03 , πράγμα που έρχεται σε συμφωνία με το μοντέλο των Witten-Sander. Όταν η διαφορά δυναμικού

αυξάνεται πάνω απ' την κρίσιμη τιμή, το αποτέλεσμα είναι η αλλαγή στη φύση της εναπόθεσης των σωματιδίων μετάλλου πάνω στο υπόστρωμα και η αύξηση της κλασματικής διάστασης των συσσωματώματων που προκύπτουν. Τα παραπάνω συσσωματώματα σχηματίζονται στο χώρο και εναποτίθενται στην επιφάνεια. Για αυτόν το λόγο, κάποιος θα περίμενε ότι σ' αυτές τις περιπτώσεις σχηματίζονται τριδιάστατα κλασματικά συσσωματώματα στο χώρο και μετά αυτά επικάθονται στην επιφάνεια..

*Fractal τύπου
εξάπλωσης*

Ένα κλασματικό συσσωμάτωμα τύπου εξάπλωσης είναι ένα λεπτό στρώμα πάνω σ' ένα υπόστρωμα. Αν μειώσουμε την ποσότητα του υλικού σ' ένα στρώμα θα μετατραπεί σ' ένα συσσωμάτωμα διύλισης για μια συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Κατόπιν, το συσσωμάτωμα διύλισης διαιρείται σε ξεχωριστά συσσωματώματα. Τέτοια συσσωματώματα έχουν μελετηθεί πολύ καλά.

*Σχηματισμός
επιφανειακών fractal*

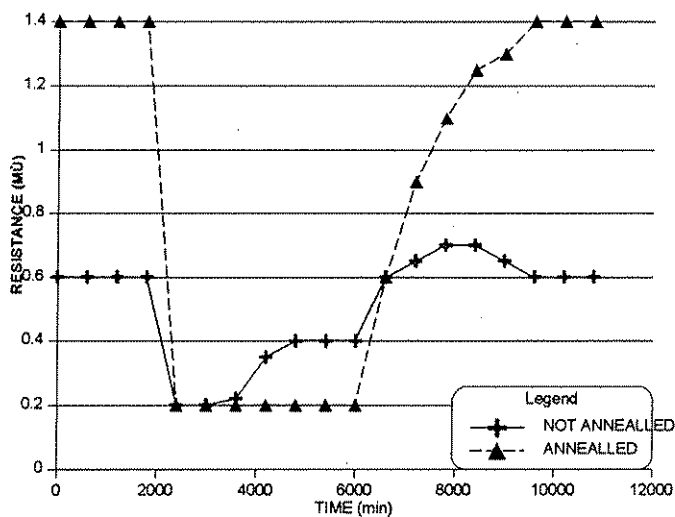
Τα επιφανειακά κλασματικά συσσωματώματα μπορούν να σχηματιστούν με δύο τρόπους. Κατά τον πρώτο τρόπο, το συσσωμάτωμα σχηματίζεται στο χώρο και μετά επικάθεται στην επιφάνεια. Κατά το δεύτερο τρόπο, τα σωματίδια επικάθονται στην επιφάνεια και μετά λόγω της κίνησής τους (διάχυση) σχηματίζουν το συσσωμάτωμα. Άλλες φυσικές εικόνες της διαδικασίας της ανάπτυξης των επιφανειακών κλασματικών συσσωματώματων είναι επίσης πιθανές αλλά αυτές περιγράφονται από μοντέλα παραπλήσια των παραπάνω μηχανισμών. Για παράδειγμα, στην αναφορά¹⁴, περιγράφεται ο σχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης σ' ένα στρώμα άμορφου GeS_2 . Ένα λεπτό στρώμα πάχους περίπου 70 nm εναποτέθηκε πάνω σε υπόστρωμα άνθρακα με εναπόθεση κενού πολυκρυσταλλικού GeS_2 . Κατά την εναπόθεση, το υπόστρωμα διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η μικροσκοπική δομή του στρώματος ήταν άμορφη. Η θέρμανση του στρώματος προκαλεί την κρυσταλλοποίησή του και διαχέεται με τη μορφή κύματος με ταχύτητα της τάξης 1 nm/s. Στο όριο του κύματος κρυσταλλοποίησης η κρυσταλλική φάση έχει κλασματική δομή με μέγεθος της τάξης των 10 μm . Το μέγεθος των μεμονωμένων στοιχείων αυτής της δομής είναι της τάξης των 2-5 μm . Η κλασματική διάσταση μιας τέτοιας δομής είναι περίπου 1.7. Σ' αυτή την περίπτωση η κλασματική δομή σχηματίζεται σαν αποτέλεσμα της εξάπλωσης του μετώπου της θερμότητας μέσω διακυμάνσεων. Αυτή η διαδικασία περιγράφεται απ' το μοντέλο DLA στο διδιάστατο χώρο. Οι κλασματικές διαστάσεις των δομών που σχηματίστηκαν μετρήθηκαν και αντιστοιχούν στο

μοντέλο αυτό.

*Εξομοίωση αισθητήρων
με επιφάνεια με
κλασματική διάσταση*

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα από έναν αισθητήρα διοξειδίου του κασσιτέρου αμέσως μετά την κατασκευή του και τα ίδια αποτελέσματα όταν ο αισθητήρας είχε υποστεί θερμική ανόπτυση. Το σύνολο των ενεργών θέσεων πάνω στις οποίες μπορεί να γίνει απορρόφηση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια fractal δομή. Η εξομοίωση αυτής της διαδικασίας μπορεί να επιτευχθεί πολύ εύκολα με τον ακόλουθο τρόπο: Επιτρέπουμε στα σωμάτια που αποτελούν την επιφάνεια να κινούνται με μια σχετική ελευθερία που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Αν ένα σωμάτιο βρίσκεται σε μία θέση, τότε η μετάβαση σε μία γειτονική έχει πιθανότητα που εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά των δύο θέσεων. Βέβαια, η πιθανότητα μετάβασης σε θέσεις με υψηλότερη ενέργεια δεν είναι μηδενική, αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, η θερμοκρασία εισάγεται στη μέθοδο σαν μία παράμετρος. Μικραίνοντας τη θερμοκρασία, ουσιαστικά παγώνει η επιφάνεια. Η τεχνική αυτή αντιστοιχεί πλήρως σε ένα στατιστικό σχήμα που ακολουθεί τη στατιστική Boltzmann και βρίσκει πολλές εφαρμογές στην υπολογιστική φυσική.

*Πειραματικά
αποτελέσματα για την
συμπεριφορά ενός
αισθητήρα πριν και μετά
από θερμική ανόπτυση.
Εδώ φαίνεται καθαρά
ότι οι λόγοι που
προκαλούν την
υποβίβαση και υπέρβαση
της αντίστασης παύουν
μετά την θερμική
επεξεργασία του
αισθητήρα.*



Σχήμα 13

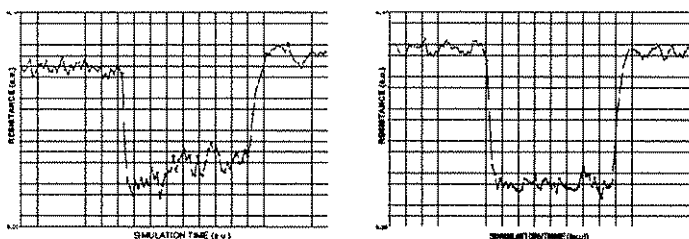
Αποτελέσματα
εξομοίωσης μιας
επιφάνειας πριν και μετά
τη θερμική ανόπτυση.



Σχήμα 14

Στο σχήμα 14 επίσης φαίνεται η επιφάνεια πριν και μετά τη θερμική ανόπτυση που κατασκευάστηκε με τον παραπάνω αλγόριθμο. Στο σχήμα 15 επίσης φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εξομοίωσης με τη μέθοδο του κεφαλαίου 3 στις δύο αυτές επιφάνειες. Είναι φανερή η πλήρης αντιστοιχία αυτών των αποτελεσμάτων με τα μετρούμενα. Η διάσταση της επιφάνειας πριν την ανόπτυση ήταν γύρω στο 1.76 ενώ μετά περίπου 1.84.

Πειραματικά
αποτελέσματα από την
εξομοίωση των δύο
επιφανειών του
σχήματος 14.



Σχήμα 15

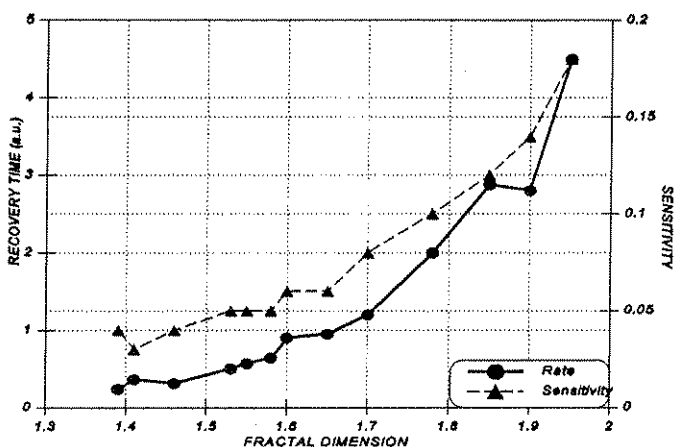
Η σύνδεση της διάστασης της επιφάνειας με την απόκριση του αισθητήρα μπορεί να γίνει με βάση το εξής επιχειρήμα: Οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του αισθητήρα δεν εξαρτώνται μόνο από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ατόμων στην επιφάνεια αλλά και από τον αριθμό γειτόνων της κάθε θέσης της επιφάνειας. Αυτό γίνεται γιατί ένα άτομο μπορεί να αντιδράσει μόνο με ένα γειτονικό του. Έτσι, αυξάνοντας τη διάσταση της

επιφάνειας ουσιαστικά αυξάνουμε τους ενεργούς γείτονες κάθε θέσης.

Εξάρτηση της απόκρισης από τη διάσταση της επιφάνειας

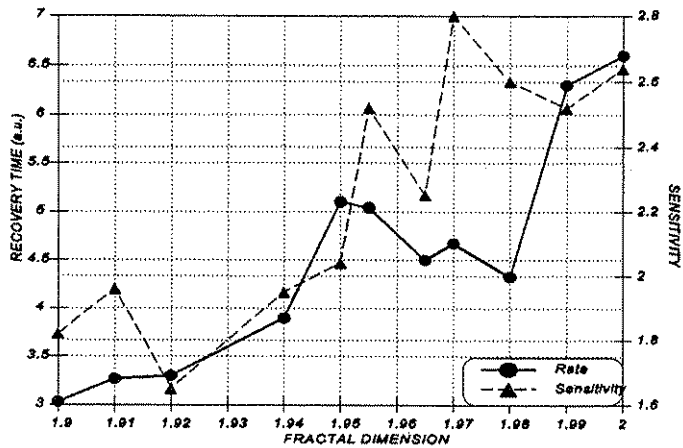
Η σύνδεση λοιπόν της διάστασης της επιφάνειας με την απόκριση του αισθητήρα κρίθηκε ότι έπρεπε να ελεγχθεί σε βάθος¹⁵. Στα δύο παρακάτω σχήματα φαίνονται τα αποτελέσματα της εξομοίωσης σαν συνάρτηση της διάστασης της επιφάνειας και δίνονται πληροφορίες τόσο για την ευαισθησία όσο και για το χρόνο επαναφοράς της αντίστασης του αισθητήρα. Έτσι μπορεί κανείς να ερμηνεύσει τους μεγάλους χρόνους επαναφοράς που παρατηρούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και κάποιες αστάθειες των αισθητήρων. Το τελευταίο μπορεί να προκύψει από τα αποτελέσματα του σχήματος 17 όπου φαίνεται η μεγάλη μεταβολή στην ευαισθησία που προκαλεί μια μικρή αλλαγή στη διάσταση της επιφάνειας του αισθητήρα. Μια τέτοια αλλαγή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ως εξής: Όπως έχουμε αναφέρει, η απορρόφηση των ατόμων του οξυγόνου συνοδεύεται με μεταφορά φορτίου από τον κρύσταλλο προς το άτομο του οξυγόνου. Έτσι, αν ο κρύσταλλος τοπικά δεν έχει κενές θέσεις πλεγματοειδούς οξυγόνου, η απορρόφηση είναι πολύ δύσκολο να γίνει λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σε ηλεκτρόνια. Το σύνολο τώρα των ενεργών θέσεων αποτελεί μια fractal δομή. Κατά τη διάρκεια όμως που εξελίσσεται το φαινόμενο, η διάχυση των απορροφημένων οξυγόνων στο εσωτερικό του κρυστάλλου, είναι προφανές ότι αλλάζει αυτή τη δομή και ίσως και τη διάστασή της.

Πειραματικά αποτελέσματα εξομοίωσης που δείχνουν την εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς της αντίστασης και της ευαισθησίας σαν συνάρτηση της κλασματικής διάστασης της επιφάνειας.



Σχήμα 16

Πειραματικά αποτελέσματα εξομοίωσης που δείχνουν της εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς και της ευαισθησίας στην περιοχή διαστάσεων από 1.9 ως 2. Εδώ φαίνεται πως μια μικρή μεταβολή στην διάσταση της επιφάνειας μπορεί να προκαλέσει σημαντική αλλαγή στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα.



Σχήμα 17

4.4 Μελλοντικοί στόχοι

Η μελέτη των μεταβατικών χαρακτηριστικών των αισθητήρων μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, το μοντέλο της επίπεδης επιφάνειας χρειάζεται να αντικατασταθεί από ένα πιο γενικό μοντέλο επιφάνειας της οποίας οι ενεργές θέσεις μεταβάλλονται δυναμικά κατά τη διάρκεια της απορρόφησης. Η υπόθεση της κλασματικής επιφάνειας αποτελεί βέβαια μια πρώτη προσέγγιση σε αυτή τη θεώρηση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 P.D.Skafidas, D.S.Vlachos and J.N.Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994), 724-728.
- 2 P.D.Skafidas, D.S.Vlachos and J.N.Avaritsiotis, *to be published in*

Sensors and Actuators.

- 3 Vlachos, D.S., Skafidas, P.D., and Avaritsiotis, J.N., Appl. Phys. Lett., 63, 13, 1993, pp.L1760-L1761.
- 4 Willett, M.J., in Moseley, J.O., Norris, W., and Williams, D.E., (eds), Techniques and Mechanisms in Gas Sensing, IOP Publishing Ltd 1991, Ch. 3, pp.61-107.
- 5 Kohl, D., Sensors and Actuators, 18, 1989, pp.71-113.
- 6 Lantto, V., and Romppainen, P., Surf. Sci., 192, 1987, pp.243-264.
- 7 Munnix, S., Schmeits, M., J. Vac. Sci. Technol., A5, 1987, pp.910-913.
- 8 Tamaki, J., Nagaishi, M., Teraoka, Y., Miura, N., Yamazoe, N., Moriya, K., and Nakamura, Y., Surf. Sci., 221, 1989, pp.183-196.
- 9 B.B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature, (Freeman, San Francisco, 1982).
- 10 H.J. Herman, Phys. Rep. 136 (1986), 155.
- 11 B.B. Mandelbrot, J. Fluid Mech. 62 (1974) 331.
- 12 T.A. Witten and L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 1400.
- 13 W.Y. Whih, I.A. Aksay and R. Kikuchi, Phys. Rev. Lett. 54 (1984) 2053.
- 14 G. Radnoczi, T. Vicsek, L.M. Sander and D. Grier, Phys. Rev. A 35 (1987) 4012.
- 15 D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, Sensors and Actuators B25 (1-3) (1995), 495-498.

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

Κεφάλαιο 5

Κατασκευαστικές τεχνικές

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μερικές επιλεγμένες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αισθητήρων αερίων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Αυτές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τον έλεγχο της στοιχειομετρίας του αισθητήρα, την εναπόθεση προσμίξεων που δρουν σαν καταλύτες και την εναπόθεση φίλτρων που μπορούν επιλεκτικά να επιτρέψουν την διέλευση μορίων προς την επιφάνεια του αισθητήρα.

5.1 Η επίδραση του λόγου M:O στα χαρακτηριστικά αίσθησης

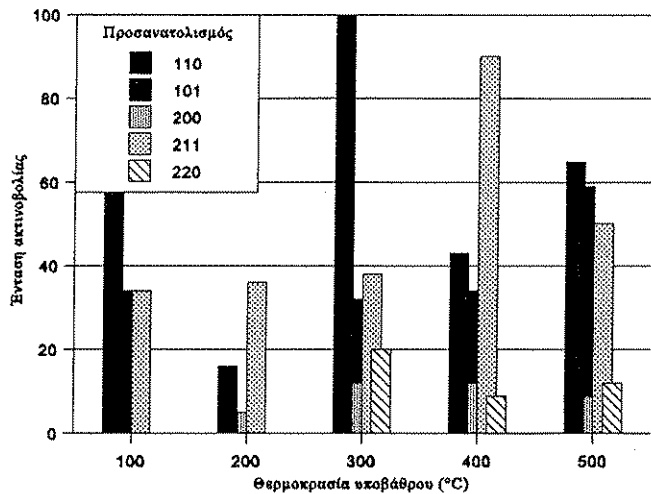
Εισαγωγή Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μεγαλύτερο πρόβλημα που συναντά κανείς όταν χρησιμοποιεί αισθητήρες αερίων βασισμένους σε οξειδία μετάλλων, είναι η φτωχή επιλεκτικότητα αυτών των υλικών. Η χρήση δυναμικών μεθόδων, όπως νευρωνικών δικτύων, για την επίλυση αυτού του προβλήματος έχει να κάνει με τη χρήση αισθητήρων, που ενώ δεν είναι επιλεκτικοί, παρουσιάζουν διαφορετικούς συντελεστές συσχέτισης σε κάποια αέρια. Οι μικρές αυτές διαφορές στους αισθητήρες προέρχονται από την επίδραση κάποιων παραγόντων κατά τη κατασκευή τους, οι οποίοι στην προκειμένη περίπτωση δεν ενδιαφέρουν τον σχεδιαστή του συστήματος αίσθησης. Αντίθετα, στην περίπτωση που κανείς θέλει να χρησιμοποιήσει παραμετρικές μεθόδους για την επίλυση του προβλήματος της επιλεκτικότητας, πρέπει με σαφή τρόπο να οριστούν κάποιες παράμετροι που θα περιγράφουν τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας μερικές μεταβλητές που περιγράφουν την καμπύλη απόκρισης του αισθητήρα σε διάφορα αέρια σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, μπορεί κανείς μετά να μεταφράσει τα διάφορα μέγιστα αυτής της καμπύλης. Προς αυτή την κατεύθυνση, θα παρουσιάσουμε εδώ μια μέθοδο κατασκευής αισθητήρων βασισμένους στο οξείδιο του κασσιτέρου με θρυματισμό, η οποία δίνει αισθητήρες με διαφορετικούς συντελεστές συσχέτισης στην αιθανόλη και το μονοξείδιο του άνθρακα. Η μέθοδος είναι γενική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή άλλων υλικών. Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ο έλεγχος της ροής του οξυγόνου κατά την διάρκεια εναπόθεσης του αισθητήρα, πράγμα το οποίο οδηγεί στην παραγωγή κρυστάλλων με διαφορετική αναλογία Sn:O. Με τη βοήθεια ενός απλού μοντέλου, οι διαφορές στα χαρακτηριστικά αυτών των αισθητήρων μπορούν να παραμετροποιηθούν και δίνουν έτσι την ευκαιρία διάκρισης μεταξύ των δύο αυτών αερίων.

Κατασκευαστικά βήματα

Η εναπόθεση του οξειδίου του κασσιτέρου έγινε με τη μέθοδο που αναφέρεται στο κεφάλαιο 10 σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον από μείγμα αργού και οξυγόνου. Μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία εναπόθεσης είναι δυνατόν να ελέγξουμε την δομή του κρυστάλλου. Έχει αναφερθεί¹ ότι σε μια θερμοκρασία εναπόθεσης γύρω στους 460 °C έχουμε μικρή πυκνότητα (43% απλού κρυστάλλου) με ένα μεσαίο μέγεθος κρυσταλλιτών (περίπου 11nm). Αυτή η δομή είναι κατάλληλη για υψηλές ευαισθησίες. Προτιμήσαμε όμως μια θερμοκρασία εναπόθεσης κοντά στους 300 °C όπου εξασφαλίζεται σταθερός προσανατολισμός του

κρυστάλλου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1, ο προσανατολισμός [110] κυριαρχεί και αυτό έγινε όχι μόνο για λόγους ικανότητας αναπαραγωγής των αισθητήρων αλλά και λόγω των βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε αυτή τη θερμοκρασία εναπόθεσης.

Η μορφολογία και η κρυσταλλικότητα των εναποτιθεμένων αισθητήρων μελετήθηκε με XRD και SEM. Ο προσανατολισμός [110] είναι αυτός που κυριαρχεί στην επιφάνεια του αισθητήρα.



Σχήμα 1

Τέλος, οι αισθητήρες κατασκευάστηκαν με μεταβλητή ροή οξυγόνου από 24 ως 45 περίπου ml/min. Το πάχος των αισθητήρων ήταν περίπου 2000nm.

*Επίδραση του λόγου
M:O*

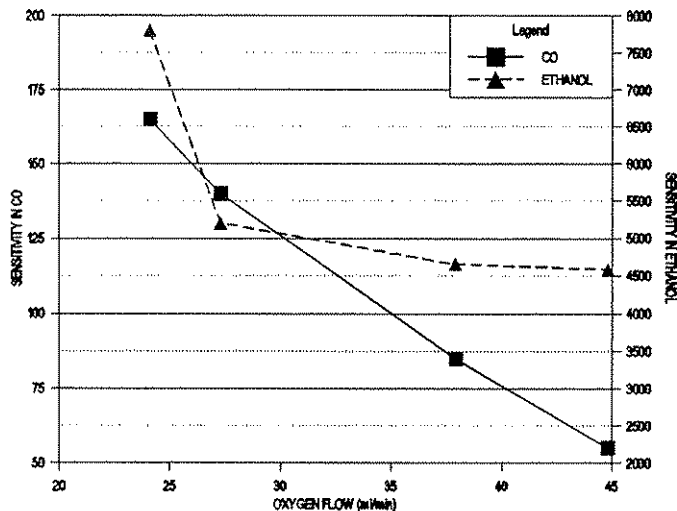
Είναι γνωστό πως το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται κυρίως σε ήδη απορροφημένα άτομα οξυγόνου^{2,3}. Έτσι, η ευαισθησία στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι ανάλογη του αριθμού των απορροφημένων οξυγόνων. Επιπλέον, η πυκνότητα αυτών των απορροφημένων οξυγόνων είναι ανάλογη των κενών θέσεων κρυσταλλικού οξυγόνου² και με τη σειρά τους αυτές οι κενές θέσεις είναι αντιστρόφως ανάλογες της ροής οξυγόνου κατά τη διάρκεια εναπόθεσης του αισθητήρα. Προκύπτει λοιπόν πως μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση της ευαισθησίας του αισθητήρα σε μονοξείδιο του άνθρακα θα παρατηρηθεί σαν συνάρτηση της ροής οξυγόνου. Αντίθετα, στην περίπτωση της αιθανόλης τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα. Αρχικά η αιθανόλη απορροφάται ασθενά πάνω σε άτομα κασιτέρου, μέσω του ατόμου του οξυγόνου που βρίσκεται στο μόριό της. Έτσι αρχικά η απορρόφηση είναι

ανάλογη των κενών θέσεων οξυγόνου. Στη συνέχεια, ένα ή δύο άτομα υδρογόνου από την αιθανόλη μπορούν να αντιδράσουν με απορροφημένα άτομα οξυγόνου, επιστρέφοντας ένα ή δύο ηλεκτρόνια στον κρύσταλλο αντίστοιχα. Έτσι, η ευαισθησία είναι ανάλογη του γινομένου:

$$\theta_v \theta_o^x \tag{1}$$

όπου x είναι ένας αριθμός μεταξύ του 1 και του 2 και εξαρτάται από τον λόγο της ποσότητας της αιθανόλης που διασπάται δίνοντας ένα άτομο υδρογόνου προς την ποσότητα που διασπάται δίνοντας δύο άτομα υδρογόνου. Αφού η πυκνότητα των απορροφημένων ατόμων οξυγόνου είναι ανάλογη των κενών θέσεων κρυσταλλικού οξυγόνου, προκύπτει ότι η ευαισθησία στην αιθανόλη θα είναι αντιστρόφως ανάλογη της $(1+x)$ δύναμης της ροής οξυγόνου κατά την διάρκεια της εναπόθεσης του αισθητήρα. Στο σχήμα 2 φαίνεται η ευαισθησία σε αιθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της ροής οξυγόνου.

Οι αισθητήρες που κατασκευάζονται με διαφορετική ροή οξυγόνου παρουσιάζουν διαφορετική ευαισθησία στο μονοξείδιο του άνθρακα και στην αιθανόλη. Αυτό συμβαίνει γιατί η ευαισθησία στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι αντιστρόφως ανάλογη της πρώτης δύναμης της ροής ενώ στην αιθανόλη αντιστρόφως ανάλογη της $(1+x)$ δύναμης όπου $x > 1$.



Σχήμα 2

Παραμετρική μέθοδος διάκρισης μεταξύ αιθανόλης και μονοξειδίου του

Με βάση την προηγούμενη ανάλυση, μπορούμε να επιλέξουμε τρεις αισθητήρες με διαφορετικό λόγο Sn:O. Εστω f_i η ροή οξυγόνου κατά την διάρκεια κατασκευής του αισθητήρα i . Τότε,

άνθρακα η ευαισθησία S_2 του αισθητήρα 2 μπορεί να περιγραφεί σαν συνάρτηση των άλλων δύο αισθητήρων με βάση την εξίσωση:

$$S_2 = S_3 + (S_1 - S_3) \left(1 - \frac{f_2 - f_1}{f_3 - f_1} \right)^y \quad (2)$$

Συγκεντρώνοντας τώρα τα αποτελέσματα από τους τρεις αισθητήρες και παρεμβάλλοντας την παραπάνω καμπύλη υπολογίζουμε για το y :

Η τιμή του y δείχνει ουσιαστικά την εξάρτηση της απορρόφησης του αερίου από την συγκέντρωση των κενών κρυσταλλικών οξυγόνων

$$y = \frac{\log \frac{S_2 - S_3}{S_1 - S_3}}{\log \frac{f_3 - f_2}{f_3 - f_1}} \quad (3)$$

Η τιμή του y τώρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διακρίνουμε τα δύο αέρια, αφού στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα θα είναι κοντά στο 1 ενώ στην περίπτωση της αιθανόλης θα είναι μεγαλύτερη του 2. Οσον αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάσαμε στο σχήμα 2, για το μονοξείδιο του άνθρακα η τιμή προκύπτει 0.9 και για την αιθανόλη περίπου 2.4.

Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να πούμε πως η παραπάνω μέθοδος ουσιαστικά προτείνει ένα καθαρά φυσικό διαχωρισμό του μηχανισμού με τον οποίο αλληλεπιδρά η αιθανόλη και το μονοξείδιο του άνθρακα με την επιφάνεια του αισθητήρα. Εκτός της απλότητάς της, η μέθοδος αυτή φιλοδοξεί να είναι ανεξάρτητη της γήρανσης των αισθητήρων αφού οι φυσικοί μηχανισμοί παραμένουν αναλλοίωτοι⁴.

5.2 Εναπόθεση προσμίξεων

Η ανάγκη για προσμίξεις

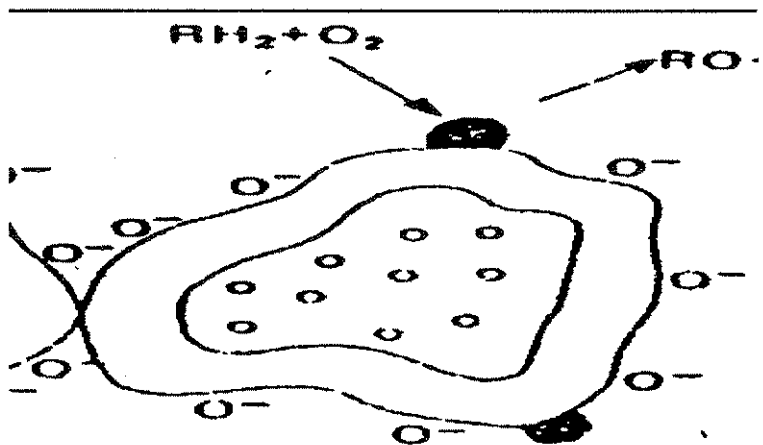
Για την κατασκευή ενός αισθητήρα προσανατολισμένου για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, όπως για παράδειγμα για οικιακά συστήματα συναγερμών για διαρροές υγραερίου, είναι αναγκαίο να εξασφαλιστεί η μείωση των παρενεργειών από άλλα αέρια που είναι αδιάφορα στη συγκεκριμένη εφαρμογή. Τέτοια αέρια μπορεί να είναι οι υδρατμοί ή κάποιες ακίνδυνες αλκοόλες τα οποία όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 έχουν σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Επειδή όμως η ευαισθησία είναι

στενά συνδεδεμένη με αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας του αισθητήρα, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η συμπεριφορά των υλικών αυτών μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη κατάλληλων καταλυτών στην επιφάνειά τους. Οι καταλύτες αυτοί θα έχουν σαν σκοπό να ενισχύσουν την απόκριση του αισθητήρα στα αέρια του ενδιαφέροντος, αυξάνοντας έτσι το σηματοθορυβικό λόγο, αφού οι επιδράσεις των άλλων αερίων μπορούν να θεωρηθούν σαν θόρυβος.

Μηχανισμός δράσης των καταλυτών στην επιφάνεια του αισθητήρα

Οι καταλύτες υποτίθεται (και το επιτυγχάνουν) ότι αυξάνουν την ταχύτητα κάποιων αντιδράσεων και έτσι την επιλεκτικότητα των αισθητήρων. Υπάρχει όμως ένα πρόβλημα σχετικά με αυτόν τον ισχυρισμό. Σχηματικά αυτό φαίνεται στο σχήμα 3:

Η καύση του αερίου στην επιφάνεια του καταλύτη δεν εξασφαλίζει ότι θα μεταβάλλει το φράγμα δυναμικού στο σημείο επαφής των δύο κρυσταλλιτών ώστε να επηρεάσει την αγωγιμότητα.



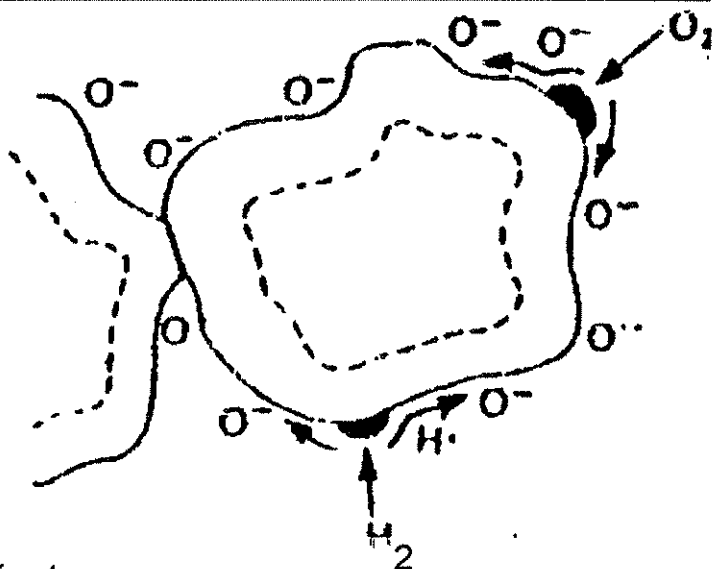
Σχήμα 3

Αν έχουμε καταλύτες διασκορπισμένους στην επιφάνεια του ημιαγωγίου αισθητήρα, τότε η παρουσία τους θα επιταχύνει την οξείδωση κάποιου επιλεγμένου αερίου. Αλλά δεν γίνεται αμέσως αντιληπτό, πως αυτή η οξείδωση θα επηρεάσει το φράγμα δυναμικού μεταξύ των δύο κρυσταλλιτών του αισθητήρα και έτσι την αγωγιμότητα. Αντίθετα μάλιστα, θα περίμενε κανείς η παρουσία του καταλύτη να εξουδετερώσει την ευαισθησία του αισθητήρα στο συγκεκριμένο αέριο, αφού θα έκαιγε σχεδόν όλα τα απορροφημένα μόρια. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, υπάρχουν δύο μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί η παρουσία του καταλύτη να επηρεάσει την αγωγιμότητα του αισθητήρα. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι η διάχυση (spill over) και η μεταβολή του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού.

Spill over

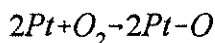
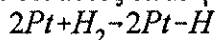
Η διάχυση είναι ένας καλά τεκμηριωμένος μηχανισμός που συναντάται στην ετερογενή κατάλυση. Η διαδικασία της διάχυσης φαίνεται στο σχήμα 4, όπου τα απορροφημένα άτομα στην επιφάνεια του καταλύτη κινούνται προς τον ημιαγωγό όπου μπορούν εκεί να συμμετάσχουν στις γνωστές αντιδράσεις. Αφού η απορρόφηση και διάσπαση των μορίων επιταχύνονται στην επιφάνεια του καταλύτη, το ίδιο θα συμβεί και στους μηχανισμούς αίσθησης του ημιαγωγού.

Η διάχυση των ατόμων υδρογόνου και οξυγόνου που απορροφούνται και διασπώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, επιταχύνει τους μηχανισμούς αίσθησης του ημιαγωγού.



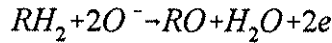
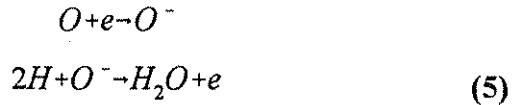
Σχήμα 4

Η διάχυση τόσο του υδρογόνου όσο και του οξυγόνου έχει βρεθεί ότι πραγματοποιείται πάνω σε καταλύτες όπως το παλλάδιο και η πλατίνα⁵. Ας δούμε όμως πως μπορεί να περιγραφεί ο παραπάνω μηχανισμός με τη βοήθεια χημικών εξισώσεων. Αρχικά το υδρογόνο ή το οξυγόνο απορροφούνται και διασπώνται στον καταλύτη (έστω ότι αυτός είναι η πλατίνα):



(4)

Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι ανεξάρτητες του ημιαγωγού στον οποίο επικάθεται ο καταλύτης. Στη συνέχεια, η διάχυση προς τον ημιαγωγό συνοδεύεται με μεταφορά φορτίου:

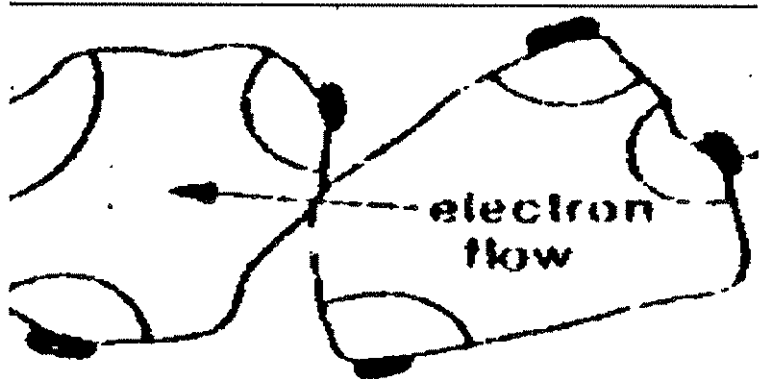


Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως η παρουσία του καταλύτη θα γίνει πιο αποτελεσματική όσο πιο κοντά βρίσκεται αυτός στα σύνορα των κρυσταλλινών.

Μεταβολή του επιπέδου
Fermi

Ο άλλος μηχανισμός με τον οποίο οι καταλύτες μεταβάλλουν την αγωγιμότητα του ημιαγωγού είναι η μεταβολή του επιπέδου Fermi του αισθητήρα. Στην πραγματικότητα αυτό σημαίνει ότι η απορρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη δεσμεύει ηλεκτρόνια και ο καταλύτης με τη σειρά του για να καλύψει το κενό που δημιουργείται παίρνει ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό. Έτσι δημιουργείται ένα στρώμα αραίωσης του ημιαγωγού που αν αμελήσουμε την χημικοαπορρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού συγκρινόμενη με αυτή στην επιφάνεια του καταλύτη, το βάθος της ελέγχεται πλήρως από τον καταλύτη. Στο σχήμα 5 φαίνεται η δημιουργία αυτού του στρώματος αραίωσης. Παρατηρούμε εδώ πως η φτωχή κάλυψη του ημιαγωγού από τον καταλύτη έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει μικρή πιθανότητα να βρεθεί καταλύτης κοντά στην επαφή δύο κρυσταλλινών και έτσι να μην επηρεάζει η παρουσία του την αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το απορροφημένο αέριο, έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα στρώμα αραίωσης στον ημιαγωγό που μπορεί να παίξει καθοριστικό ρόλο στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού αν ο καταλύτης βρεθεί κοντά στο σημείο επαφής δύο γειτονικών κρυσταλλινών.

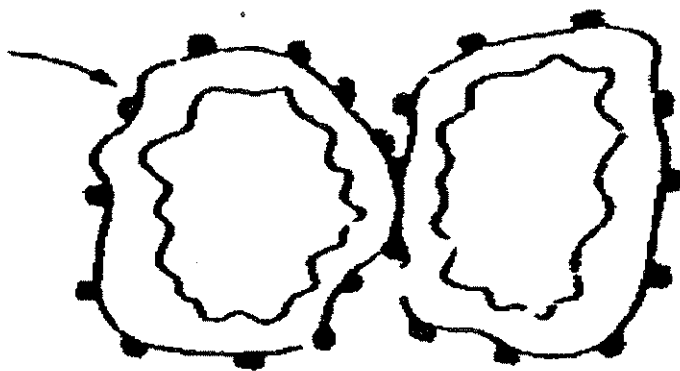


Σχήμα 5

Στο σχήμα 6 φαίνεται μια πιο επιθυμητή κατάσταση για την παρουσία του καταλύτη. Εδώ η κάλυψη είναι μεγαλύτερη και ομοιόμορφη με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα στρώμα

αραιώσης σε όλη την έκταση της επιφάνειας του ημιαγωγού, άρα και κοντά στην επαφή δύο γειτονικών κρυσταλλιτών. Επομένως η αγωγιμότητα του ημιαγωγού ελέγχεται από την χημικοαπορρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη. Εκείνο το σημείο που πρέπει να παρατηρήσει κανείς εδώ είναι το γεγονός ότι αν η κάλυψη σε καταλύτη υπερβεί κάποιο όριο, τότε η αγωγιμότητα αρχίζει να ελέγχεται από το ρεύμα σήραγγος μεταξύ των τμημάτων του καταλύτη, κατάσταση η οποία δεν είναι καθόλου επιθυμητή για τους αισθητήρες αερίων.

Η δράση του καταλύτη είναι πιο αποτελεσματική όταν υπάρχει αρκετή και ομοιόμορφη κάλυψη του ημιαγωγού, τέτοια όμως που να μην επιτρέπει την ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ των τμημάτων του καταλύτη.



Σχήμα 6

Ας δούμε όμως τώρα πως επιτυγχάνεται αυτό που λέμε έλεγχος του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού. Όταν το σύστημα καταλύτης-ημιαγωγός βρίσκεται στην ισορροπία, το επίπεδο Fermi του καταλύτη είναι το ίδιο με αυτό του ημιαγωγού. Όταν ο καταλύτης έχει απορροφήσει μεγάλο αριθμό από αποδέκτες ηλεκτρονίων (όπως οξυγόνο), το επίπεδο Fermi (δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων) χαμηλώνει και παρασύρει μαζί του και αυτό του ημιαγωγού. Έτσι δημιουργείται το στρώμα αραιώσης στον ημιαγωγό, αφού η απόσταση της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού από το κενό διατηρείται σταθερή. Στο σχήμα 7 φαίνονται οι διαδοχικές φάσεις αυτού του μηχανισμού. Μια παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε εδώ είναι ότι ισοδύναμα θα μπορούσε να θεωρήσει κανείς αντί της μεταβολής του επιπέδου Fermi, την αλλαγή στο έργο εξόδου του καταλύτη.

Ηλεκτρονική αλληλεπίδραση καταλύτη και ημιαγωγού

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε ένα διαφορετικό τρόπο με τον οποίο είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσει ο καταλύτης με τον ημιαγωγό, έτσι ώστε να τροποποιηθεί η ευαισθησία του ημιαγωγού σε κάποια αέρια⁶. Το μοντέλλο αυτό βασίζεται στο στρώμα αραιώσης που δημιουργείται λόγω της επαφής του

μετάλλου (καταλύτης) με τον ημιαγωγό. Ας δούμε όμως αναλυτικά τι συνεπάγεται αυτή η επαφή. Στην περίπτωση πορώδους ή λεπτού αισυητήρα, η αγωγιμότητα όπως έχουμε αναφέρει εξαρτάται αποκλειστικά από το φράγμα δυναμικού που υψώνεται στα σημεία επαφής των γειτονικών κρυσταλλινών. Το φράγμα αυτό προκαλείται από την αραιώση των ηλεκτρονίων και εξαρτάται όχι μόνο από την συγκέντρωση των επιφανειακών αποδεκτών (για παράδειγμα απορροφημένα άτομα οξυγόνου) αλλά και από το μέγεθος του κρυσταλλίτη. Πράγματι, αν θεωρήσουμε ότι οι κρυσταλλίτες μπορούν να αναπαρασταθούν από μια σφαίρα ακτίνας r , τότε ο αριθμός των φορέων μέσα σε αυτήν είναι ανάλογος του r^3 . Από την άλλη, αν θεωρήσουμε σταθερή επιφανειακή πυκνότητα αποδεκτών, τότε οι αποδέκτες είναι ανάλογοι του r^2 . Μεταβάλλοντας λοιπόν την ακτίνα του σφαιρικού κρυσταλλίτη, προκύπτει ότι η αραιώση θα είναι εντονότερη στην περίπτωση των μικρότερων κρυσταλλινών. Το φράγμα δυναμικού που δημιουργείται από την επαφή του ημιαγωγού με τον καταλύτη, χαρακτηρίζεται πλήρως από ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού, το έργο εξόδου του μετάλλου και την πυκνότητα και κατανομή των επιφανειακών καταστάσεων του ημιαγωγού. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα κυλινδρικό κρυσταλλίτη με καλυπτόμενη την επιφάνειά του από μέταλλο σε ένα γωνιακό παράθυρο θ σε όλο το μήκος του άξονά του, μπορούμε να γράψουμε για την αραιωμένη περιοχή:

Η επιφάνεια W της περιοχής αραιώσης βρίσκεται από το εμβαδόν της περιοχής

$$S = 2 \int_0^{\frac{\theta}{2} + \frac{W}{a}} d\varphi \int_{a-W}^a x dx \quad (6)$$

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στον κρυσταλλίτη θα είναι:

$$n = n_0 (\pi a^2 - S) \quad (7)$$

όπου n_0 είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Θεωρώντας τώρα ένα κρυσταλλίτη με ισοδύναμη ακτίνα a' και με την ίδια συγκέντρωση ηλεκτρονίων θα έχουμε:

$$a' = \sqrt{\frac{\pi a^2 - S}{\pi}} \quad (8)$$

και υπολογίζοντας την περιοχή αραιώσης S από την (6) θα έχουμε:

$$a' = a \sqrt{1 - \frac{(\frac{\theta}{a} + 2W)(W - \frac{W^2}{2a})}{\pi}} \quad (9)$$

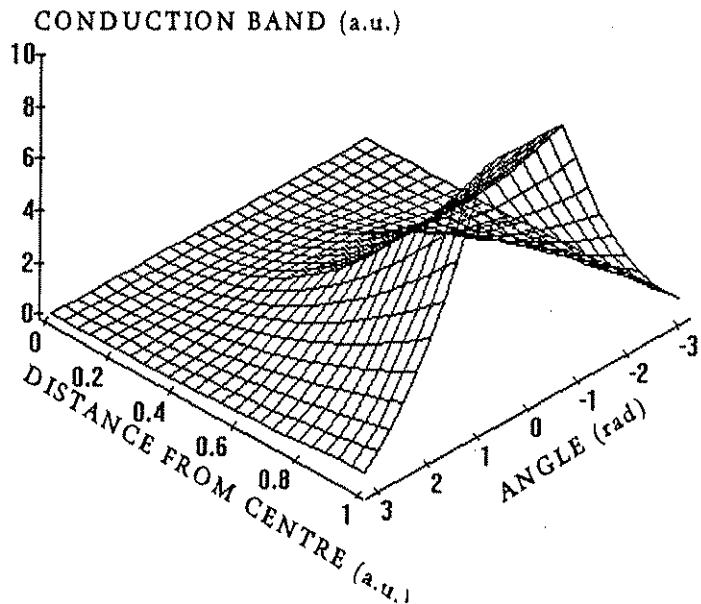
Το στρώμα αραίωσης τώρα μπορεί να δοθεί με μιας πρώτης τάξης προσέγγιση από τη σχέση:

Το φ_o εδώ δηλώνει την παρουσία επιφανειακών καταστάσεων

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{q\eta_o} (\varphi_m - X - (E_c - E_f) + \varphi_o)} \quad (10)$$

όπου φ_m είναι το έργο εξόδου του μετάλλου, X η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού και $E_c - E_f$ η διαφορά μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού. Στο σχήμα 7 φαίνεται η ζώνη αγωγιμότητας κάτω από τις προαναφερόμενες προσεγγίσεις.

Εδώ βλέπουμε τη ζώνη αγωγιμότητας του κυλινδρικού κρυσταλλίτη όταν ο καταλύτης καταλαμβάνει επιφάνεια σε όλο το μήκος του κυλίνδρου σε ένα γωνιακό παράθυρο ανοίγματος $\pi/2$.

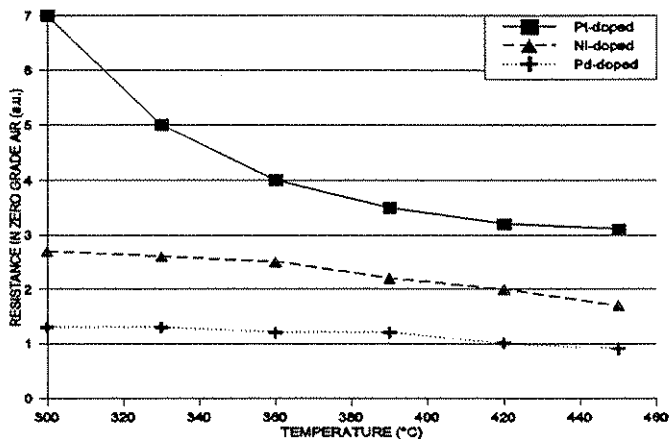


Σχήμα 7

Ισοδύναμα τώρα μπορούμε να υποθέσουμε ότι το ενεργό μέγεθος του κρυσταλλίτη μικραίνει με την παρουσία του καταλύτη. Επίσης, όσο μεγαλύτερο είναι το έργο εξόδου του καταλύτη, τόσο μικρότερο θα είναι το ενεργό μέγεθος και έτσι η αντίσταση θα

είναι μεγαλύτερη καθώς και η ευαισθησία στο αέριο, σύμφωνα με τη θεωρία που αναπτύχθηκε στο 3ο κεφάλαιο. Στο σχήμα 8 μπορεί κανείς να δει την αντίσταση στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε 3 καταλύτες, Pt, Ni και Pd με έργα εξόδου αντίστοιχα 5.75, 5.25 και 5.15 eV.

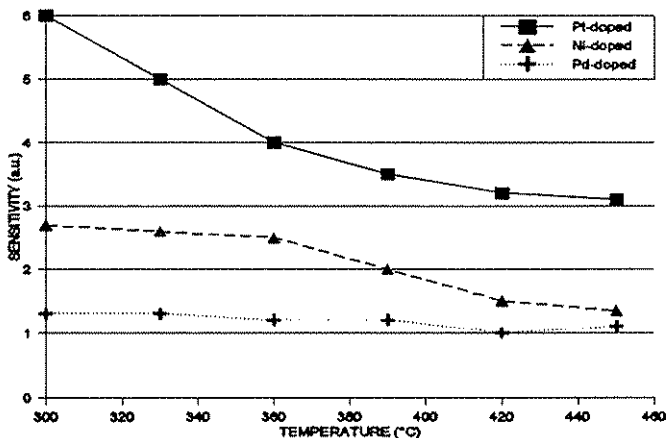
Η αύξηση του έργου εξόδου του καταλύτη έχει σαν αποτέλεσμα η περιοχή αραίωσης στον ημιαγωγό να είναι μεγαλύτερη και έτσι η αντίσταση να αυξάνεται.



Σχήμα 8

Στο σχήμα 9 φαίνεται η εξάρτηση της ευαισθησίας από την θερμοκρασία για τους τρεις καταλύτες που αναφέραμε.

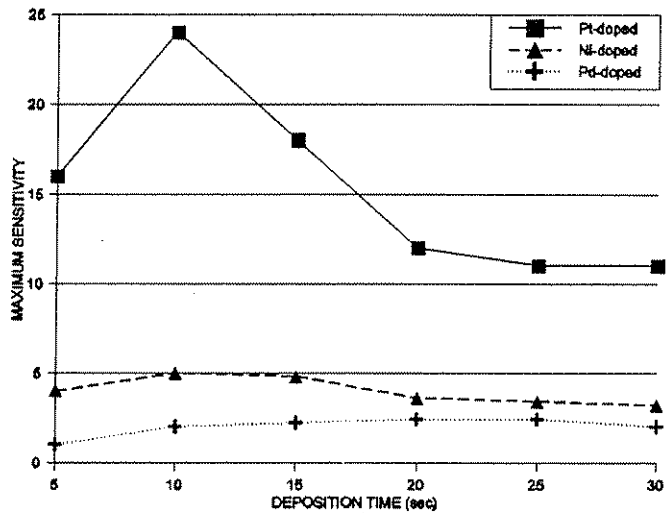
Αφού το ενεργό μέγεθος των κρυσταλλιτών μειώνεται με την αύξηση του έργου εξόδου του καταλύτη, η ευαισθησία του αισθητήρα θα αυξάνεται.



Σχήμα 9

Τα παραπάνω σχήματα επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό που αναπτύξαμε για την επίδραση του έργου εξόδου του καταλύτη στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Επιπλέον, αυξάνοντας την ποσότητα του καταλύτη που εναποθέτουμε στην επιφάνεια του ημιαγωγού, αναμένουμε το φαινόμενο να γίνει ακόμα πιο ισχυρό. Αυτό βέβαια θα συνεχιστεί μέχρι το σημείο που η αγωγιμότητα του αισθητήρα παύει να ελέγχεται από το φράγμα δυναμικού στις επαφές των γειτονικών κρυσταλλιτών και καθορίζεται από το ρεύμα μεταξύ των τμημάτων του καταλύτη. Στο σχήμα 10 φαίνεται η ευαισθησία των αισθητήρων σαν συνάρτηση του χρόνου εναπόθεσης των καταλυτών, δηλαδή της ποσότητάς τους.

Ο χρόνος εναπόθεσης είναι ανάλογος με την ποσότητα του καταλύτη. Έτσι, εδώ βλέπουμε την εξάρτηση της επίδρασης της ποσότητας του καταλύτη στην ευαισθησία. Για μικρές καλύψεις το φαινόμενο ενισχύεται, στη συνέχεια όμως εξασθενεί γιατί την αγωγιμότητα ελέγχει πλέον το ρεύμα μεταξύ των τμημάτων του καταλύτη.



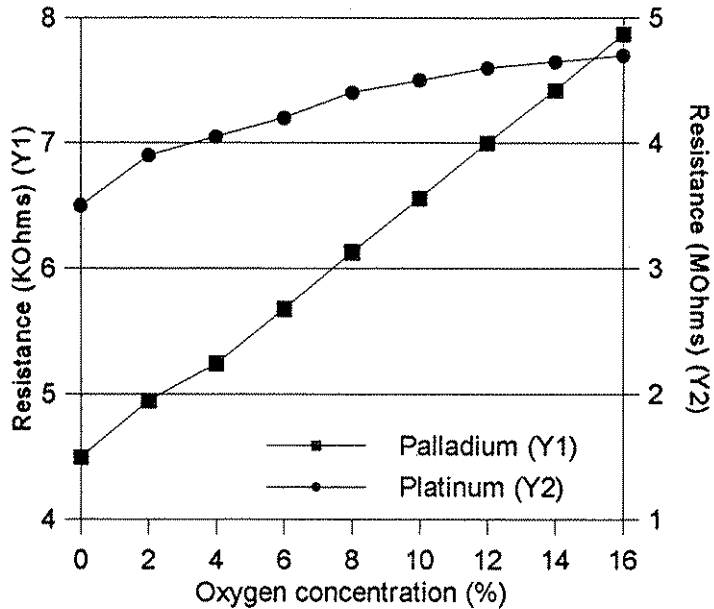
Σχήμα 10

Χαρακτηρισμός του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των καταλυτών με την επιφάνεια του ημιαγωγού

Στο σημείο αυτό μπορούμε να αναφέρουμε μια απλή μέθοδο με την οποία είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί ο μηχανισμός με τον οποίο ο καταλύτης αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του ημιαγωγού. Όπως αναφέραμε, έχουν διατυπωθεί δύο μηχανισμοί: η διάχυση των απορροφημένων μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη προς τον ημιαγωγό και ο έλεγχος του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού. Στο σχήμα 11 φαίνεται η αντίσταση δύο αισθητήρων από οξείδιο του ινδίου, εκ των οποίων ο ένας είναι νοθευμένος με παλλάδιο και ο άλλος με πλατίνα, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης σε οξυγόνο. Παρατηρούμε εδώ ότι ενώ η αντίσταση στην περίπτωση

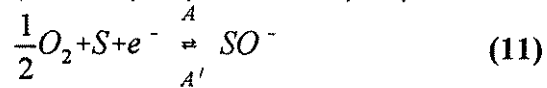
του αισθητήρα με παλλάδιο είναι σχεδόν ανάλογη της συγκέντρωσης του οξυγόνου, στην περίπτωση της πλατίνας δείχνει ότι έρχεται στον κόρο.

Η αντίσταση δύο αισθητήρων νοθευμένων με παλλάδιο και πλατίνα αντίστοιχα παρουσιάζει διαφορετική εξάρτηση από την συγκέντρωση του οξυγόνου λόγω του διαφορετικού μηχανισμού αλληλεπίδρασης των δύο αυτών καταλυτών με την επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 11

Στην περίπτωση του ελέγχου του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού από τον καταλύτη, μπορεί να θεωρηθεί ότι η απορρόφηση των μορίων γίνεται κυρίως στην επιφάνεια του καταλύτη. Ετσι, στην περίπτωση του οξυγόνου, ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω αντίδραση:



Η συγκέντρωση τώρα των απορροφημένων ατόμων του οξυγόνου θα είναι:

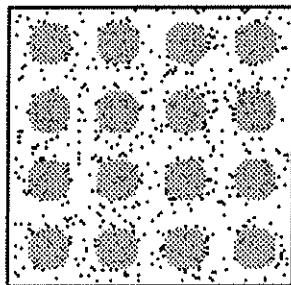
$$\theta_{O^-} = \frac{A}{A + A'} \quad (12)$$

όπου για μικρές τιμές του A που αντιστοιχεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, η εξάρτηση των απορροφημένων ατόμων θα είναι σχεδόν ανάλογη της συγκέντρωσης του αερίου. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 11 στην περίπτωση του αισθητήρα

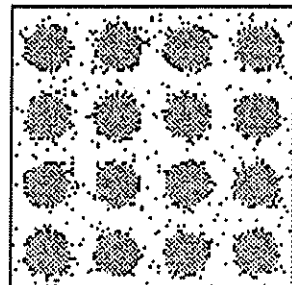
νοθευμένου με παλλάδιο όπου πιστεύεται ότι ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του ημιαγωγού είναι δια του ελέγχου του επιπέδου Fermi.

Στην περίπτωση τώρα της απορρόφησης και διάχυσης των ατόμων του αερίου από τον καταλύτη, ο μηχανισμός είναι πιο πολύπλοκος.

Δύο στιγμιότυπα της επιφάνειας του ημιαγωγού για χαμηλή (a) και υψηλή (b) πιθανότητα απορρόφησης. Οι γκρι κύκλοι παριστάνουν τον καταλύτη ενώ οι μαύρες κουκκίδες τα απορροφημένα άτομα. Τέλος, η λευκή περιοχή αντιστοιχεί στον ημιαγωγό.



(a)



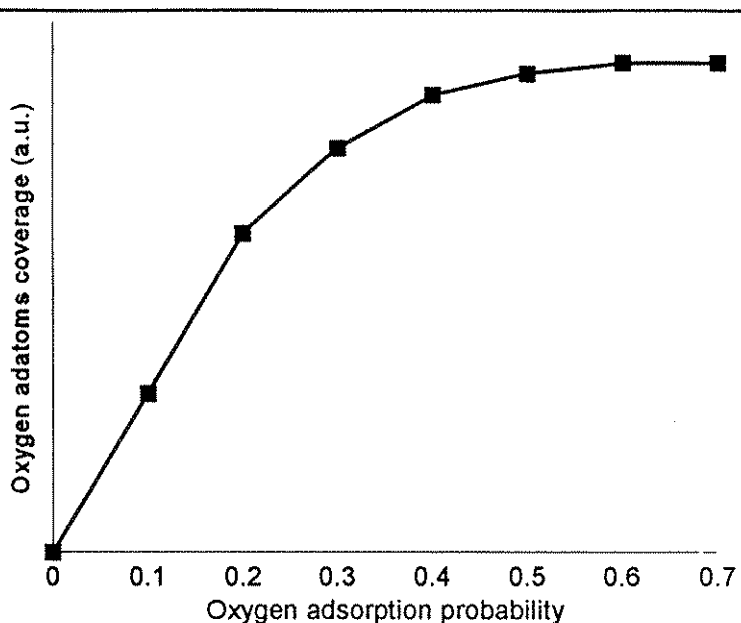
(b)

Σχήμα 12

Στο σχήμα 12 φαίνονται τα αποτελέσματα από εξωμοίωση Monte Carlo της απορρόφησης οξυγόνου από τον καταλύτη και διάχυσης των ατόμων προς τον ημιαγωγό. Για χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, τα άτομα μόλις απορροφηθούν, διαχέονται αμέσως προς τον ημιαγωγό όπου εκεί δρουν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων και έτσι μεταβάλλουν την αγωγιμότητα. Όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου αυξηθεί, τότε κοντά και γύρω από τις νησίδες του καταλύτη θα συσσωρευτούν απορροφημένα άτομα τα οποία θα εμποδίζουν την διάχυση και έτσι η ταχύτητα του φαινομένου θα αρχίζει να ελέγχεται από την ταχύτητα διάχυσης των απορροφημένων ατόμων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, που λόγω του ιοντικού χαρακτήρα του, θα είναι πολύ μικρή. Έτσι, για χαμηλές συγκεντρώσεις αναμένουμε μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση της αγωγιμότητας αφού όλος ο μηχανισμός εξαρτάται από τη απορρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Όταν όμως η συγκέντρωση αυξηθεί, αναμένουμε η αγωγιμότητα του ημιαγωγού να φτάσει στον κόρο γιατί τα ήδη απορροφημένα άτομα στην επιφάνεια του καταλύτη δεν θα μπορούν να διαχυθούν προς τον ημιαγωγό λόγω του τοίχους που θα υψώνεται στα σύνορα του καταλύτη και του ημιαγωγού από τα απορροφημένα άτομα. Στο σχήμα 13 φαίνονται τα αποτελέσματα της εξωμοίωσης για διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίου. Ο παραπάνω μηχανισμός φαίνεται για

πιθανότητες απορρόφησης πάνω από 0.4.

Για μικρές πιθανότητες απορρόφησης, ο μηχανισμός αίσθησης εξαρτάται από την ταχύτητα απορρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Για μεγάλες όμως τιμές, ο μηχανισμός ελέγχεται από την ταχύτητα διάχυσης στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 13

Είναι δυνατόν λοιπόν με μια απλή μέτρηση μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του οξυγόνου να διαπιστώσουμε πιος από τους δύο μηχανισμούς είναι ενεργός στην περίπτωση νοθευμένων αισθητήρων⁷.

5.3 Εναπόθεση φίλτρων

Η ανάγκη για εναπόθεση φίλτρων

Η επιλεκτικότητα των αισθητήρων αερίων είναι ένα πρόβλημα που απασχολεί τα τελευταία χρόνια ένα μεγάλο αριθμό ερευνητών. Οι φυσικές ιδιότητες των ημιαγωγικών οξειδίων μετάλλων και οι μηχανισμοί απορρόφησης αποτελούν την κύρια αιτία για την φτωχή επιλεκτικότητα αυτών των υλικών. Η χρησιμοποίηση καταλυτών, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο μπορεί να βελτιώσει σε ένα βαθμό τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων αλλά σε καμία περίπτωση δε λύνει το πρόβλημα. Μία διαφορετική καθαρά φυσική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι η επιλεκτική παρεμπόδιση κάποιων αερίων να φτάσουν στην επιφάνεια του

αισθητήρα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εναπόθεση ενός χημικά και ηλεκτρικά ανενεργού στρώματος στην επιφάνεια του αισθητήρα που θα δρα σαν φίλτρο διέλευσης. Επιπλέον, αν αυτά τα στρώματα εμπλουτισθούν με καταλύτες, είναι δυνατόν ένα σημαντικό ποσοστό κάποιων αερίων να καταναλωθούν στο φίλτρο πριν φτάσουν στην επιφάνεια του αισθητήρα και επιδράσουν στην μετρούμενη αγωγιμότητά του.

Η μελέτη της επίδρασης φίλτρων όπως οξειδίο του πυριτίου, οξειδίο του αλουμινίου και οξειδίο του βολφραμίου έχει δείξει αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα, ειδικά στην περίπτωση των οξειδίων του κασιτέρου και του ινδίου⁸. Το οξειδίο του πυριτίου κατασκευάστηκε από εξάχνωση μονοξειδίου του πυριτίου και στη συνέχεια με οξείδωση στους 500 °C. Το οξειδίο του βολφραμίου εναποτέθηκε με θερμική εξάχνωση σκόνης του ίδιου υλικού. Τέλος, το οξειδίο του αλουμινίου σχηματίστηκε με θερμική εναπόθεση αλουμινίου και στη συνέχεια οξείδωση στους 500 °C για 48 ώρες. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Η παρουσία των διαφόρων φίλτρων στην επιφάνεια του αισθητήρα έχει σαν αποτέλεσμα να διαφοροποιεί την ευαισθησία σε κάποια αέρια. Ο λόγος για αυτό είναι ο διαφορετικός συντελεστής διάχυσης που έχουν τα μόρια των αερίων μέσα στο φίλτρο. Έτσι, αναμένουμε μεγάλα μόρια ή μόρια με έντονη πολικότητα να δυσκολεύονται να φτάσουν στην επιφάνεια του αισθητήρα, αφού ο κρύσταλλος του φίλτρου σαν οξειδίο έχει και αυτός έντονη πολικότητα. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο στην περίπτωση που το φίλτρο έχει εμπλουτισθεί με κάποιο καταλύτη, έτσι ώστε ένα σημαντικό ποσοστό του αερίου καταναλώνεται πριν φτάσει στην επιφάνεια του

Tin oxide based sensors	CO 2000 ppm	CH ₄ 10000 ppm	Ethanol 26 ppm	Butane 20000 ppm	Propane 20000 ppm
SnO _x plain	148	200	11000	200	600
SnO _x +SiO _x	116	171	4400	264	400
SnO _x +Al ₂ O ₃ -40	100	100	2900	100	300
SnO _x +Al ₂ O ₃ -100	195	100	1220	131	200
SnO _x +WO ₃	100	88	1000	70	235
SnO _x +Al ₂ O ₃ -40+Pd	142	255	4980	747	939
SnO _x +Pt+Al ₂ O ₃ -40	135	282	2460	940	1790
SnO _x +Pt+Al ₂ O ₃ -40+Pd	176	96	1160	243	1460
Inidium oxide based sensors					
InO _x plain	80	112	3300	94	270
InO _x +SiO	70	117	2790	170	276
InO _x +Al ₂ O ₃ -40	69	97	2820	73	225
InO _x +Al ₂ O ₃ -100	79	92	2780	77	181
InO _x +WO ₃	93	75	1200	94	234
InO _x +Al ₂ O ₃ -40+Pd	214	196	5095	1448	1120

αισθητήρα.

$\text{InO}_x+\text{Pt}+\text{Al}_2\text{O}_3-40$	47	300	1325	1713	1404
$\text{InO}_x+\text{Pt}+\text{Al}_2\text{O}_3-40+\text{Pd}$	652	416	2720	7030	3090

5.4 Μελλοντικοί στόχοι

Εκτεταμένες έρευνες γίνονται και σήμερα για τον χαρακτηρισμό της επίδρασης των καταλυτών όταν εναποτίθενται στην επιφάνεια των αισθητήρων. Επίσης, η μελέτη διαφόρων στρωμάτων που μπορούν να δρουν σαν φίλτρα διέλευσης για κάποια αέρια μπορεί να λύσει πολλά από τα προβλήματα επιλεκτικότητας των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 B. Gautheron, M.Labeau, G. Delabouglise and U. Schmatz, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993), 646-648.
- 2 P.D. Skafidas, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B* 21, (1994) 109-121.
- 3 D. Kohl, *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 71-113.
- 4 D. S. Vlachos, C.A. Papadopoulos and J.N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 883-885.
- 5 S.R. Morrison, *Sensors and Actuators*, 12 (1987) 425-440.
- 6 D.S. Vlachos, C.A. Papadopoulos and J.N. Avaritsiotis, accepted for publication in *Journal of Applied Physics*.
- 7 D.S Vlachos, C.A. Papadopoulos and J.N. Avaritsiotis, *EUROSENSORS X*.
- 8 C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, accepted for publication in *Sensors and Actuators B*.

Κεφάλαιο 6

Αισθητήρες ημιαγώγιμων διατάξεων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται ημιαγώγιμες διατάξεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες αερίων. Εδώ ο μηχανισμός αίσθησης δεν βασίζεται μόνο στην αλλαγή της αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στην χρήση του θερμοηλεκτρικού φαινομένου και στην κατασκευή τρανζιστορ λεπτών στρωμάτων καθώς και σε τρανζιστορ που η λειτουργία τους βασίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο.

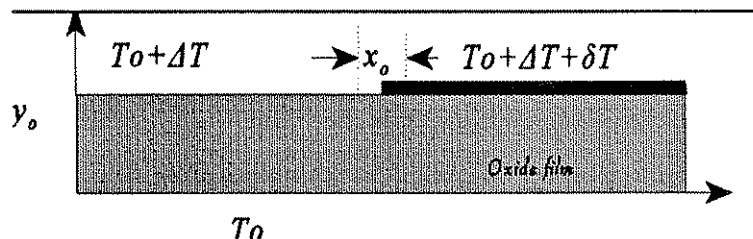
6.1 Αισθητήρες βασισμένοι στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο

Το θερμοηλεκτρικό
φαινόμενο ή φαινόμενο
Seebeck

Αν υποθέσουμε ότι κατά μήκος ενός ημιαγωγού ή μετάλλου υπάρχει μια θερμοκρασιακή βαθμίδα, τότε τα ηλεκτρόνια στην πλευρά που το υλικό είναι πιο θερμό θα έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια. Αυτό, σε συνδυασμό με την τυχαία κίνηση των ηλεκτρονίων, θα έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει ένα ρεύμα ηλεκτρονίων προς την πλευρά του πιο ψυχρού τμήματος. Επειδή το συνολικό ρεύμα στο υλικό θα πρέπει να είναι μηδέν, θα αναπτυχθεί ηλεκτρικό πεδίο που θα αντισταθμίσει την ροή ηλεκτρονίων. Το πεδίο θα έχει κατεύθυνση προς το ψυχρό τμήμα για να επαναφέρει τα ηλεκτρόνια. Έτσι, τελικά θα αναπτυχθεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο τμημάτων του υλικού. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ή φαινόμενο Seebeck.

Εφαρμογή στους
αισθητήρες αερίων

Στην περίπτωση τώρα των ημιαγωγικών οξειδίων μετάλλων, μπορούμε να επιβάλλουμε μια θερμοκρασιακή βαθμίδα στην επιφάνειά τους ως εξής: Αν ένα τμήμα του ημιαγωγού είναι νοθευμένο με κάποιον καταλύτη, τότε η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων στο σημείο αυτό θα είναι διαφορετική από ότι στην ελεύθερη επιφάνεια. Έτσι, αν λάβουμε υπ' όψιν ότι η διάσπαση και καύση των αερίων στην επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων ελευθερώνουν ενέργεια, θα δημιουργηθεί μια διαφορά θερμοκρασίας στα δύο τμήματα του ημιαγωγού. Στο σχήμα 1 φαίνεται η τομή ενός αισθητήρα όπου έχει νοθευτεί με καταλύτη μόνο στο ένα μισό της επιφάνειάς του. Έτσι θα υπάρχει μια διαφορά δT θερμοκρασίας στην επιφάνεια. Επειδή οι αισθητήρες κατά την λειτουργία τους θερμαίνονται, θα υπάρχει και μια δεύτερη θερμοκρασιακή βαθμίδα μεταξύ της επιφάνειας και του πυθμένα του υλικού.



Σχήμα 1

Μπορούμε τώρα για λόγους απλότητας να θεωρήσουμε ότι και κατά τους δύο άξονες υπάρχει γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας από τις συντεταγμένες. Μια τέτοια παραδοχή είναι

λογική γιατί έχουμε να κάνουμε με μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας που δεν μεταβάλλουν δραστικά την συγκέντρωση φορέων στον ημιαγωγό. Επίσης μπορούμε να θεωρήσουμε ότι όλο το τμήμα της επιφάνειας που είναι νοθευμένο έχει την ίδια θερμοκρασία και επομένως η βαθμίδα παρατηρείται κατά μήκος μιας πολύ μικρής απόστασης στην επιφάνεια. Στο σημείο αυτό μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση Boltzmann για να προσδιορίσουμε την διαφορά δυναμικού που θα αναπτυχθεί στα δύο τμήματα του ημιαγωγού.

Λύση της εξίσωσης Boltzmann

Η εξίσωση Boltzmann στην μόνιμη κατάσταση δίνει:

$$\vec{v}_k \nabla_{\vec{r}} f_k(\vec{r}, t) + \frac{e}{\hbar} (\vec{\mathcal{E}} + \vec{v}_k \times \vec{B}) \nabla_k f_k(\vec{r}, t) + \frac{f_k(\vec{r}, t) - f_o(E_k)}{\tau} = 0 \quad (1)$$

όπου:

- v η ταχύτητα των ηλεκτρονίων
- k το κυματόνισμα των ηλεκτρονίων
- f_k η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να βρίσκεται την χρονική στιγμή t στο σημείο r και να έχει κυματόνισμα k
- \mathcal{E} το ηλεκτρικό πεδίο
- B το μαγνητικό πεδίο
- E η ενέργεια των ηλεκτρονίων
- f_o αντίστοιχο του f αλλά απουσία πεδίων και θερμοκρασιακής βαθμίδας
- τ ο χρόνος ηρέμησης των ηλεκτρονίων, ο χρόνος δηλαδή που απαιτείται για να επανέλθουν τα ηλεκτρόνια στην αρχική τους κατάσταση αν διακοπεί κάθε εξωτερική διαταραχή.

Ο πρώτος όρος στην παραπάνω εξίσωση έχει να κάνει με την κίνηση των ηλεκτρονίων που οφείλεται σε ανομοιόμορφη κατανομή τους. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω παρουσίας πεδίου και ο τρίτος τους μηχανισμούς επανασύνδεσης φορέων και αλληλεπιδράσεων με το κρυσταλλικό πλέγμα. Τέλος, το άθροισμά τους είναι μηδέν λόγω της διατήρησης των φορέων στην μόνιμη κατάσταση. Στην περίπτωση μικρών αποκλίσεων από την κατάσταση ηρεμίας μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι:

$$f_k(\vec{r}, t) = f_o(E_k) + f_k^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (2)$$

όπου αμελούμε τις παραγώγους του όρου $f_k^{(1)}$ που εκφράζει αυτήν την απόκλιση. Έτσι, προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\vec{v}_{\vec{k}} \nabla_{\vec{r}} f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \vec{v}_{\vec{k}} \left(\nabla_{\vec{r}} f_o(E_{\vec{k}}) + \frac{\partial f_o(E_{\vec{k}})}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T \right) \quad (3)$$

όπου T η θερμοκρασία και

$$\vec{\mathcal{E}} \nabla_{\vec{k}} f_o(E_{\vec{k}}) = \hbar \vec{\mathcal{E}} \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_o(E_{\vec{k}})}{\partial E} \quad (4)$$

Θεωρώντας τώρα ότι στην ηρεμία η κατανομή των ηλεκτρονίων ακολουθεί τη στατιστική Fermi-Dirac προκύπτει:

$$f_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{KT} f_o(E_{\vec{k}}) \vec{v}_{\vec{k}} \left(\nabla_{\vec{r}} E_{\vec{k}} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{E_{\vec{k}} - \mu}{T} \right) \nabla_{\vec{r}} + e \vec{\mathcal{E}} \right) \tau \quad (5)$$

όπου μ είναι το χημικό δυναμικό του υλικού.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το συνολικό ρεύμα είναι μηδέν, παίρνουμε για την χ και ψ συνιστώσα του ρεύματος:

$$\int_0^{\infty} d^3 \vec{k} f_o(E_{\vec{k}}) E_{\vec{k}}^{1-s} \left[\frac{\partial E_{\vec{k}}}{\partial x} - a y \left(-c + \frac{E_{\vec{k}} - \mu}{T} \right) + e \mathcal{E}_x \right] = 0 \quad (6)$$

$$\int_0^{\infty} d^3 \vec{k} f_o(E_{\vec{k}}) E_{\vec{k}}^{1-s} \left[\frac{\partial E_{\vec{k}}}{\partial y} - (b + a x) \left(-c + \frac{E_{\vec{k}} - \mu}{T} \right) + e \mathcal{E}_y \right] = 0 \quad (7)$$

όπου έχουμε κάνει τις παρακάτω παραδοχές:

- ▶ θεωρούμε ότι το χημικό δυναμικό είναι ανάλογο της θερμοκρασίας με σταθερά αναλογίας $-c$.
- ▶ Η θερμοκρασία στο υλικό δίνεται (σχήμα 1):

$$T = T_o + \frac{\Delta T}{y_o} y + \frac{\delta T}{x_o y_o} x y \quad (8)$$

- ▶ Η ζώνη αγωγιμότητας του υλικού δεν είναι επίπεδη αλλά υπάρχει κάποια κλίση η οποία εκφράζεται μέσω των μερικών παραγώγων ως προς χ και ψ . Αυτό το σημείο είναι ίσως και το πιο βασικό αφού μέσω αυτής της υπόθεσης θα εκφράσουμε την τάση Seebeck που αναπτύσσεται σαν συνάρτηση της κλίσης της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια που προκαλείται από την χημική απορρόφηση.

Μετατρέποντας τώρα τα ολοκληρώματα ως προς το κυματόνυσμα σε ολοκληρώματα ως προς την ενέργεια με τη βοήθεια της

σχέσης:

$$\int_0^{\infty} d^3 \vec{k} f_o(\vec{r}, t) H(E_{\vec{k}}) = const \int_0^{\infty} dE_{\vec{k}} f_o(\vec{r}, t) E_{\vec{k}}^{1/2} \quad (9)$$

και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι:

$$\int_0^{\infty} dE f_o(E) E^a = const \Gamma(a+1) \quad (10)$$

προκύπτει για την τάση Seebeck που θα αναπτυχθεί στην επιφάνεια ότι:

*Η τάση Seebeck σαν
συνάρτηση της κλίσης
της ζώνης αγωγιμότητας
στην επιφάνεια*

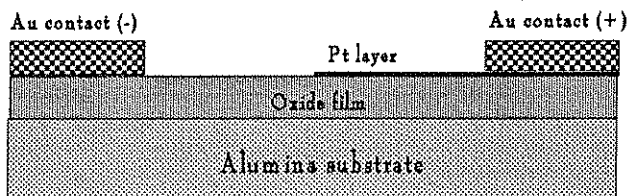
$$V_{seb} = \frac{1}{q} \frac{\delta T}{T_1} \left[\left(\frac{5}{2} - s \right) E_s - 2\mu \right] \quad (11)$$

όπου θεωρούμε ότι ο χρόνος ηρέμησης των ηλεκτρονίων είναι ανάλογος του E^{-3} και E_s είναι η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

*Πειραματικά
αποτελέσματα*

Στο σχήμα 2 φαίνεται η αρχιτεκτονική των αισθητήρων για μετρήσεις της θερμοηλεκτρικής τάσης.

*Αρχιτεκτονική αισθητήρα
για Seebeck μετρήσεις*



Σχήμα 2

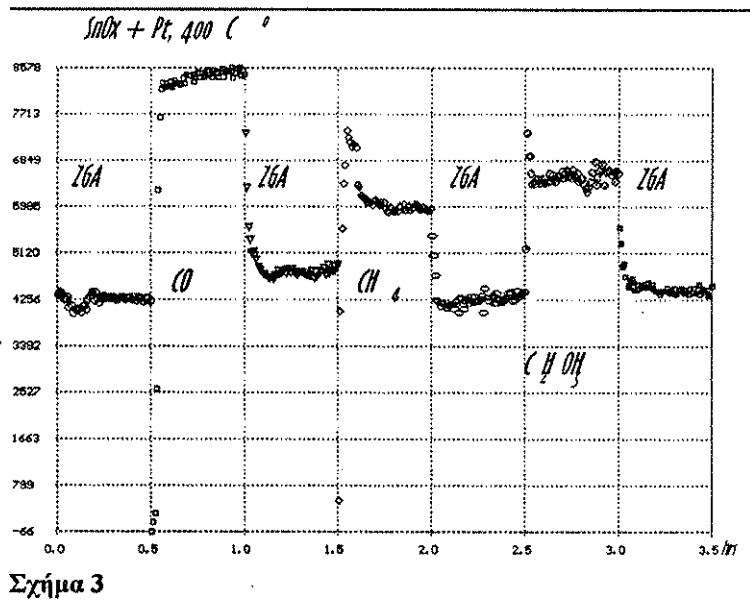
Το στρώμα του οξειδίου (ίνδιο ή κασσίτερος) εναποτίθεται με θρυμματισμό και έχει πάχος περίπου 1μm. Το στρώμα της πλατίνης εξαχνώθηκε με ηλεκτρονική δέσμη και τη βοήθεια κατάλληλης μάσκας ώστε να καλύψει μόνο τη μισή επιφάνεια του οξειδίου. Τέλος, οι επαφές του χρυσού εναποτίθενται και αυτές με εξάχνωση. Ο χαρακτηρισμός των διατάξεων γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία με τη βοήθεια ενός βολτομέτρου που είναι συνδεδεμένο στις δύο άκρες της επιφάνειας.

Πειραματικά αποτελέσματα

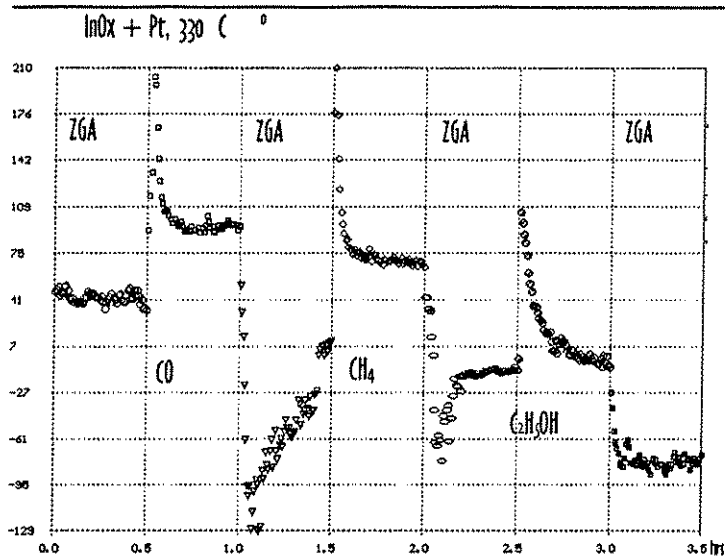
Στο σχήμα 3 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα στην περίπτωση που το οξείδιο είναι του κασσιτέρου. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 400 °C. Τρία αέρια δοκιμάζονται (μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και αιθανόλη), εναλλάσσοντάς τα με καθαρό αέρα. Παρατηρήστε εδώ ότι η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ώστε και το μεθάνιο να μπορεί να διασπαστεί στην επιφάνεια του οξειδίου. Στο σχήμα 4 φαίνονται τα ίδια αποτελέσματα για την περίπτωση του οξειδίου του ινδίου. Η θερμοκρασία εδώ είναι σταθερή στους 330 °C. Και στις δύο περιπτώσεις η θερμοκρασία επιβάλλεται στο υπόστρωμα.

Εκτός από τη μόνιμη κατάσταση όπου φαίνεται μια απόκριση της τάσης Seebeck και στα τρία αέρια, παρατηρούνται πολύ ενδιαφέροντα μεταβατικά φαινόμενα που μάλιστα είναι διαφορετικά στους δύο αισθητήρες. Παρακάτω θα εξηγήσουμε τη φύση αυτών των μεταβατικών αποκρίσεων που αποκαλύπτουν σημαντικά στοιχεία για τους μηχανισμούς χημικής απορρόφησης. Ένα άλλο επίσης βασικό χαρακτηριστικό είναι επίσης το γεγονός ότι δεν έχουμε πλέον τις μεγάλες διαφορές στην ευαισθησία του υλικού στα διάφορα αέρια που παρατηρούσαμε στις μετρήσεις αγωγιμότητας (για παράδειγμα εδώ η ευαισθησία στην αιθανόλη και στο μεθάνιο είναι συγκρίσιμες).

Πειραματικά αποτελέσματα μιας Seebeck διάταξης που βασίζεται στο οξείδιο του κασσιτέρου. Η απόκριση στη σταθερή κατάσταση δείχνει πράγματι την ικανότητα αυτών των διατάξεων να λειτουργήσουν σαν αισθητήρες αερίων. Τα μεταβατικά φαινόμενα οφείλονται κυρίως στην παρουσία του καταλύτη και στο διαφορετικό συντελεστή κάλυψης σε χημικά απορροφημένα άτομα που προκαλεί.



Πειραματικά αποτελέσματα μιας Seebeck διάταξης που βασίζεται στο οξείδιο του ινδίου. Και εδώ στη μόνιμη κατάσταση έχουμε σημαντικό σήμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα αίσθησης αερίων. Τα μεταβατικά φαινόμενα που παρατηρούνται, διαφέρουν από αυτά του οξειδίου του κασσιτέρου και ο λόγος είναι η κατά πολύ μεγαλύτερη αγωγιμότητα που παρουσιάζει.



Σχήμα 4

Μεταβατική απόκριση διατάξεων Seebeck

Η πλατίνα έχει ένα έργο εξόδου περίπου 5.25 eV ενώ η ηλεκτρονική συγγένεια του οξειδίου του κασσιτέρου και του ινδίου είναι 4.8 και 4.45 eV αντίστοιχα¹. Σαν αποτέλεσμα, μια κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας περίπου 0.4 eV στο οξείδιο του κασσιτέρου αναμένεται να δημιουργήσει μια περιοχή αραιώσης φορέων στο μισό τμήμα που είναι καλυμένο με πλατίνα, οδηγώντας σε μια μικρή συγκέντρωση ηλεκτρονίων. Το βάθος της περιοχής αραιώσης όπως είναι γνωστό θα εξαρτάται από την συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση του οξειδίου του ινδίου, το οποίο έχει σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό ελεύθερων φορέων, το βάθος της περιοχής αραιώσης θα είναι μικρότερο ακόμα και αν προκαλείται από μια μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου της πλατίνας και της ηλεκτρονικής συγγένειας του ημιαγωγού, που είναι της τάξης των 0.7 eV. Από την άλλη όμως, τα ηλεκτρόνια είναι απαραίτητα για τη χημική απορρόφηση του οξυγόνου και σαν επακόλουθο θα καθορίζουν και την ταχύτητα της αντίδρασης των αναγωγικών αερίων με το ήδη απορροφημένο οξυγόνο.

Οξείδιο κασσιτέρου σε CO

Στην περίπτωση του οξειδίου του κασσιτέρου και στα πρώτα λεπτά της έκθεσής του σε μονοξείδιο του άνθρακα, μια αρνητική τάση Seebeck παρατηρείται που δηλώνει ότι οι χημικές

αντιδράσεις είναι ταχύτερες στην πλευρά του ημιαγωγού που είναι ελεύθερη (χωρίς νόθευση). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μονοξειδίο του άνθρακα αντιδρά με τα ήδη απορροφημένα άτομα οξυγόνου που στην πλευρά του ημιαγωγού που είναι καλυμμένη με πλατίνα είναι πολύ μοκρή λόγω της χαμηλής διαθεσιμότητας σε ηλεκτρόνια. Αυτό σε συνδυασμό με την μεγάλη αντίσταση του ημιαγωγού στα πρώτα λεπτά της έκθεσης στο αέριο, δίνουν μια σχετικά μεγάλη αρνητική τάση. Η τάση επανέρχεται σε θετικές τιμές όταν αποκαθίσταται ισορροπία και η χημική απορρόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα κυριαρχεί στην πλευρά που είναι νοθευμένη.

Οξείδιο ινδίου σε CO

Η παραπάνω συμπεριφορά δεν παρατηρείται στην περίπτωση του οξειδίου του ινδίου. Ο λόγος είναι ότι η συγκέντρωση φορέων εδώ είναι σημαντικά μεγαλύτερη, πράγμα που επιτρέπει μεγάλες καλύψεις σε απορροφημένο οξυγόνο και στα δύο μισά του ημιαγωγού. Η υπερψωση της τάσης Seebeck στα πρώτα λεπτά της έκθεσης σε μονοξειδίο του άνθρακα οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτό το χρονικό διάστημα η αντίσταση του ημιαγωγού είναι ακόμα αρκετά μεγάλη (δεν έχει προλάβει ακόμα να ελλατωθεί λόγω της απορρόφησης του μονοξειδίου του άνθρακα) και έτσι ο συντελεστής Seebeck θα είναι πολύ μεγαλύτερος από ότι στη μόνιμη κατάσταση.

Οξείδιο κασσιτέρου και ινδίου σε μεθάνιο και αιθανόλη

Παρουσία μεθανίου και οι δύο διατάξεις παρουσιάζουν ανάλογα μεταβατικά χαρακτηριστικά. Η εξήγηση εδώ προκύπτει από το γεγονός ότι στα πρώτα λεπτά της έκθεσης στο αέριο η αντίσταση και άρα ο συντελεστής Seebeck είναι πολύ μεγαλύτερα συγκρινόμενα με αυτά της μόνιμης κατάστασης. Στην περίπτωση του οξειδίου του κασσιτέρου, η απομάκρυνση πλεγματικών οξυγόνων από το μεθάνιο δημιουργεί και μια ανύψωση της τάσης Seebeck, η οποία ελλατώνεται μόλις αρχίσει η διάχυση των απορροφημένων οξυγόνων προς τις κενές πλεγματικές θέσεις και αποκατασταθεί ισορροπία. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην αιθανόλη, μόνο που εδώ πρέπει να λάβει κανείς την μεγάλη ταχύτητα των αντιδράσεων της αιθανόλης που οδηγεί σε συμπύεση των μεταβατικών φαινομένων.

Μεταβατικά φαινόμενα μετά την απομάκρυνση των αερίων

Τα μεταβατικά φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την απομάκρυνση των αερίων μπορούν να εξηγηθούν αν λάβει κανείς υπ' όψιν την απομάκρυνση πλεγματικών οξυγόνων από τον κρύσταλλο όσο διαρκεί η έκθεση στο αέριο. Η σταδιακή αποκατάσταση των κενών πλεγματικών θέσεων οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης και συνεπώς σε αύξηση του συντελεστή Seebeck. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η καταγραφή αρνητικών τάσεων

στην περίπτωση του οξειδίου του ινδίου οφείλεται σε τάσεις Seebeck που αναπτύσσονται πάνω στους αγωγούς σύνδεσης της διάταξης με το βολτόμετρο. Η επίδραση αυτών των τάσεων στην περίπτωση του οξειδίου του κασιτέρου είναι αμελητέα λόγω του μεγάλου συντελεστή Seebeck του οξειδίου του κασιτέρου συγκρινόμενο με αυτόν των μεταλλικών συνδέσεων².

*Συμπύση του
φαινομένου της
αιθανόλης*

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε μια σημαντική βελτίωση που προσφέρουν οι αισθητήρες Seebeck σε σχέση με αυτούς που λαμβάνουμε μόνο τις μεταβολές της αγωγιμότητας³. Η απόκριση ενός αισθητήρα τύπου αγωγιμότητας στην αιθανόλη είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ότι στα άλλα αέρια. Αυτή η ανεπιθύμητη ενέργεια μπορεί να συμπίεστεί με τις διατάξεις Seebeck, γιατί ενώ θα αναπτύσσεται μια σημαντική θερμοκρασιακή βαθμίδα στα άκρα του ημιαγωγού, η μεγάλη αγωγιμότητα που θα έχει αποκτήσει λόγω της παρουσίας της αιθανόλης θα δίνει ένα μικρό συντελεστή Seebeck και άρα μια τάση της ίδιας τάξης με αυτήν που προκύπτει από την παρουσία άλλων αερίων. Αυτό βέβαια είναι προφανές από τα πειραματικά αποτελέσματα των σχημάτων 2 και 3.

*Αισθητήρες Seebeck σε
χαμηλές θερμοκρασίες*

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των αισθητήρων Seebeck είναι η κακή τους συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αντίσταση του αισθητήρα και ειδικά του τμήματος που είναι καλυμένο με καταλύτη είναι σχεδόν άπειρη (πολλές φορές πέρα από τα όρια του μετρητικού οργάνου). Έτσι, ο συντελεστής Seebeck της διάταξης ήταν πολύ υψηλός και μπορούσε ανάλογα με την πυκνότητα απορροφημένων ατόμων στην επιφάνεια να μεταβάλλεται μέσα σε πολύ μεγάλα όρια. Το σήμα λοιπόν που λαμβάνουμε από τη διάταξη μοιάζει πιο πολύ με θόρυβο παρά με αποτέλεσμα θερμοκρασιακής βαθμίδας στην επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε μικρότερο βαθμό στο οξείδιο του ινδίου που έχει σημαντικά μεγαλύτερη αμιγή αγωγιμότητα από ότι το οξείδιο του ινδίου. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, το φαινόμενο αυτό συμπιέζεται ακόμα περισσότερο όταν αποφεύγουμε τη χρήση του καταλύτη και στη θέση του χρησιμοποιούμε ένα λεπτό μονωτικό στρώμα που δρα σαν φίλτρο.

6.2 Αισθητήρες ελεγχόμενοι από τάση

Εισαγωγή Όπως έχει αναφερθεί στο 3ο κεφάλαιο, ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα των αντιδράσεων και την συγκέντρωση των χημικά απορρόφημένων ατόμων, είναι η διαθεσιμότητα σε ηλεκτρόνια του υλικού. Ας δούμε αναλυτικά γιατί συμβαίνει αυτό. Ο ιοντικός χαρακτήρας του κρυστάλλου στην περίπτωση των οξειδίων μετάλλων, θέτει τις απαραίτητες προϋποθέσεις για τη φυσική απορρόφηση μορίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτό γίνεται λόγω καθαρά ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Η απορρόφηση όμως αυτή δεν συνοδεύεται με μεταφορά φορτίου και έτσι δεν επιδρά στην αγωγιμότητα του υλικού. Στην περίπτωση όμως της χημικής απορρόφησης, λόγω της δέσμευσης ηλεκτρονίων από τα απορροφημένα άτομα έχουμε μεταβολή της αγωγιμότητας. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει η ενεργειακή στάθμη των δεσμευμένων ηλεκτρονίων να είναι χαμηλότερη από αυτή που καταλάμβαναν τα ηλεκτρόνια στον κρύσταλλο. Έτσι είναι πολύ δύσκολο να συμμετάσχουν σε αυτόν το μηχανισμό ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους του υλικού. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού καθορίζει λοιπόν το αν θα γίνει χημική απορρόφηση.

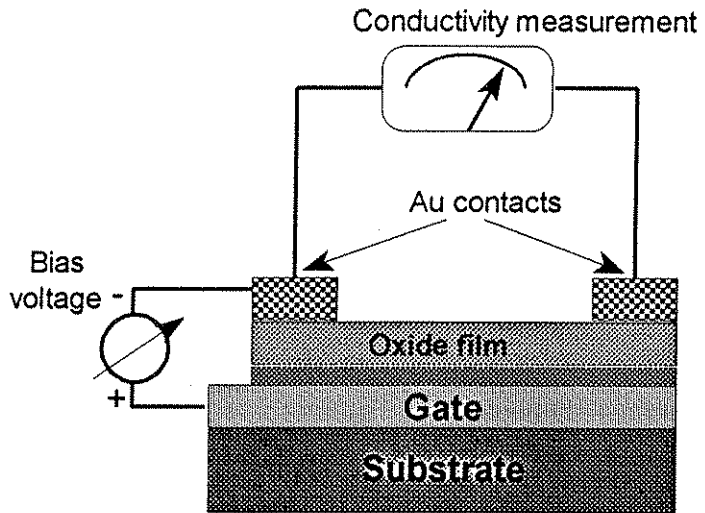
Επίδραση της μεταβολής στη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στα χαρακτηριστικά αίσθησης

Αμέσως προκύπτει ότι διαθέτουμε ένα μηχανισμό για τον έλεγχο της χημικής απορρόφησης. Αυτός συνίσταται στην αλλαγή της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας κοντά στην επιφάνεια. Ένας τρόπος για να το πετύχουμε αυτό είναι με τη χρήση καταλυτών, όπως έχει αναφερθεί στο 4ο κεφάλαιο. Ένας άλλος πιο έξυπνος τρόπος είναι με την κατασκευή ενός τρανζίστορ όπου το κανάλι θα είναι το οξείδιο του μετάλλου και ανάλογα με την τάση που επιβάλλουμε στην πύλη θα προκαλείται πύκνωση ή αραιώση φορέων. Στην περίπτωση της αραιώσης, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια αναμένουμε να συμπιεστούν οι μηχανισμοί αίσθησης ενώ το αντίθετο θα συμβεί στην περίπτωση της πύκνωσης. Είναι όμως πιθανόν, αν οι μηχανισμοί αίσθησης κάποιου αερίου δεν εξαρτώνται από την συγκέντρωση ηλεκτρονίων, η απόκριση στο αέριο αυτό να μην επηρεαστεί. Από μια άλλη σκοπιά, αυτό θα συμβεί όταν οι ενεργειακές στάθμες που εισάγουν τα απορροφημένα μόρια στην επιφάνεια δεν είναι τύπου αποδεκτών αλλά τύπου δοτών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της αιθανόλης. Δημιουργούνται λοιπόν οι προϋποθέσεις για διαφορικές διατάξεις που θα έχουν σαν αποτέλεσμα την σημαντική βελτίωση της επιλεκτικότητας.

Τεχνικά χαρακτηριστικά

Τρανζίστορ λεπτών στρωμάτων που το κανάλι είναι το οξείδιο μετάλλου και βρίσκεται στο πάνω μέρος της διάταξης ώστε να αλληλεπιδρά με την ατμόσφαιρα

Στο σχήμα 5 φαίνεται η αρχιτεκτονική ενός τρανζίστορ λεπτών στρωμάτων που το κανάλι είναι στην επιφάνεια και είναι το ενεργό οξείδιο μετάλλου.



Σχήμα 5

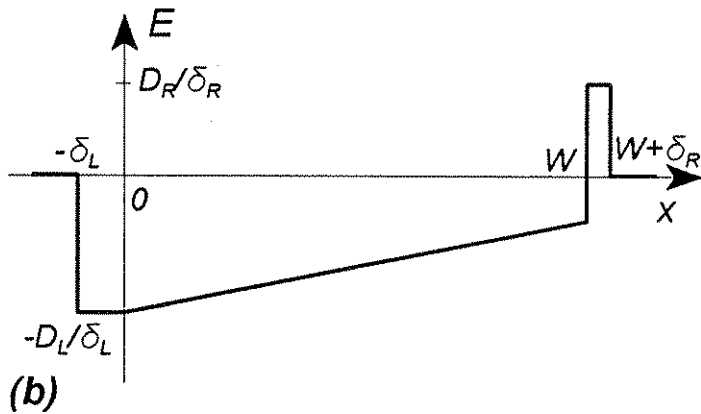
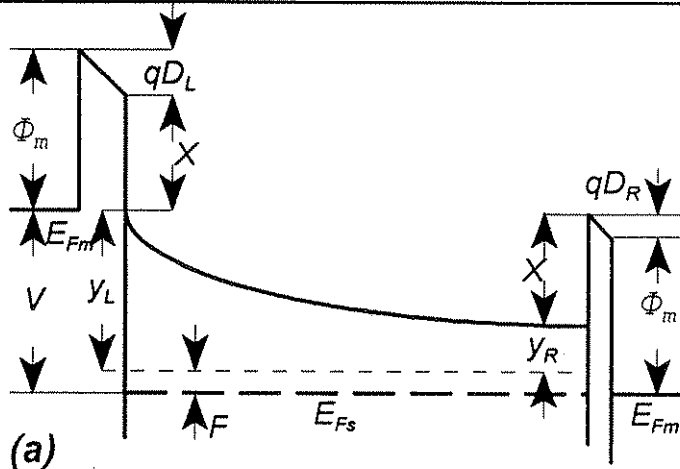
Τα κατασκευαστικά βήματα που ακολουθούνται για την παραπάνω διάταξη είναι: Αρχικά εναποτίθεται με θερμική εξάχνωση χρυσός που θα αποτελέσει την πύλη του τρανζίστορ. Στη συνέχεια, πάλι με εξάχνωση εναποτίθεται μονοξείδιο του πυριτίου. Το οξείδιο του μετάλλου προτιμήθηκε να τοποθετηθεί με θερμική εξάχνωση αντί του θρυμματισμού για να αποφύγουμε τη διάτρηση του μονωτικού στρώματος. Στη συνέχεια η όλη διάταξη υπέστη οξείδωση για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να συμπληρωθεί η οξείδωση και του μονωτικού στρώματος αλλά και του οξειδίου του μετάλλου. Στη συνέχεια οι επαφές έγιναν με θερμική εξάχνωση χρυσού.

Θεωρητική ανάλυση

Για την ανάλυση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών της παραπάνω διάταξης θα υποθέσουμε τρεις περιοχές λειτουργίας. Στην πρώτη, η τάση στην πύλη είναι αρνητική και αρκετά μεγάλη έτσι ώστε το στρώμα αραιώσης να έχει φτάσει ως την επιφάνεια του καναλιού. Στην δεύτερη, η τάση στην πύλη είναι θετική και αρκετά μεγάλη ώστε το στρώμα πύκνωσης να έχει φτάσει στην

επιφάνεια και στην τρίτη η τάση στην πύλη είναι σχετικά μικρή, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται από αυτήν η επιφάνεια του καναλιού.

Ενεργειακό διάγραμμα (α) και κατανομή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (β) στην περίπτωση της βαθιάς αραίωσης. Σημειώστε εδώ ότι το στρώμα αραίωσης διαπερνά όλο το μήκος του οξειδίου μετάλλου και φτάνει ως την επιφάνεια. Εκεί η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας θα είναι συνάρτηση και της επιβαλλόμενης τάσης αλλά και της πυκνότητας επιφανειακών καταστάσεων που προκαλούνται από τη χημική απορρόφηση.



Σχήμα 6

Στο σχήμα 6 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα και η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στην περίπτωση της βαθιάς αραίωσης. Τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται εξηγούνται αναλυτικά παρακάτω:

- ▶ Φ_m είναι το έργο εξόδου του μετάλλου που θεωρείται ότι είναι το ίδιο και στην πύλη και στις επαφές.
- ▶ D_L είναι η πτώση τάσης κατά μήκος του μονωτικού.
- ▶ δ_L είναι το πάχος του μονωτικού.
- ▶ X είναι η ηλεκτρονική συγγένεια του ημιαγωγού.
- ▶ F είναι η απόσταση της ζώνης αγωγιμότητας από το $\tau\theta$

επίπεδο Fermi του ημιαγωγού στην κατάσταση της επίπεδης ζώνης.

- ▶ y_L είναι η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επαφή με το μονωτικό.
- ▶ y_R είναι η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια.
- ▶ E_b είναι το επίπεδο Fermi στον ημιαγωγό.
- ▶ E_{fm} είναι το επίπεδο Fermi στο μέταλλο.
- ▶ D_R είναι η πτώση τάσης στο μονωτικό στρώμα στην επιφάνεια.
- ▶ δ_R είναι το πάχος του μονωτικού στρώματος στην επιφάνεια.
- ▶ W είναι το πάχος του ημιαγωγού.

Στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν έχει υποθεθεί ότι υπάρχει μια πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού D_s η οποία προφανώς οφείλεται στην χημική απορρόφηση. Επίσης, υπάρχει μια κλίση y_0 στην ζώνη αγωγιμότητας στην επιφάνεια ακόμα και στην περίπτωση της ελεύθερης επιφάνειας που οφείλεται στην ουδετερότητα του συνολικού φορτίου.

Κατανομή φορτίου

Κατά μήκος της διάταξης αναπτύσσονται τέσσερα είδη φορτίων. Αυτά είναι:

- Q_{sc} είναι το φορτίο που αναπτύσσεται κατά μήκος του ημιαγωγού λόγω αραίωσης
- Q_m^i το φορτίο που αναπτύσσεται στην πύλη του τρανζίστορ
- Q_m^r το φορτίο που αναπτύσσεται στις επαφές
- Q_{ss} το φορτίο που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού λόγω της ύπαρξης επιφανειακών καταστάσεων στο ενεργειακό διάκενο.

Οι εκφράσεις για τα παραπάνω φορτία δίνονται:

Το φορτίο χώρου οφείλεται στην πλήρη αραίωση του ημιαγωγού

$$Q_{sc} = qn_o W \quad (12)$$

Το φορτίο της πύλης οφείλεται στην πτώση τάσης κατά μήκος του μονωτικού

$$Q_m^L = -\frac{\epsilon_L}{\delta_L} \Delta_L \quad (13)$$

Το ίδιο συμβαίνει και με το φορτίο στο μέταλλο επαφής

$$Q_m^R = -\frac{\epsilon_R}{\delta_R} \Delta_R \quad (14)$$

Το φορτίο στις επιφανειακές καταστάσεις οφείλεται στην κατάληψη αυτών από ηλεκτρόνια

$$Q_{ss} = -qD_s (y_o - y_R) \quad (15)$$

όπου n_o είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στην ελεύθερη από πεδία κατάσταση, ϵ_L είναι η διηλεκτρική σταθερά του μονωτικού και ϵ_R η διηλεκτρική σταθερά του μονωτικού μεταξύ ημιαγωγού και επαφών. Το άθροισμα των τεσσάρων αυτών φορτίων πρέπει να είναι μηδέν λόγω ουδετερότητας του συνολικού φορτίου. Έτσι προκύπτει:

$$\frac{\epsilon_L}{q\delta_L} q\Delta_L + \frac{\epsilon_R}{q\delta_R} q\Delta_R - qD_s y_R = qn_o W - qD_s y_o \quad (16)$$

Από τις πτώσεις τάσης στον πυθμένα και στην επιφάνεια του ημιαγωγού προκύπτει ότι:

$$q\Delta_L + y_L = qV + \Phi_m - X - F \quad (17)$$

και:

$$q\Delta_L - q\Delta_R - y_R + y_L = qV \quad (18)$$

Μπορούμε να εξάγουμε άλλη μια σχέση από το γεγονός ότι το ηλεκτρικό πεδίο έχει θεωρηθεί γραμμικό μέσα στον ημιαγωγό. Ολοκληρώνοντας, μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό κατά μήκος του ημιαγωγού που είναι γνωστό στα δύο άκρα. Έτσι, προκύπτει η σχέση:

$$-\frac{W}{\delta_L} q\Delta_L - y_R + y_L = -\frac{1}{2} \frac{q^2 n_o W^2}{\epsilon_s} \quad (19)$$

όπου ϵ_s είναι η διηλεκτρική σταθερά στον ημιαγωγό. Το σύνολο των εξισώσεων 16-19 μπορεί να δώσει λύση για τις μεταβλητές $q\Delta_L$, $q\Delta_R$, y_L και y_R . Σε μορφή επαυξημένου πίνακα μετά από κάποιες απλοποιήσεις μπορούν να γραφούν:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ -\frac{W}{\delta_L} - 1 & 0 & -1 & 0 \\ \frac{\epsilon_L}{q\delta_L} & 0 & -\frac{\epsilon_R}{q\delta_R} - qD_s & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} qV + \Phi \\ \Phi \\ -\frac{1}{2} \frac{q^2 n_o W^2}{\epsilon_s} - qV - \Phi \\ qn_o W - qD_s y_o - \frac{\epsilon_R}{q\delta_R} \Phi \end{bmatrix} \quad (20)$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι:

$$\Phi = \Phi_m - X - F \quad (21)$$

Αν θεωρήσουμε τώρα ότι το πάχος του ημιαγωγού (της τάξης των μμ) είναι πολύ μεγαλύτερο του πάχους του μονωτικού μεταξύ ημιαγωγού και επαφών (της τάξης των Å) και πολύ μεγαλύτερο του πάχους του μονωτικού (της τάξης των εκατοντάδων Å) τότε προκύπτει για την κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια:

Η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας στην επιφάνεια σαν συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης και της πυκνότητας επιφανειακών καταστάσεων στην επιφάνεια

$$y_R = \frac{q n_o W \left(\frac{\epsilon_L}{2\epsilon_s} - 1 \right) + \frac{\epsilon_L}{W} V + q D_s y_o + \frac{\epsilon_R}{q \delta_R} \Phi}{q D_s + \frac{\epsilon_R}{q \delta_R}} \quad (22)$$

Ας δούμε όμως μια ποιοτική εξήγηση της παραπάνω σχέσης. Ο όρος στον αριθμητή που περιλαμβάνει την τάση, δείχνει ότι μεγαλώνοντας την επιβαλλόμενη στην πύλη τάση η κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας θα αυξηθεί, αποτέλεσμα το οποίο το αναμένουμε. Ο όρος που περιλαμβάνει τις επιφανειακές καταστάσεις και ο όρος με τις διαφορές στα έργα εξόδου είναι αναμενόμενοι και δείχνουν την μεταφορά φορτίου προς τις επιφανειακές καταστάσεις και την ρύθμιση της ζώνης αγωγιμότητας ως προς το κενό αντίστοιχα. Ο πρώτος όρος του αριθμητή δείχνει πως κατανέμεται η επιβαλλόμενη τάση κατά μήκος της διάταξης.

Εξήγηση της μεταβολής της ευαισθησίας από την επιβαλλόμενη τάση

Η αγωγιμότητα τώρα του ημιαγωγού όπως είναι γνωστό μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$\ln G = c - \frac{1}{kT} y_R \quad (23)$$

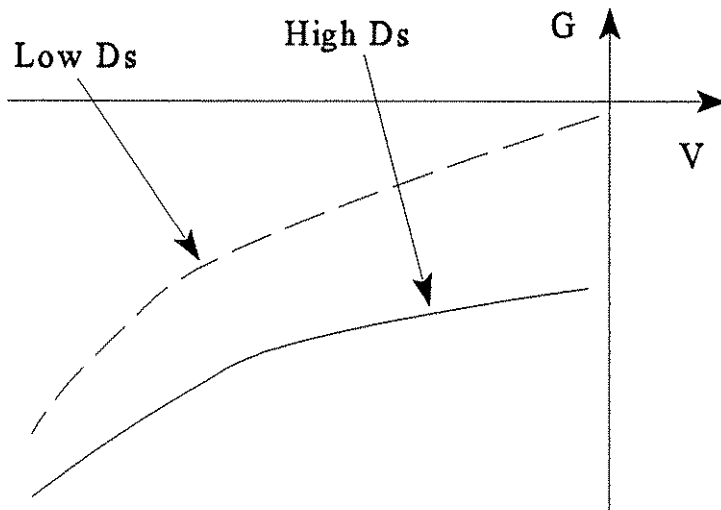
όπου το c είναι μια σταθερά. Παραγωγίζοντας την παραπάνω σχέση ως προς την επιβαλλόμενη τάση και με βάση το αποτέλεσμα της σχέσης 22 προκύπτει:

$$\frac{\partial \ln G}{\partial V} = - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon_L}{W} \frac{1}{q D_s + \frac{\epsilon_R}{q \delta_R}} \quad (24)$$

Αυξάνοντας λοιπόν την τάση στην πύλη (σημειώνουμε εδώ πως σε όλους τους παραπάνω υπολογισμούς έχουμε λάβει την

απόλυτη τιμή της τάσης) η αγωγιμότητα θα μειωθεί και μάλιστα με ρυθμό αντιστρόφως ανόλογο της πυκνότητας των επιφανειακών καταστάσεων. Αυτή η παρατήρηση φαίνεται στο σχήμα 7.

Εδώ φαίνεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την επιβαλλόμενη τάση στην πόλη σαν συνάρτηση της πυκνότητας των επιφανειακών καταστάσεων. Η συνεχής γραμμή δείχνει μεγάλη πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων, κατάσταση η οποία αντιστοιχεί στην παρουσία οξυγόνου. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει μικρή πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων και αντιστοιχεί στην παρουσία κάποιου αναγωγικού αερίου.



Σχήμα 7

Ας δούμε όμως σε πια επιβαλλόμενη τάση αρχίζει το μήκος αραίωσης να φτάνει ως την επιφάνεια. Το ενεργειακό διάγραμμα και η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται στο σχήμα 7. Όπως παρατηρούμε, οι δύο άκρες του ημιαγωγού δεν επικοινωνούν με αποτέλεσμα την ανάλυση που κάναμε προηγουμένως να την επαναλάβουμε δύο φορές, μία για κάθε διεπιφάνεια. Αν W_1 είναι το μήκος αραίωσης που προκαλείται από την επιβαλλόμενη τάση και W_2 το μήκος αραίωσης που προκαλείται από τις επιφανειακές καταστάσεις, για να συμβεί αυτό πρέπει:

$$W_1 + W_2 < W \quad (25)$$

Υπολογισμοί αντίστοιχοι με τους προηγούμενους δίνουν για τα μήκη αραίωσης στις δύο διεπιφάνειες:

$$W_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_s^2}{\epsilon_L^2} \delta_L^2 + \frac{2\epsilon_s}{q^2 n_o} (\Phi + qV)} - \frac{\epsilon_s}{\epsilon_L} \delta_L \quad (26)$$

και:

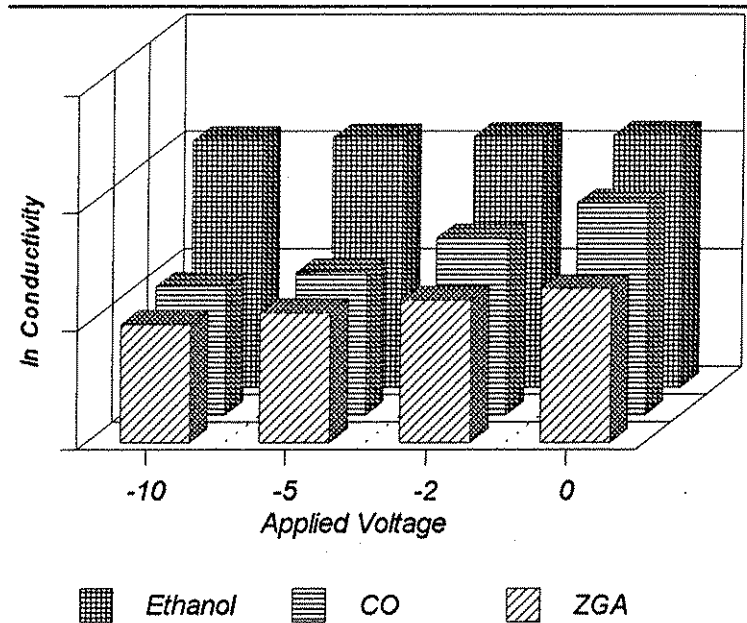
$$W_2 = \sqrt{\frac{q^2 n_o^2 + 4(qD_s + \frac{\epsilon_R}{q\delta_R}) \frac{q^2 n_o}{2\epsilon_s} (-\frac{\epsilon_R}{q\delta_R} \Phi + qD_s y_o) - qn_o}{2(qD_s + \frac{\epsilon_R}{q\delta_R}) \frac{q^2 n_o}{2\epsilon_s}}} \quad (27)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις 27 και 26 στην ανισότητα 25, μπορούμε να βρούμε κάτω από μια τάση οι δύο διεπιφάνειες δεν επηρεάζουν η μία την άλλη, δηλαδή η επιβαλλόμενη τάση στην πύλη δεν μεταβάλλει την κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Πειραματικά αποτελέσματα

Στα σχήματα 8 και 9 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για δύο αισθητήρες, έναν από οξειδίο του κασσιτέρου και έναν από οξειδίο του ινδίου στην περίπτωση ξηρού συνθετικού αέρα και μονοξειδίου του άνθρακα και αιθανόλης.

Πειραματικά αποτελέσματα στην περίπτωση οξειδίου κασσιτέρου για διάφορες τιμές της επιβαλλόμενης τάσης σε ξηρό συνθετικό αέρα, μονοξείδιο του άνθρακα και αιθανόλη. Η κλίση της αγωγιμότητας σαν συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης αυξάνεται στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα λόγω της μείωσης της πυκνότητας των επιφανειακών καταστάσεων.

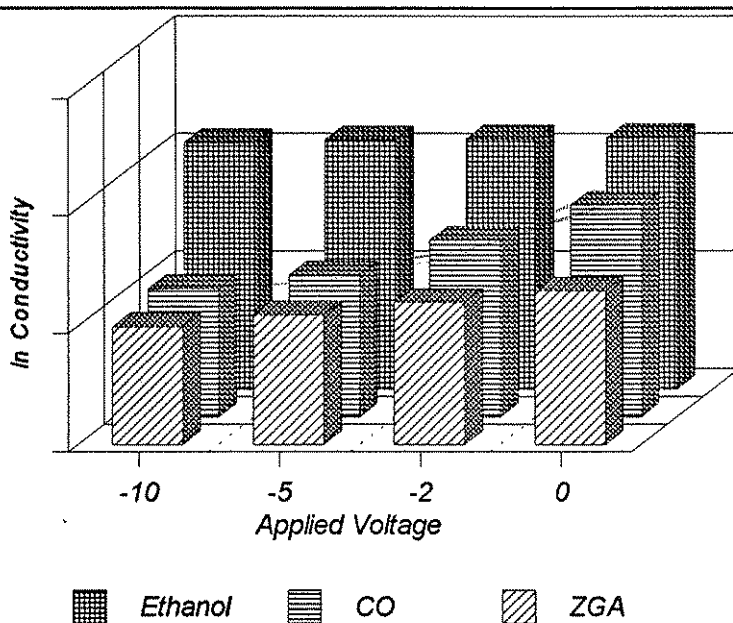


Σχήμα 8

Όπως φαίνεται και από τα δύο σχήματα, στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα παρατηρούμε την αύξηση της κλίσης της καμπύλης αγωγιμότητας όταν οι επιφανειακές καταστάσεις

μειώνονται, δηλαδή όταν υπάρχει το αέριο. Στην περίπτωση όμως της αιθανόλης, τα πράγματα είναι διαφορετικά. Επειδή η αιθανόλη εισάγει καταστάσεις που δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων, η αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά από την παρουσία αυτών των καταστάσεων και η επιβολή της τάσης δεν αλλάζει την αγωγιμότητα σημαντικά.

Πειραματικά αποτελέσματα στην περίπτωση του οξειδίου του ινδίου για διάφορες τιμές της επιβαλλόμενης τάσης σε ξηρό συνθετικό αέρα, μονοξείδιο του άνθρακα και αιθανόλη. Και εδώ η κλίση στην περίπτωση του μονοξειδίου αυξάνεται λόγω της μείωσης των επιφανειακών καταστάσεων.



Σχήμα 9

Ειδική περίπτωση ενός επιπέδου επιφανειακών καταστάσεων

Ολη η παραπάνω ανάλυση βασίστηκε στην υπόθεση ότι οι επιφανειακές καταστάσεις είναι ομοιόμορφα κατανομημένες στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Ας δούμε όμως τώρα τι θα συμβεί αν οι επιφανειακές καταστάσεις είναι εντοπισμένες σε μία μόνο ενεργειακή στάθμη μέσα στο διάκενο. Τότε, τα παραπάνω αποτελέσματα ισχύουν αν κάνουμε την αντικατάσταση στον παρονομαστή της σχέσης 22:

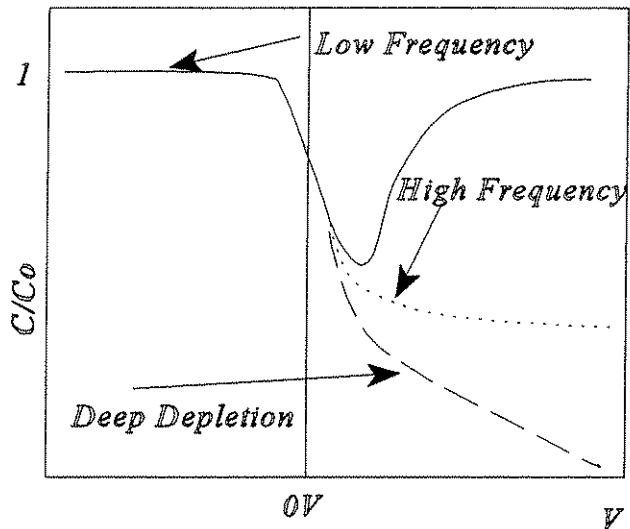
$$D_s \rightarrow D_s \cdot u(y_R - y_o) \quad (28)$$

Στην περίπτωση αυτή θα παρατηρούσε κανείς μια απότομη μεταβολή στην αγωγιμότητα στο σημείο που η κλίση της ζώνης αγωγιμότητας θα περνούσε από το επίπεδο y_o .

6.3 Χαρακτηριστικά AC αισθητήρων ελεγχόμενων από τάση

Εισαγωγή Η διάταξη που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για μετρήσεις χωρητικότητας κάτω από διαφορετικές τάσεις πόλωσης. Προφανώς, όπως είναι γνωστό από τις διόδους MOS η χωρητικότητα σε χαμηλές συχνότητες επηρεάζεται άμεσα από την χωρητικότητα των επιφανειακών καταστάσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 10.

Η χωρητικότητα μιας MOS διάταξης σαν συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης.



Σχήμα 10

Υψηλές συχνότητες

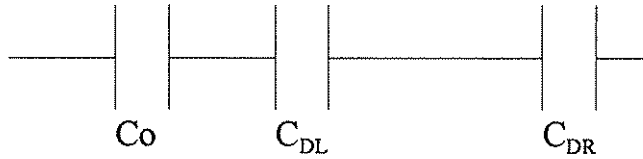
Στις υψηλές συχνότητες το ισοδύναμο κύκλωμα της διάταξης φαίνεται στο σχήμα 11. Εδώ έχουμε αφαιρέσει τις επιφανειακές καταστάσεις και στην επιφάνεια αλλά και στη διεπιφάνεια μεταξύ του οξειδίου μετάλλου και του μονωτικού. Σε σχετικά χαμηλές τάσεις πόλωσης, όπου το στρώμα αραίωσης δεν διαπερνά όλο το μήκος του καναλιού, θα έχουμε για την μετρούμενη χωρητικότητα:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{C_{DL}C_{DR}}{C_o C_o C_{DL} + C_o C_{DR} + C_{DL}C_{DR}} \quad (29)$$

όπου:

- C η μετρούμενη χωρητικότητα
- C_o η χωρητικότητα του μονωτικού στρώματος
- C_{DL} η χωρητικότητα του στρώματος αραίωσης στην πλευρά του μονωτικού
- C_{DR} η χωρητικότητα του στρώματος αραίωσης στην πλευρά της επιφάνειας

Ισοδύναμο κύκλωμα για τη μετρούμενη χωρητικότητα στην περίπτωση μικρής επιβαλλόμενης τάσης



Σχήμα 11

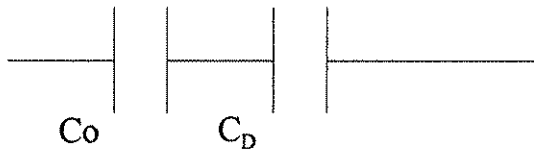
Επειδή η μεταβολή της τάσης επηρεάζει σε αυτή την περίπτωση μόνο το στρώμα αραίωσης στην πλευρά του μονωτικού, θα έχουμε για την μεταβολή της χωρητικότητας σαν συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης:

$$\frac{1}{C_o} \frac{\partial C}{\partial V} = \frac{C_{DL}^2 C_o}{(C_o C_{DL} + C_o C_{DR} + C_{DL} C_{DR})^2} \frac{\partial C_{DL}}{\partial V} \quad (30)$$

όπου η τελευταία παράγωγος μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση 26, αφού:

$$C_{DL} = \frac{\epsilon_s}{W_1} \quad (31)$$

Περίπτωση βαθιάς αραίωσης

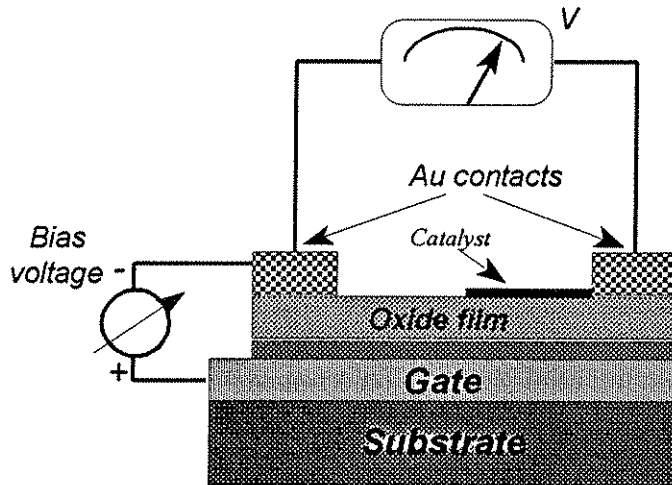


Σχήμα 12

Στην περίπτωση τώρα της βαθιάς αραίωσης τα πράγματα είναι λίγο πιο πολύπλοκα και πρέπει να αναθεωρήσουμε τις παραδοχές που έχουμε κάνει στην προηγούμενη παράγραφο. Το ισοδύναμο κύκλωμα σε υψηλές συχνότητες φαίνεται στο σχήμα 12. Εδώ η χωρητικότητα της περιοχής αραίωσης C_D είναι μία αφού τα δύο στρώματα αραίωσης δεν διαχωρίζονται. Η παραδοχή που έχουμε κάνει ότι η πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου είναι σταθερή κατά μήκος του στρώματος αραίωσης ισχύει μόνο σε πολύ μεγάλες τάσεις πόλωσης. Έτσι, στην περίπτωση αυτή η χωρητικότητα θα μοιάζει με αυτήν της βαθιάς αραίωσης του σχήματος 10 και θα τείνει προς το μηδέν.

6.4 Αισθητήρες Seebeck ελεγχόμενοι από τάση

Εισαγωγή

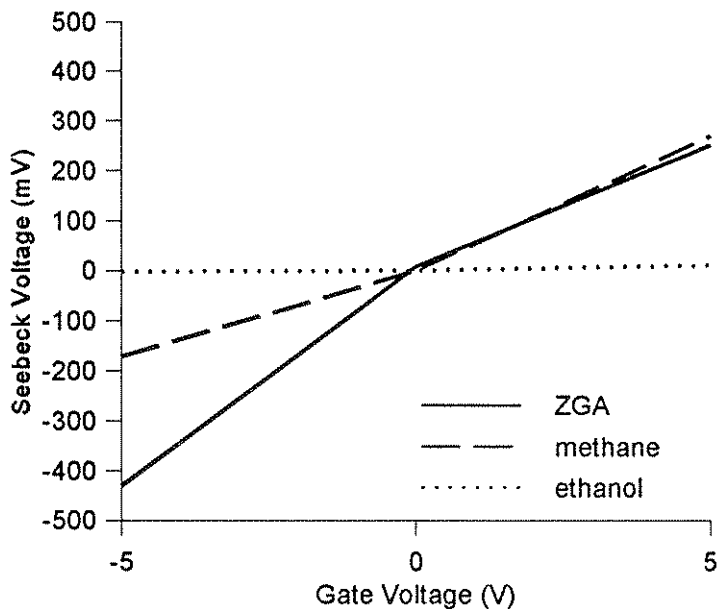


Σχήμα 13

Όπως αναφέραμε και στην παράγραφο 6.1, η τάση που αναπτύσσεται στα άκρα μιας αντίστασης που έχει μια θερμοκρασιακή βαθμίδα εξαρτάται από την τιμή της αντίστασης. Έτσι, θα μπορούσαμε να μεταβάλλουμε την πυκνότητα φορέων

σύμφωνα με τη μέθοδο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.2 και να αλλάζει έτσι ο συντελεστής Seebeck του αισθητήρα. Η αρχιτεκτονική αυτής της διάταξης φαίνεται στο σχήμα 13. Στο σχήμα 14 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τρία διαφορετικά αέρια, ξηρό αέρα, μεθάνιο και αιθανόλη.

Πειραματικές μετρήσεις για την τάση Seebeck σε τρία διαφορετικά αέρια σαν συνάρτηση της τάσης πόλωσης. Η μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας παρουσία αιθανόλης υποβελθίζει το συντελεστή Seebeck. Η διαφορετική κλίση της καμπύλης για αρνητικές τάσεις στο μεθάνιο και αέρα οφείλεται στη διαφορετική συγκέντρωση επιφανειακών καταστάσεων.



Σχήμα 14

Η ακριβής ανάλυση για τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά αυτής της διάταξης είναι συνδοιασμός όσων αναφέρθηκαν στην παράγραφο 1 και 2. Κάτω από τις ίδιες παραδοχές, μπορούμε να γράψουμε για την τάση που αναπτύσσεται στα άκρα της διάταξης:

$$V_{seeb} = \frac{2}{q} \frac{\delta T}{T_1} (y_R + F) \quad (32)$$

όπου y_R είναι η κλίση στη ζώνη αγωγιμότητας που δημιουργείται από την επιβολή της κάθετης τάσης, F είναι η απόσταση της ζώνης αγωγιμότητας από το επίπεδο Fermi, δT είναι η θερμοκρασιακή βαθμίδα που προκαλείται από την διαφορετική ταχύτητα απορρόφησης στα δύο μισά της επιφάνειας, T_1 είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος και q το φορτίο του ηλεκτρονίου. Μπορούμε τώρα να βρούμε την εξάρτηση της κλίσης της τάσης Seebeck από την τάση πόλωσης:

$$\frac{dV_{seeb}}{dV} \sim qD_s V \quad (33)$$

όπου D_s είναι η πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων και V η τάση πόλωσης. Η παραπάνω σχέση ισχύει στην περίπτωση αρνητικών πολώσεων και περιγράφει ακριβώς αυτό που φαίνεται στο σχήμα 14: Στην περίπτωση του ξηρού αέρα όπου οι επιφανειακές καταστάσεις είναι αρκετές λόγω της απορρόφησης οξυγόνου, η κλίση στην τάση Seebeck είναι μεγάλη. Όταν στο περιβάλλον υπάρχει μεθάνιο οι επιφανειακές καταστάσεις περιορίζονται, με αποτέλεσμα η κλίση να μικραίνει. Στην περίπτωση της αιθανόλης, η επιβολή της τάσης πόλωσης δεν είναι καθοριστική, αφού η μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας περιορίζει σημαντικά τον συντελεστή Seebeck.

6.5 Μελλοντικοί στόχοι

*Θερμοηλεκτρικές
διατάξεις*

Η χρήση του φαινομένου Seebeck σαν οφέλιμο σήμα για την αίσθηση αερίων μπορεί να λύσει αρκετά από τα προβλήματα που έχουν οι αισθητήρες αερίων. Η έρευνα εδώ μπορεί να συμπεριλάβει τη μελέτη εναπόθεσης φίλτρων στην επιφάνεια του αισθητήρα που θα αντικαταστήσει τον καταλύτη. Η χρήση φίλτρων, όχι μόνο θα δώσει διαφορετικές ταχύτητες απορρόφησης και άρα θερμοκρασιακή βαθμίδα στην επιφάνεια, αλλά μπορεί και να αποτρέψει τη διέλευση κάποιων ανεπιθύμητων αερίων προς τον αισθητήρα.

*Διατάξεις ελεγχόμενες
από τάση*

Όσον αφορά τις διατάξεις ελεγχόμενες από τάση, έχουν βρεθεί ότι είναι πολύ υποσχόμενες, όχι μόνο από πλευράς χρήσης αλλά και έρευνας των χαρακτηριστικών αίσθησης. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το χαρακτηρισμό των επιφανειακών καταστάσεων που παρουσιάζονται λόγω των απορροφημένων μορίων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, (1981), ch. 14, p.819.
- 2 C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, to be published in Sensors and Materials.
- 3 C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, EUROSENSORS IX

Κεφάλαιο 7

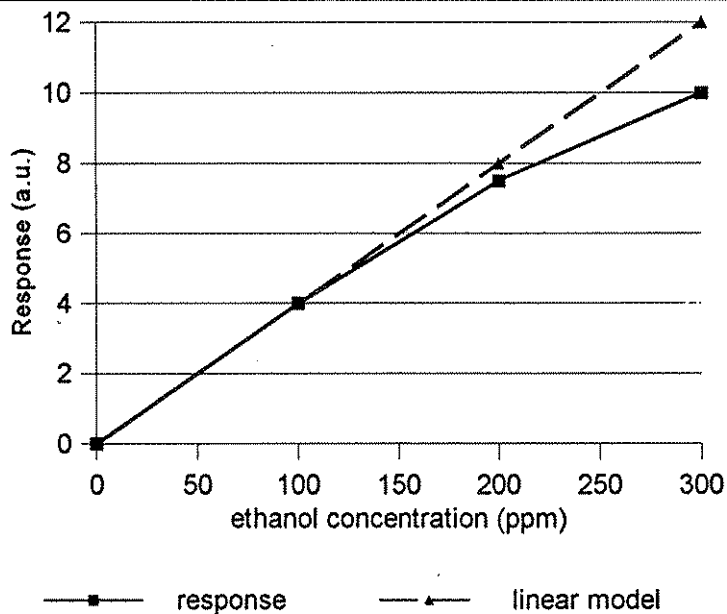
Συστήματα αναγνώρισης αερίων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση αερίων με τη βοήθεια αισθητήρων βασισμένων σε οξείδια μετάλλων. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: αυτές που επεξεργάζονται με μεθόδους της στατιστικής την απόκριση των αερίων και αυτές που χρησιμοποιούν δυναμικά συστήματα όπως τεχνητά νευρωνικά δίκτυα.

7.1 Παραμετρικές τεχνικές

Εισαγωγή Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους είναι δυνατόν να προσεγγιστεί το πρόβλημα της αναγνώρισης αερίων¹: οι παραμετρικές και οι μη παραμετρικές μέθοδοι. Στις παραμετρικές μεθόδους, η διαδικασία ανάγεται στον προσδιορισμό διαφόρων στατιστικών ποσοτήτων του διανύσματος της απόκρισης ή στην εύρεση μιας καμπύλης η οποία προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα, οι παράμετροι της οποίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αναγνώριση. Στις μη παραμετρικές μεθόδους, τα πειραματικά δεδομένα είτε αυτοοργανώνονται είτε, με τη βοήθεια μιας μηχανής που έχει εκπαιδευτεί, ταξινομούνται.

Η απόκριση ενός αισθητήρα οξειδίου του κασσιτέρου από την συγκέντρωση της αιθανόλης είναι σχεδόν γραμμική, πράγμα που οδηγεί στη χρήση ενός γραμμικού μοντέλλου για την αναγνώριση της αιθανόλης από ένα μόνο αισθητήρα.



Σχήμα 1.

Το απλούστερο πρόβλημα που έχει κανείς να λύσει στην αναγνώριση αερίων είναι η διάκριση ενός μόνο αερίου σε ένα ανενεργό περιβάλλον.

Στο σχήμα 1 φαίνεται η τυπική απόκριση ενός αισθητήρα οξειδίου του κασσιτέρου σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης. Εδώ ένα απλό γραμμικό μοντέλλο μπορεί να εφαρμοστεί με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Έτσι, η απόκριση του αισθητήρα μπορεί να γραφεί:

$$g_f - g_i = xc + \varepsilon \quad (1)$$

όπου g_f είναι η αγωγιμότητα παρουσία αιθανόλης και g είναι η αρχική αγωγιμότητα, x είναι η σταθερά αναλογίας του γραμμικού μοντέλλου και ε είναι το λάθος με μέση τιμή μηδέν που προκύπτει από την απόκλιση του μοντέλλου με τα πειραματικά δεδομένα. Στην περίπτωση που αντί για ένα μόνο αισθητήρα χρησιμοποιούμε μια μήτρα αισθητήρων, η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή πινάκων:

$$G = XC + e \quad (2)$$

όπου τώρα το διάνυσμα G περιέχει τη διαφορά που εκφράζεται από τη σχέση 1 για κάθε αισθητήρα της μήτρας.

Πηγαίνοντας ένα βήμα παραπάνω, το παραπάνω απλό μοντέλλο πρέπει να μεταβληθεί έτσι ώστε να συμπεριλάβει την ικανότητα να διακρίνει όχι ένα αλλά περισσότερα αέρια. Μια άμεση εφαρμογή των μεθόδων της στατιστικής οδηγεί στην εύρεση της συσχέτισης των αποκρίσεων των αισθητήρων. Πράγματι, η αναγνώριση θα ήταν αδύνατη αν όλοι οι αισθητήρες είχαν παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα αέρια του ενδιαφέροντος. Αν όμως οι αισθητήρες της μήτρας παρουσιάζουν διαφορές στα χαρακτηριστικά τους, τότε μια μέθοδος με βάση αυτές τις διαφορές θα μπορούσε να διακρίνει τα αέρια. Έτσι, οδηγούμαστε φυσιολογικά στην εύρεση του συντελεστή συσχέτισης:

$$\rho_{ijk} = \frac{\sum_{i=1}^n (g_{ijk} - \bar{g}_{jk})(g_{il}^s - \bar{g}_{il}^s)}{\sum_{i=1}^n (g_{ijk} - \bar{g}_{jk})(g_{il}^s - \bar{g}_{il}^s)^2} \quad (3)$$

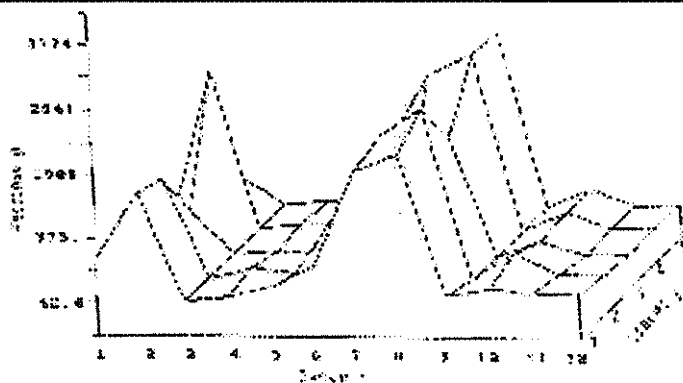
όπου g_{ijk} είναι η απόκριση του αισθητήρα i στο αέριο j σε συγκέντρωση k , και g_{il}^s είναι απόκριση του ίδιου αισθητήρα σε ένα αέριο l που χρησιμοποιείται για βαθμονόμηση. Η μέθοδος αυτή αισιοδοξεί το φάσμα βαθμονόμησης να είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του αερίου, πράγμα που οδηγεί σε ένα συστηματικό λάθος που εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

Σύμφωνα πάντα με τη χρήση παραμετρικών μεθόδων, η αξιοπιστία μιας μήτρας αισθητήρων μπορεί να οριστεί με βάση έναν παράγοντα αξιοπιστίας R_{ij} σύμφωνα με τη σχέση:

$$R_{ij} = 1 - \frac{\sigma(g_{ij}^n)}{\bar{g}_{ij}^n} \quad (4)$$

όπου το σ δηλώνει την τυπική απόκλιση της απόκρισης. Στο σχήμα 2 φαίνεται η απόκριση δώδεκα αισθητήρων σε πέντε αέρια. Υπολογίζοντας τον συντελεστή αξιοπιστίας, προκύπτει ο πίνακας 1. Εδώ, το επίπεδο αξιοπιστίας διατηρείται αρκετά υψηλό με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι οι δώδεκα αισθητήρες του σχήματος 2 είναι αρκετοί για τη διάκριση των πέντε αερίων.

Η απόκριση δώδεκα αισθητήρων σε πέντε αέρια μπορεί να δώσει στοιχεία για τον υπολογισμό του επιπέδου αξιοπιστίας της χρήσης αυτών των αισθητήρων για την διάκριση των αερίων.



Σχήμα 2.

Στον διπλανό πίνακα φαίνονται οι παράγοντες αξιοπιστίας για τους αισθητήρες του σχήματος 2. Σε γενικές γραμμές παρατηρεί κανείς ότι ο παράγοντας αξιοπιστίας διατηρείται σε υψηλά επίπεδα, πράγμα που σημαίνει ότι αυτοί οι αισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για την αναγνώριση των πέντε αερίων, ακόμα και αν οι συγκεντρώσεις των αερίων δεν είναι προκαθορισμένες.

Αισθητήρας	Παράγοντας Αξιοπιστίας				
	Αέριο 1	Αέριο 2	Αέριο 3	Αέριο 4	Αέριο 5
1	0.97	0.96	0.98	0.99	0.86
2	0.98	0.96	0.99	0.97	0.96
3	0.96	0.92	0.05	0	0.68
4	0.96	0.8	0.95	0.97	0.99
5	0.97	0.96	0.95	0.94	0.8
6	0.95	0.92	0.97	0.97	0.78
7	0.92	0.88	0.8	0.9	0.87
8	0.92	0.9	0.92	0.98	0.57
9	0.97	0.97	0.85	0.96	0.87
10	0.93	0.87	0.94	0.94	0.89

11	0.99	0.96	0.96	0.98	0.88
12	0.94	0.96	0.98	0.98	0.85

*Σταθερότητα
αισθητήρων*

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση των αισθητήρων για τη χρησιμοποίησή τους σε μια μήτρα συναντά το πρόβλημα της σταθερότητας των αισθητήρων². Αν υποθέσουμε ότι παίρνουμε την απόκριση ενός αισθητήρα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του, τότε αυτό μπορεί να αποτελέσει ένα διάνυσμα, του οποίου οι συνιστώσες θα είναι οι αποκρίσεις σε κάποιες προεπιλεγμένες θερμοκρασίες. Με την πάροδο του χρόνου όμως, το διάνυσμα αυτό θα αλλάζει θέση. Ένα κριτήριο για το κατά πόσο μπορεί ένας αισθητήρας να χρησιμοποιηθεί για την διάκριση δύο αερίων μπορεί λοιπόν να διατυπωθεί με βάση αυτή την παρατήρηση. Αρχικά, κανονικοποιούμε το διάνυσμα απόκρισης έτσι ώστε να έχει μέτρο τη μονάδα. Αυτό μπορεί να γίνει σύμφωνα με τη σχέση:

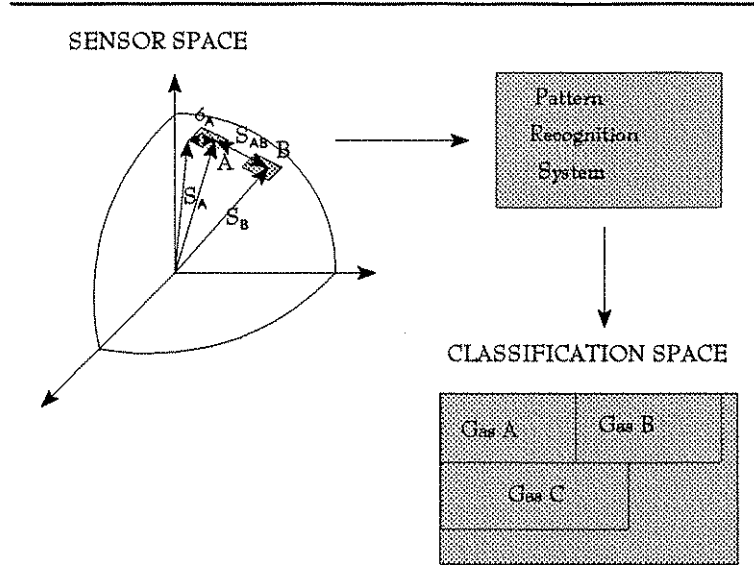
$$x_i' = \frac{x_i}{\left(\sum_{j=1}^N x_j^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

όπου x_i' είναι η κανονικοποιημένη συντεταγμένη του διανύσματος. Αν σ_A και σ_B είναι τα πλάτη των περιοχών στα οποία κινούνται τα διανύσματα αποκρίσεων στα αέρια A και B και S_{AB} είναι η απόσταση των κέντρων των δύο περιοχών, τότε η ποσότητα:

$$R = \frac{S_{AB}}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}} \quad (6)$$

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό του αισθητήρα. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι αν οι μετακινήσεις του διανύσματος απόκρισης των αισθητήρων περιορίζονται μέσα σε περιοχές που δεν επικαλύπτονται, τότε με τη βοήθεια ενός απλού αλγόριθμου (για παράδειγμα μιας μεθόδου που θα διακρίνει τα όρια αυτών των περιοχών) μπορεί να γίνει αναγνώριση. Αυτό βέβαια σημαίνει πως πρέπει να ελέγξουμε τις αποκρίσεις των αισθητήρων για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Στο σχήμα 3 φαίνονται πάνω στη μοναδιαία σφαίρα οι περιοχές που κινούνται οι αποκρίσεις ενός αισθητήρα σε δύο αέρια. Στο σχήμα αυτό έχει υποθεθεί πως οι περιοχές αυτές δεν επικαλύπτονται και έτσι είναι δυνατή η διάκρισή τους.

Οι περιοχές που κινούνται τα διανύσματα απόκρισης σε διάφορα αέρια των αισθητήρων όταν δεν επικαλύπτονται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν είσοδος σε ένα σύστημα αναγνώρισης, έτσι ώστε τα διάφορα αέρια να ταξινομηθούν σε κλάσεις.



Σχήμα 3.

Αν ο παράγοντας αξιοπιστίας λοιπόν είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας τότε ο αισθητήρας θα μπορεί να διακρίνει με επιτυχία τα δύο αέρια. Η περιοχή στην οποία κινείται το διάνυσμα απόκρισης του αισθητήρα μπορεί να υπολογιστεί με την πραγματοποίηση μιας σειράς πειραμάτων που έχουν σαν σκοπό να καταγράψουν αυτήν την περιοχή. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε για τον χαρακτηρισμό αισθητήρων οξειδίου του κασσιτέρου και οξειδίου του ινδίου με διάφορα πάχη πλατίνας και παλλαδίου στις επιφάνειές τους. Στους δύο επόμενους πίνακες δίνονται οι τιμές της παραμέτρου R καθώς και τα αποτελέσματα της εφαρμογής ενός απλού αλγόριθμου για την διάκριση μεταξύ των αερίων.

Οι τιμές της παραμέτρου R για συνολικά 250 κύκλους μέτρησεις και τα αποτελέσματα της εφαρμογής ενός απλού αλγόριθμου αναγνώρισης δίνονται στον διπλανό πίνακα. Παρατηρήστε ότι η αναγνώριση είναι επιτυχής για αρκετά μεγάλες τιμές του R. Οι αισθητήρες είναι κατασκευασμένοι από οξείδιο του κασσιτέρου.

(a) Effect of aging				
aging	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
0-50	3,28	8,43	0,60	4,19
50-100	3,57	5,18	0,41	0,29
100-150	0,11	0,42	0,13	0,07
150-250	0,90	0,26	0,20	0,79
(b) Resolving factor, 100-150 aging cycles				
	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
CO	0	7,46	18,55	26,67
CH ₄	*	0	11,67	12,92
C ₂ H ₅ OH	*	*	0	3,07
(c) Resolving factor, 150-250 aging cycles				
	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
CO	0	4,32	2,86	2,65
CH ₄	*	0	16,33	7,20
C ₂ H ₅ OH	*	*	0	1,34
(d) Classification results				
aging	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
0-50	CO	CO	C ₂ H ₅ OH	CO
50-100	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
100-150	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
150-250	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH

Οι τιμές της παραμέτρου R για συνολικά 250 κύκλους μέτρησις και τα αποτελέσματα της εφαρμογής ενός απλού αλγόριθμου αναγνώρισης δίνονται στον διπλανό πίνακα. Παρατηρήστε ότι η αναγνώριση είναι επιτυχής για αρκετά μεγάλες τιμές του R. Οι αισθητήρες είναι κατασκευασμένοι από οξείδιο του ινδίου.

(a) Effect of aging				
aging	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
0-50	13,63	8,69	7,06	7,47
50-100	11,34	0,09	5,15	7,43
100-150	10,28	0,25	1,29	1,46
150-250	6,34	0,08	0,57	1,33
(b) Resolving factor, 100-150 aging cycles				
	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
CO	0	0,99	1,28	0,85
CH ₄	*	0	7,22	8,20
C ₂ H ₅ OH	*	*	0	6,85
(c) Resolving factor, 150-250 aging cycles				
	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
CO	0	1,73	2,08	1,38
CH ₄	*	0	16,61	9,23
C ₂ H ₅ OH	*	*	0	9,51
(d) Classification results				
aging	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
0-50	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₅ OH
50-100	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
100-150	CH ₄	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀
150-250	CO	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₁₀

7.2 Μη παραμετρικές τεχνικές

Εισαγωγή Στις μεθόδους αυτές, η ταξινόμηση των αερίων γίνεται μετασχηματίζοντας το διάνυσμα εισόδου με τέτοιο τρόπο ώστε να αποκαλύπτονται οι διαφορές των αισθητήρων στα διάφορα αέρια. Η βασική διαδικασία που πραγματοποιείται εδώ είναι η προεπεξεργασία των δεδομένων. Μια από τις πιο βασικές εφαρμογές των μεθόδων αυτών είναι ο χαρακτηρισμός της καταλληλότητας των αισθητήρων σε συστήματα αναγνώρισης. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές αναγνώρισης παρέχοντας τη δυνατότητα της επιλεκτικής χρήσης κάποιων αισθητήρων, μειώνοντας ταυτόχρονα τον αριθμό τους.

Επιλογή αισθητήρων με αναγωγή τους στο χώρο των συσχετίσεών τους

Η πιο συνηθισμένη προεπεξεργασία είναι η κανονικοποίηση των αποκρίσεων των αισθητήρων σύμφωνα με τη σχέση:

$$g'_{ij} = \frac{g_{ij} - \bar{g}_i}{\sigma_i} \quad (7)$$

όπου:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (g_{ik} - \bar{g}_i)^2 \quad (8)$$

Με τον τρόπο αυτόν, η απόκριση μετασχηματίζεται σε ένα διάνυσμα που έχει μέση τιμή μηδέν και τυπική απόκλιση ένα. Στους παρακάτω δύο πίνακες φαίνονται οι κανονικοποιημένες αποκρίσεις τεσσάρων αισθητήρων που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της παχιάς στρωμάτωσης στο μονοξείδιο του άνθρακα και στην αιθανόλη.

Κανονικοποιημένη απόκριση των αισθητήρων στο μονοξείδιο του άνθρακα.

	Αισθητήρας 1	Αισθητήρας 2	Αισθητήρας 3	Αισθητήρας 4
150 °C	-1.15	-0.28	-0.86	-0.17
250 °C	0.51	-0.75	-0.23	-0.9
350 °C	0.64	1.13	1.09	1.07

Κανονικοποιημένη απόκριση των αισθητήρων στην αιθανόλη.

	Αισθητήρας 1	Αισθητήρας 2	Αισθητήρας 3	Αισθητήρας 4
150 °C	-1.02	-0.67	-0.89	0.04
250 °C	0.04	-0.47	-0.19	-1.02
350 °C	0.97	1.15	1.08	0.98

Μπορούμε τώρα να βρούμε το συντελεστή συσχέτισης για κάθε ζευγάρι αισθητήρων. Αυτό θα μας επιτρέψει να δούμε ποιοί αισθητήρες συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο στα δύο αέρια και ποιοί παρουσιάζουν διαφορές. Σημειώνουμε εδώ, πως πανομοιότυποι αισθητήρες δεν θα μας δώσουν καμία πληροφορία παραπάνω από ότι αν χρησιμοποιήσουμε μόνο τον ένα από αυτούς. Ο συντελεστής συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_{ij} = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N g_{ik} g_{jk} \quad (9)$$

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι συντελεστές συσχέτισης των τεσσάρων αισθητήρων στα δύο αέρια.

*Κανονικοποιημένη
απόκριση των
αισθητήρων στο
μονοξείδιο του άνθρακα.*

Αισθητήρας	1	2	3	4
1	1	0.39	0.78	0.21
2		1	0.87	0.98
3			1	0.77
4				1

*Κανονικοποιημένη
απόκριση των
αισθητήρων στην
αιθανόλη.*

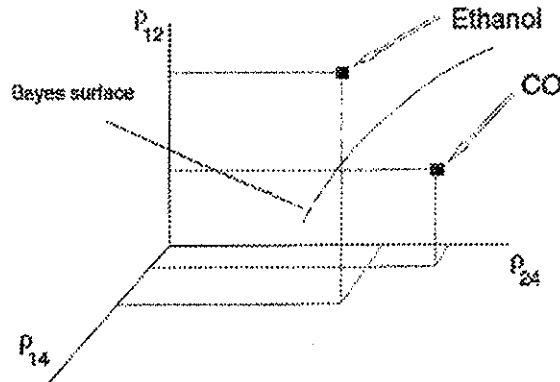
Αισθητήρας	1	2	3	4
1	1	0.89	0.98	0.43
2		1	0.96	0.79
3			1	0.61
4				1

Παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες 2 και 3 παρουσιάζουν πολύ μεγάλους συντελεστές συσχέτισης και στα δύο αέρια. Έτσι, αρκεί να επιλέξουμε μόνο έναν από τους δύο, έστω τον αισθητήρα 2. Η αρχική λοιπόν μήτρα τεσσάρων αισθητήρων βρέθηκε ότι μπορεί να δώσει την ίδια περίπου πληροφορία αν χρησιμοποιήσουμε μόνο τρεις από αυτούς.

Πηγαίνοντας ένα βήμα πιο μπροστά, μπορούμε να σχεδιάσουμε το διάγραμμα των συσχετίσεων των τριών αισθητήρων που επιλέξαμε στο χώρο των συσχετίσεων. Σύμφωνα με τη μέθοδο που ακολουθήθηκε, εξασφαλίζουμε ότι τα δύο διανύσματα (ένα για το μονοξείδιο του άνθρακα και ένα για την αιθανόλη) θα

έχουν τη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους. Αυτό και μόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναγνώριση των δύο αερίων με τη βοήθεια μιας διαχωριστικής επιφάνειας, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Στο χώρο των συσχετίσεων, είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα διανύσματα που αντιστοιχούν στα δύο αέρια με τη βοήθεια μια επιφάνειας Bayes.



Σχήμα 4.

7.3 Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα

Εισαγωγή

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα είναι μια μέθοδος παράλληλης επεξεργασίας που μιμούνται τις υπολογιστικές δυνατότητες βιολογικών συστημάτων χρησιμοποιώντας ένα αριθμό από αλληλοσυνδεόμενες υπολογιστικές μονάδες. Οι μονάδες αυτές λέγονται νευρώνες και το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι ενεργοποιούνται όταν παρουσιαστούν οι κατάλληλες συνθήκες στην είσοδό τους. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της χρήσης των νευρωνικών δικτύων σε διάφορες εφαρμογές αναφέρονται παρακάτω³:

Αναγνώριση προτύπων

Πολλά νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται σαν ταξινομητές. Σε πολλές μάλιστα εφαρμογές, η χρήση τους είναι αναγκαία, λόγω της ικανότητάς τους να διαχωρίζουν κλάσεις που δεν είναι συνεκτικές στο χώρο των προτύπων. Οι κλασικές μέθοδοι της στατιστικής μπορούν να διαχωρίσουν τις κλάσεις με την εύρεση των συνόρων τους. Βασική λοιπόν προϋπόθεση για την επιτυχία

των κλασικών μεθόδων είναι οι κλάσεις να είναι ομαδοποιημένες στο χώρο των προτύπων. Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό των νευρωνικών δικτύων όταν χρησιμοποιούνται σαν ταξινομητές είναι η ικανότητά τους να αναγνωρίζουν τα πρότυπα ακόμα και αν αυτά έχουν υποστεί γραμμικούς μετασχηματισμούς, για παράδειγμα περιστροφές ή μεγεθύνσεις.

Επεξεργασία σημάτων

Η χρήση των νευρωνικών δικτύων στην επεξεργασία σημάτων έχει καθιερωθεί για περισσότερο από τρεις δεκαετίες. Η αφαίρεση θορύβου από αναλογικά σήματα, η αναπαραγωγή απολεσθέντων δεδομένων και η πρόβλεψη της εξέλιξης ενός σήματος είναι τυπικές εφαρμογές. Πολλές φορές μάλιστα αναδρομικά δίκτυα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία προτύπων ελαχιστοποιώντας την επίδραση παρασιτικών φαινομένων. Τέλος, η χρήση των νευρωνικών δικτύων έχει επεκταθεί σε κατάτμηση και συμπίκνωση δεδομένων.

Προσαρμοστικός έλεγχος

Ο έλεγχος πραγματικού χρόνου σε διάφορες εφαρμογές είναι καθοριστικός για την εξέλιξη των συστημάτων αυτών. Εδώ οι κλασικές μέθοδοι, όπως τα φίλτρα Kalman, μπορούν να προσφέρουν υπηρεσίες που όμως πολύ δύσκολα μπορούν να παραμετροποιηθούν. Η χρήση των νευρωνικών δικτύων στο χώρο αυτό έχει δώσει τη δυνατότητα εύκολης παρατήρησης της εξέλιξης αυτών των συστημάτων και ταυτόχρονης ενσωμάτωσης στους προσαρμοστικούς κανόνες στοιχείων της λειτουργίας των έμπειρων συστημάτων.

Βελτιστοποίηση

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα έχουν δώσει ταχύτατες λύσεις σε προβλήματα βελτιστοποίησης και χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο σε συστήματα αυτόματης σχεδίασης. Η χρήση αναδρομικών νευρωνικών δικτύων μπορεί να δώσει σε ελάχιστο χρόνο (όσο διαρκεί η αποκατάσταση ενός ηλεκτρικού κυκλώματος στη μόνιμη κατάσταση) λύση σε πολλά προβλήματα μη πολυωνυμικής πολυπλοκότητας.

Μοντελοποίηση πολύπλοκων φαινομένων

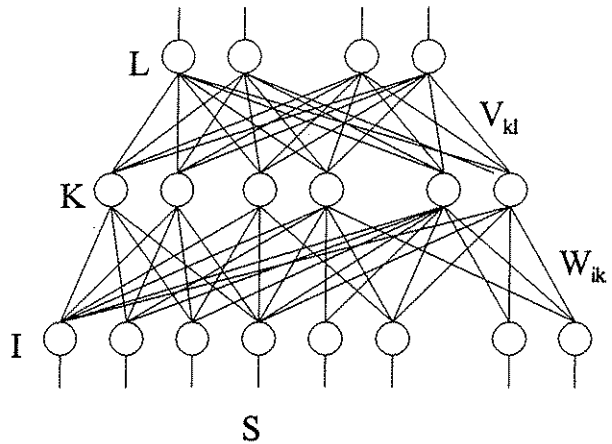
Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και για την μοντελοποίηση πολύπλοκων και συνεχών διεργασιών. Εδώ η εκπαίδευση αυτών των δικτύων γίνεται με στόχο την αναπαραγωγή της συμπεριφοράς κάποιων συστημάτων ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα εξομίωσης.

Πολυεπίπεδο μη ανατροφοδοτούμενο νευρωνικό δίκτυο και αναγνώριση αερίων

Ένα από τα πιο διαδεδομένα νευρωνικά δίκτυα για αναγνώριση αερίων είναι το πολυεπίπεδο μη ανατροφοδοτούμενο νευρωνικό δίκτυο (multilayer feedforward). Εδώ οι νευρώνες κατανέμονται σε επίπεδα, και οι επιτρεπτές συνδέσεις είναι μόνο αυτές μεταξύ

δύο διαδοχικών επιπέδων. Κάθε σύνδεση περιλαμβάνει ένα βάρος με το οποίο πολλαπλασιάζει το σήμα που μεταφέρει. Κατά τη διαδικασία εκμάθησης τα βάρη αυτά αλλάζουν με στόχο να ελαχιστοποιήσουν μια συνάρτηση λάθους, που δεν είναι τίποτε άλλο από την απόκλιση του δικτύου από την επιθυμητή του συμπεριφορά. Έτσι, η διαδικασία εκμάθησης απαιτεί οπωσδήποτε κάποιον να την επιβλέπει. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διάταξη ενός δικτύου με τρία επίπεδα.

Ένα τυπικό μη ανατροφοδοτούμενο νευρωνικό επίπεδο με τρία επίπεδα. Η έξοδος αποτελείται από L νευρώνες, το δεύτερο επίπεδο από K νευρώνες και η είσοδος από I νευρώνες.



Σχήμα 5.

Η έξοδος του παραπάνω δικτύου μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$L_l = f \left(\sum_{k=1}^K K_k v_{kl} \right) \quad (10)$$

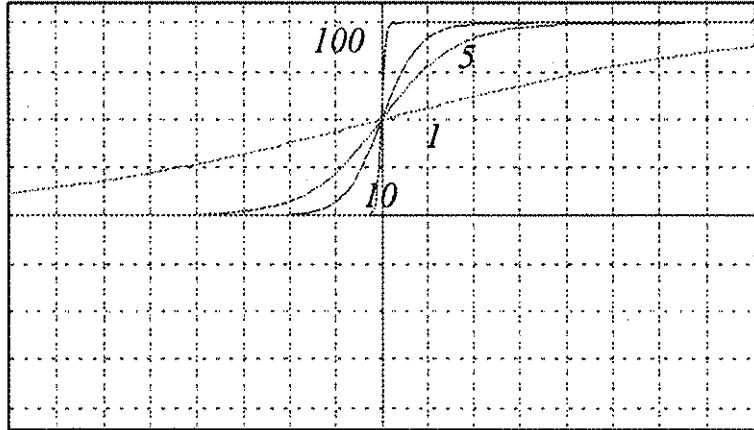
όπου:

- L_l είναι η έξοδος l του δικτύου
- K_k είναι η έξοδος του k νευρώνα του δεύτερου επιπέδου του δικτύου
- v_{kl} είναι το βάρος του συνδέσμου μεταξύ του k νευρώνα του δεύτερου επιπέδου με τον l νευρώνα του επιπέδου εξόδου
- f είναι η συνάρτηση ενεργοποίησης του κάθε νευρώνα που στην ανάλυση που θα ακολουθήσει έχει τη μορφή:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-ax}} \quad (11)$$

όπου το a είναι μια σταθερά που καθορίζει πόσο απότομη θα είναι η ενεργοποίηση του νευρώνα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η εξάρτηση της συνάρτησης ενεργοποίησης για διάφορες τιμές της παραμέτρου a .

Εξάρτηση της
συνάρτησης
ενεργοποίησης για
διάφορες τιμές της
παραμέτρου a



Σχήμα 6.

Η έξοδος του k νευρώνα του δεύτερου επιπέδου δίνεται από τη σχέση:

$$K_k = f\left(\sum_{i=1}^I I_i w_{ik}\right) \quad (12)$$

όπου I_i είναι η έξοδος του i νευρώνα του πρώτου επιπέδου και w_{ik} είναι το βάρος του συνδέσμου μεταξύ του i νευρώνα του επιπέδου εισόδου με τον k νευρώνα του δεύτερου επιπέδου. Τέλος, αυτή η τιμή δίνεται:

$$I_i = f(S_i) \quad (13)$$

όπου S_i είναι η απόκριση του i αισθητήρα. Συγκεντρώνοντας τις παραπάνω σχέσεις, μπορούμε να γράψουμε:

$$L_l = f\left(\sum_{k=1}^K f\left(\sum_{i=1}^I f(S_i) w_{ik}\right) v_{kl}\right) \quad (14)$$

Με βάση την παραπάνω σχέση μπορούμε να βρούμε την εξάρτηση της εξόδου του δικτύου από τα βάρη των συνδέσεων. Για να το πετύχουμε αυτό θα βρούμε τις μερικές παραγώγους της συνάρτησης της εξόδου ως προς κάθε βάρος. Έτσι, προκύπτει:

$$\frac{\partial L_l}{\partial v_{k'l'}} = a L_l (1 - L_l) K_{k'} \delta_{ll'} \quad (15)$$

και:

$$\frac{\partial L_l}{\partial w_{i'k'}} = a^2 L_l (1 - L_l) K_{k'} (1 - K_{k'}) v_{k'l'} f(S_{i'}) \quad (16)$$

Κατά το στάδιο της εκμάθησης τώρα, υπάρχει ένα σύνολο από κλάσεις που πρόκειται να εκπαιδευθούν το δίκτυο. Κάθε φορά που τροφοδοτείται μια κλάση στην είσοδο, η απόκριση του δικτύου συγκρίνεται με την επιθυμητή. Έτσι, προκύπτει ένα λάθος που εκφράζεται με τη σχέση:

$$E = \sum_{l=1}^L (D_l - L_l)^2 \quad (17)$$

όπου D_l είναι η επιθυμητή έξοδος του νευρώνα l . Έτσι πρέπει να βρεθούν τέτοια βάρη στις συνδέσεις των νευρώνων ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παραπάνω έκφραση. Η μέθοδος που ακολουθείται είναι κάθε φορά που μια κλάση έρχεται στην είσοδο του δικτύου, να μεταβάλλονται όλα τα βάρη προς εκείνη την κατεύθυνση που ελαττώνουν το λάθος. Έτσι, κάθε βάρος q μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$q_{\text{νέο}} = q_{\text{παλιό}} - n \frac{\partial E}{\partial q}$$

όπου n είναι μια σταθερά μεταξύ του μηδέν και ένα. Έτσι, με τη βοήθεια των σχέσεων για τις μερικές παραγώγους που βρήκαμε παραπάνω προκύπτει:

$$v_{k'l'}^{(\text{νέο})} = v_{k'l'}^{(\text{παλιό})} - 2n (D_{l'} - L_{l'}) a L_{l'} (1 - L_{l'}) K_{k'} \quad (19)$$

και:

$$w_{i'k'}^{(\text{νέο})} = w_{i'k'}^{(\text{παλιό})} - 2n \sum_{l=1}^L (D_l - L_l) a^2 L_l (1 - L_l) K_{k'} (1 - K_{k'}) v_{k'l'} f(S_{i'}) \quad (20)$$

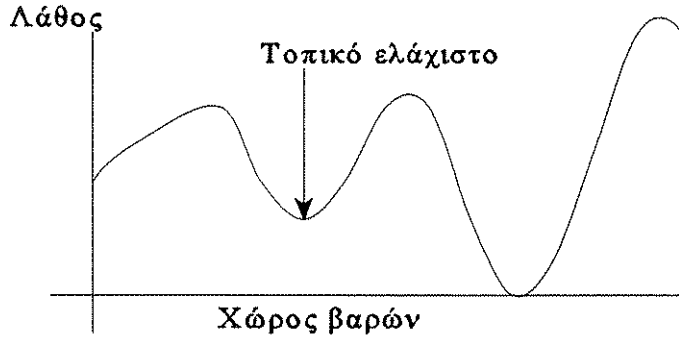
Μετά από πολλές επαναλήψεις, τα βάρη του δικτύου θα

ρυθμιστούν έτσι ώστε το δίκτυο να δίνει σωστές απαντήσεις για κάθε είσοδο που του εφαρμόζεται.

Προλήματα που παρουσιάζονται με την εκπαίδευση των μη ανατροφοδοτούμενων πολυεπίπεδων νευρωνικών δικτύων

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε πως η διαδικασία εκμάθησης όπως περιγράφηκε παρουσιάζει τρία προβλήματα, όταν χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές αναγνώρισης αερίων. Το πρώτο από αυτά, που είναι ένα γενικό πρόβλημα σε αυτά τα δίκτυα είναι το κλειδωμα του δικτύου σε τοπικά ελάχιστα. Πιο αναλυτικά, η όλη διαδικασία έχει να κάνει με την αναζήτηση ενός ελάχιστου της συνάρτησης λάθους. Κανείς δεν εξασφαλίζει όμως ότι αυτό το ελάχιστο δε θα είναι ένα τοπικό ελάχιστο όπου το δίκτυο θα κλειδωθεί και θα δίνει λανθασμένες απαντήσεις. Μια τέτοια κατάσταση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

Η αναζήτηση στο χώρο των βαρών ενός διανύσματος που θα ελαχιστοποιεί την συνάρτηση βάρους μπορεί να συναντήσει τοπικά ελάχιστα που κλειδώνουν το δίκτυο.

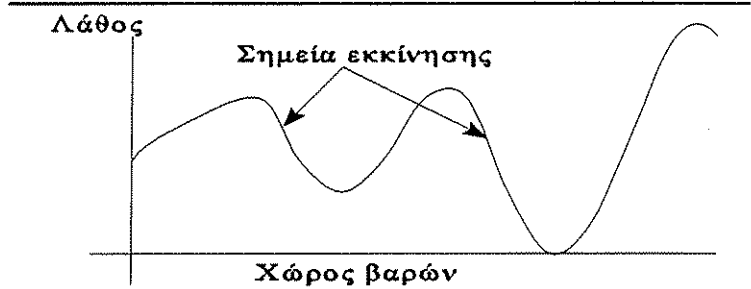


Σχήμα 7.

Υπάρχουν διάφορες λύσεις για την αντιμετώπιση της παραπάνω ανεπιθύμητης κατάστασης. Η πιο διαδεδομένη είναι αυτή της εξομοιωμένης απόπτωσης, όπου επιτρέπεται στα βάρη να αποκτούν τιμές που ίσως να μεγαλώνουν το λάθος. Η πιθανότητα να συμβεί κάτι τέτοιο εξαρτάται από μια παράμετρο (θερμοκρασία του συστήματος) που με την πάροδο του χρόνου ελαττώνεται. Η μέθοδος θυμίζει την αργή ψύξη ενός στερεού που βρίσκεται σε υγρή κατάσταση και εξασφαλίζει την κρυστάλλωση στο κανονικό πλέγμα (ολικό ελάχιστο). Αν η ψύξη γίνει απότομα, είναι πιθανόν το στερεό να κρυσταλλωθεί σε κάποιο άλλο σύστημα (τοπικό ελάχιστο). Η μέθοδος αυτή τέλος, παρόλο που εξασφαλίζει τον απεγκλωβισμό από τα τοπικά ελάχιστα, είναι πολύ αργή και δεν υπάρχει κάποιος τρόπος να καθοριστεί η ταχύτητα ψύξης. Μια πιο απλή και πρακτική μέθοδος, βασίζεται στο γεγονός ότι η σταθεροποίηση του δικτύου σε κάποιο ελάχιστο

εξαρτάται από το σημείο εκκίνησης της όλης διαδικασίας. Ετσι όταν ανιχνευθεί κατά τη διάρκεια της εκμάθησης ένα τοπικό ελάχιστο, η διαδικασία τελειώνει, νέα βάρη αντιστοιχίζονται στους συνδέσμους με τυχαίο τρόπο και η εκμάθηση ξαναρχίζει. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται πως εξαρτάται το σημείο σταθεροποίησης του δικτύου από το σημείο εκκίνησης.

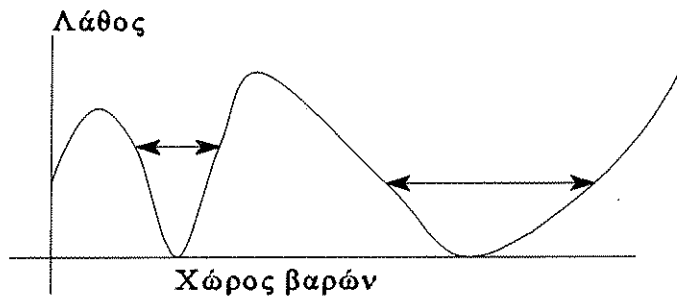
Η σταθεροποίηση του δικτύου σε κάποιο ελάχιστο του λάθους συνδέεται άμεσα με το σημείο εκκίνησης της επαναληπτικής μεθόδου.



Σχήμα 8.

Ένα δεύτερο πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση αυτών των δικτύων σε εφαρμογές αναγνώρισης αερίων είναι η αστάθεια. Αναφερόμενοι πάλι στην αναζήτηση ενός ελαχίστου της συνάρτησης λάθους, δεν εξασφαλίζεται με τη μέθοδο που αναφέραμε η μορφή που θα έχει το ελάχιστο που θα κλειδωθεί το δίκτυο. Ετσι, είναι δυνατόν να βρεθεί ένα αρκετά πλατύ ελάχιστο, που μικρές μεταβολές στην είσοδο ή ακόμα και θόρυβος θα αφήνουν την τιμή του λάθους αρκετά μικρή. Υπάρχει όμως και το ενδεχόμενο να βρεθεί ένα ελάχιστο που να είναι αρκετά οξύ, με αποτέλεσμα το δίκτυο να είναι πολύ ευαίσθητο στο θόρυβο. Η κατάσταση αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Η μορφή του ελαχίστου στο οποίο θα κλειδωθεί το δίκτυο είναι καθοριστική για την απόρριψη θορύβου και την ανεκτικότητα του δικτύου σε μικρές διακυμάνσεις της εισόδου.

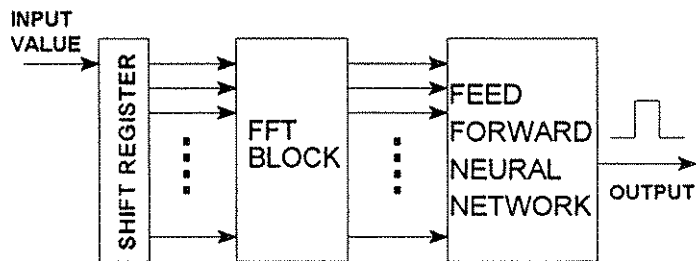


Σχήμα 9.

Τέλος, ένα τελευταίο πρόβλημα που ανακύπτει στην περίπτωση των αισθητήρων αερίων, είναι το γεγονός ότι ενώ μπορεί να παραμένουν καλοί αισθητήρες, τα χαρακτηριστικά τους αλλάζουν πολύ γρήγορα με τη χρήση τους. Το δίκτυο λοιπόν που θα δέχεται είσοδο από τέτοιους αισθητήρες πρέπει να έχει συναρτήσεις ενεργοποίησης που δεν θα είναι ούτε πολύ απότομες, έτσι ώστε να αυξάνουν τη διάρκεια ζωής του δικτύου αλλά ούτε πολύ ομαλές για να μην αναμειγνύονται τα πρότυπα. Και εδώ δεν υπάρχει συστηματικός τρόπος για να λυθεί αυτό το πρόβλημα παρά μόνο η πειραματική διαδικασία.

Στο σημείο αυτό θα δούμε μια εφαρμογή των μη ανατροφοδοτούμενων πολυεπίπεδων νευρωνικών δικτύων για την εξουδετέρωση της επίδρασης της αιθανόλης κατά την αίσθηση του μονοξειδίου του άνθρακα⁴. Επίσης, η αναγνώριση θα γίνει κατά το στάδιο της εισαγωγής του αερίου και όχι όταν έχει ήδη αποκατασταθεί η μόνιμη κατάσταση στους αισθητήρες. Ετσι, έχουμε να κάνουμε με την αναγνώριση ενός σήματος που μεταβάλλεται με το χρόνο. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η τοπολογία που χρησιμοποιήθηκε.

Σχηματικό διάγραμμα του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για αναγνώριση μονοξειδίου του άνθρακα από τα μεταβατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Το σύστημα μετατρέπει την απόκριση στο χώρο συχνότητας ώστε το πρότυπο εισόδου να είναι σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα.

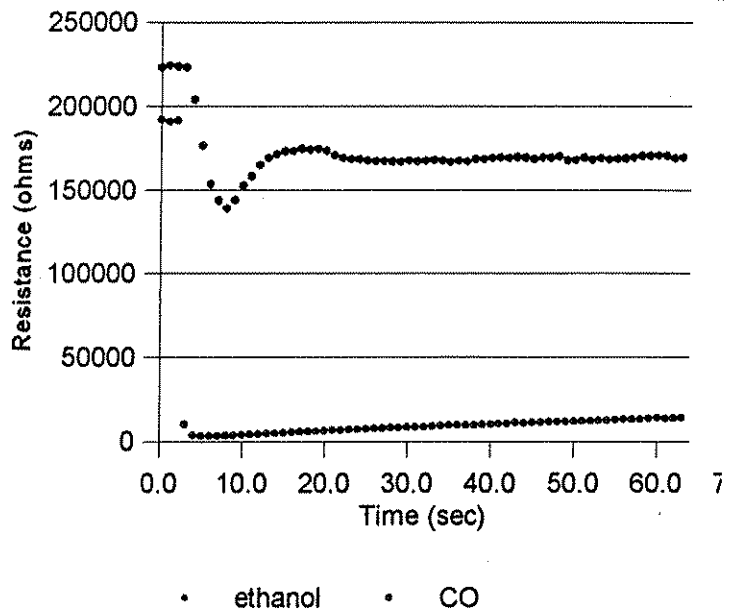


Σχήμα 10.

Η απόκριση του αισθητήρα αρχικά τοποθετείται σε ένα καταχωρητή ολίσθησης με τριάντα δύο θέσεις. Ετσι, κάθε φορά στον καταχωρητή υπάρχει ένα στιγμιότυπο της απόκρισης του αισθητήρα. Στη συνέχεια, το διάνυσμα που είναι αποθηκευμένο στον καταχωρητή, υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier

σύμφωνα με τον αλγόριθμο FFT (Fast Fourier Transform). Αυτό γίνεται για τον απλό λόγο ότι σε ένα σήμα που ολισθαίνει στο χρόνο, το πλάτος του μετασχηματισμού Fourier είναι αμετάβλητο. Στη συνέχεια το μετασχηματισμένο σήμα τροφοδοτεί ένα νευρωνικό δίκτυο με 32 εισόδους, 8 νευρώνες στο μεσαίο επίπεδο και μία έξοδο. Ο στόχος εδώ είναι να εκπαιδευτεί το δίκτυο να ανγνωρίζει τη μεταβατική καμπύλη της απόκρισης ενός αισθητήρα όταν εκτεθεί σε μια ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα. Φυσικά ένα τέτοιο σύστημα θα έβρισκε εφαρμογές μόνο σε περιπτώσεις απότομης έκλισης αερίου. Μια περισσότερο ανεπτυγμένη σχεδίαση θα λάμβανε υπ' όψιν της και την ταχύτητα με την οποία εισάγεται στο θάλαμο μέτρησης το αέριο, έτσι ώστε να μπορούμε να καταγράψουμε την ελάχιστη ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης που μπορεί να αισθανθεί το σύστημα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η τυπική απόκριση ενός αισθητήρα οξειδίου του κασσιτέρου τη στιγμή που εκτείνεται σε αιθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα. Φαίνεται καθαρά από το σχήμα αυτό πως τα μεταβατικά φαινόμενα είναι καθοριστικά.

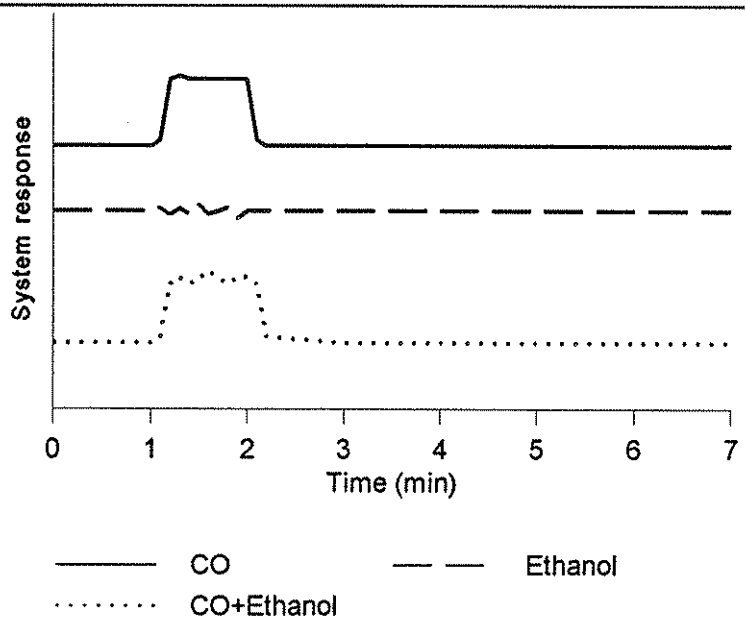
Χαρακτηριστικές καμπύλες απόκρισης κατά τη διάρκεια της εισαγωγής μονοξειδίου του άνθρακα και αιθανόλης στο περιβάλλον του αισθητήρα.



Η υποβάθμιση της αντίστασης κατά την έκθεση του αισθητήρα σε μονοξείδιο του άνθρακα οφείλεται στην διαφορετική ταχύτητα αντίδρασης του μορίου CO με τα απορροφημένα O²⁻ και O⁻.

Παρατηρούμε ότι και τα δύο μεταβατικά φαινόμενα διαρκούν μερικά δευτερόλεπτα. Η απόκριση του αισθητήρα δειγματοληπτείται κάθε 2 δευτερόλεπτα έτσι ώστε κάθε φορά στον καταχωρητή ολίσθησης να υπάρχει ένα στιγμιότυπο διάρκειας περίπου ενός λεπτού. Το χρονικό αυτό διάστημα είναι πολύ μεγαλύτερο από το χρόνο που διαρκεί το μεταβατικό φαινόμενο. Πρίν και μετά την εκδήλωση αυτού του φαινομένου, η απόκριση είναι σχεδόν ευθεία γραμμή. Ο μετασχηματισμός Fourier λοιπόν του σήματος θα παραμένει σχεδόν σταθερός για το ίδιο χρονικό διάστημα. Ετσι, κατά τη διαδικασία εκμάθησης του δικτύου, τρία είναι τα πρότυπα που ζητάμε από το δίκτυο να μάθει. Το πρώτο είναι η μεταβατική απόκριση του μονοξειδίου του άνθρακα, το δεύτερο είναι η μεταβατική απόκριση στην αιθανόλη και το τρίτο είναι η ευθεία γραμμή που αντιστοιχεί σε όλες τις αποκρίσεις μόνιμης κατάστασης (δηλαδή το πρότυπο εισόδου είναι η ευθεία γραμμή). Η έξοδος του δικτύου μετά την εκπαίδευση και σε λειτουργία πραγματικού χρόνου, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Απόκριση του συστήματος κατά τη φάση εισαγωγής του αερίου. Όπως φαίνεται το σύστημα είναι ικανό να διακρίνει το μονοξείδιο του άνθρακα ακόμα και σε παρουσία αιθανόλης.



Όπως φαίνεται, το δίκτυο είναι ικανό να αναγνωρίζει την παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα ακόμα και όταν υπάρχει στο περιβάλλον σημαντική ποσότητα αιθανόλης. Τέλος, η εισαγωγή

αιθανόλης αφήνει το δίκτυο αδιάφορο.

7.4 Μελλοντικοί στόχοι

Το πρόβλημα της αναγνώρισης αερίων με χρήση αισθητήρων βασισμένους σε οξειδία μετάλλων έχει να κάνει κυρίως με την αστάθεια και γήρανση αυτών των αισθητήρων. Έτσι, η χρήση απλών μεθόδων και νευρωνικών δικτύων που βασίζονται σε ένα σταθερό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη φάση της εκμάθησης, δεν είναι αρκετά. Χρειάζεται να εφαρμοστούν προσαρμοστικές μέθοδοι που θα παρακολουθούν τις μεταβολές των αισθητήρων και θα αυξάνουν έτσι το μέσο χρόνο ζωής τους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. J.O. Moseley, W. Norris and D.E. Williams (eds), *Techniques and Mechanisms in gas sensing*, IOP Publishing Ltd 1991.
2. C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, submitted for publication in *Sensors and Actuators B*.
3. A. Maren, C. Harston and R. Pap, *Handbook of neural computing applications*, Academic Press, San Diego:1990.
4. D.S. Vlachos, D. Fragoulis and J.N. Avaritsiotis, submitted for publication in *Sensors and Actuators B*.

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

)

Κεφάλαιο 8

Προσαρμοστικές τεχνικές αναγνώρισης αερίων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται σε βάθος η ανάλυση και εφαρμογή ενός εξελιγμένου προσαρμοστικού νευρωνικού δικτύου, γνωστό με το όνομα ART (Adaptive Resonance Theory). Οι δυνατότητες αυτού του δικτύου όπως αποκαλύπτονται κατά τη χρήση του σε εφαρμογές αναγνώρισης αερίων μπορεί να λύσει πολλά από τα προβλήματα που παρουσιάζονται με τους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων.

8.1 Αρχιτεκτονική του δικτύου ART

Εισαγωγή Το δίκτυο ART θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν ένα υβριδικό νευρωνικό δίκτυο μιας και αποτελείται από διάφορες μονάδες που υλοποιούν συγκεκριμένες λειτουργίες και κάποιες από αυτές μπορούν να υλοποιηθούν από άλλα απλά νευρωνικά δίκτυα. Η λειτουργία του ART διαφέρει από άλλα νευρωνικά δίκτυα και ως προς τον τρόπο εντίδρασης σε μια συγκεκριμένη είσοδο αλλά και ως προς τον τρόπο εκπαίδευσης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά του είναι η ικανότητα να μαθαίνει χωρίς επίβλεψη και να προσαρμόζεται ανάλογα με τις διακυμάνσεις των εισόδων.

Βασικές αρχές λειτουργίας του ART

Ας δούμε όμως τα βασικά εκείνα χαρακτηριστικά των δικτύων ART που συνιστούν την ιδιαιτερότητα αυτών των δικτύων έναντι των άλλων νευρωνικών. Κάτι τέτοιο είναι σημαντικό να γίνει, γιατί διαφορετικά αφού και οι δύο τύποι δικτύων χρησιμοποιούνται για αναγνώριση προτύπων, θα αναρωτιόνταν κανείς γιατί να χρησιμοποιηθεί αυτό το συγκεκριμένο δίκτυο. Ξεκινώντας, αναφέρουμε τους λόγους που οδήγησαν τους Grossberg, Carpenter και τους συνεργάτες τους¹ στην σχεδίαση του ART. Εκείνο που αποτελούσε το στόχο της σχεδίασης ήταν ένα δίκτυο που:

- ▶ θα είχε την ικανότητα να μαθαίνει νέα πρότυπα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του και
- ▶ θα είχε την ικανότητα να διατηρεί αυτή τη γνώση που αποκτά κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του.

Το δίλλημα μεταξύ πλαστικότητας και σταθερότητας

Το πρώτο από τα δύο αυτά χαρακτηριστικά μπορεί να θεωρηθεί σαν *πλαστικότητα* του δικτύου ενώ το δεύτερο σαν *σταθερότητα*. Το να σχεδιαστεί ένα δίκτυο που να έχει το ένα ή το άλλο χαρακτηριστικό είναι μια σχετικά εύκολη υπόθεση. Είναι όμως πολύ δύσκολο να συνυπάρξουν και τα δύο, αφού πολλές φορές ανταγωνίζονται μεταξύ τους. Αυτό είναι γνωστό και σαν *δίλλημα μεταξύ πλαστικότητας-σταθερότητας*. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα βρέθηκε με μια πολύ απλή αλλά καθοριστική λειτουργία: την αντήρηση της εξόδου. Αυτό σημαίνει ότι η έξοδος που προκαλεί στο δίκτυο μια συγκεκριμένη είσοδος, δημιουργεί μια ηχώ στην είσοδο. Έτσι, η υπέρθεση αυτής της ηχούς με την είσοδο μπορεί να προκαλέσει μια νέα έξοδο. Αυτό θα αναγκάσει το δίκτυο να ταλαντώνεται μέχρι να βρεθεί μια έξοδος που θα παραμένει σταθερή, επειδή η ηχώ που θα δημιουργεί θα εξουδετερώνεται με την είσοδο.

Η αρχή του ταλαντευόμενου δικτύου

Ένα ταλαντευόμενο δίκτυο αποτελείται σε γενικές γραμμές από δύο υποσυστήματα. Το πρώτο δέχεται και συγκρατεί την είσοδο.

Το δεύτερο παράγει μια έξοδο για την τρέχουσα είσοδο και αναπαράγει προς το υποσύστημα εισόδου ένα πρότυπο που υποθέτει ότι υπάρχει στην είσοδο. Αν τα δύο αυτά πρότυπα (η είσοδος του συστήματος και το πρότυπο που αποτελεί ηχώ της εξόδου) μοιάζουν, τότε η λειτουργία σταματά. Αν όχι, η συγκεκριμένη έξοδος αδρανοποιείται και μια νέα έξοδος παράγεται. Αν καμιά έξοδος δεν δημιουργεί ηχώ που να μοιάζει με την είσοδο, τότε αυτή η είσοδος θεωρείται ότι είναι ένα νέο πρότυπο και αποθηκεύεται αμέσως. Προφανώς μια τέτοια λειτουργία σε καμία περίπτωση δε φαίνεται να είναι απλή. Δίνει όμως τη δυνατότητα για συνεχή απόκτηση γνώσης και αυτοοργάνωσης των προτύπων.

*Ανταγωνιστική
εκμάθηση και
σταθεροποίηση*

Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή της αρχιτεκτονικής του δικτύου ART ας δούμε λίγο τον τρόπο με τον οποίο αυτό το δίκτυο μαθαίνει να αναγνωρίζει νέα πρότυπα και να προσαρμόζεται σε αλλαγές των προτύπων που ήδη έχει μάθει να αναγνωρίζει. Η διαδικασία ξεκινά από την τροφοδότηση της εισόδου μέσα από ένα προσαρμοστικό φίλτρο. Στην πραγματικότητα πρόκειται από ένα σύνολο από βάρη συνδέσεων με το επόμενο επίπεδο. Έτσι, το διάνυσμα της εισόδου μετασχηματίζεται σε ένα άλλο διάνυσμα του οποίου οι συνιστώσες δείχνουν τον βαθμό ενεργοποίησης κάποιου προτύπου. Εδώ, τα διάφορα πρότυπα ανταγωνίζονται και κερδίζει αυτό το οποίο έχει ενεργοποιηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό. Αν η διαδικασία σταμάταγε εδώ και τα βάρη των συνδέσεων με το πρότυπο-νικητή άλλαζαν για να υπάρχει μεγαλύτερη ομοιότητα με την είσοδο, η εκμάθηση θα μπορούσε να εγκλωβιστεί σε τοπικά ελάχιστα ή να δημιουργήσει περιοχές στο χώρο των προτύπων που να επικαλύπτονται. Στο σημείο αυτό όμως, το πρότυπο-νικητής διοχετεύεται πάλι προς την είσοδο δια μέσου ενός συνόλου βαρών στις συνδέσεις με το προηγούμενο επίπεδο. Έτσι δημιουργείται ένα πρότυπο στην είσοδο και ενεργοποιείται ο μηχανισμός ταλάντωσης που προαναφέραμε. Τα βάρη των συνδέσεων θα αλλάξουν μόνο όταν συνβούν τα παρακάτω:

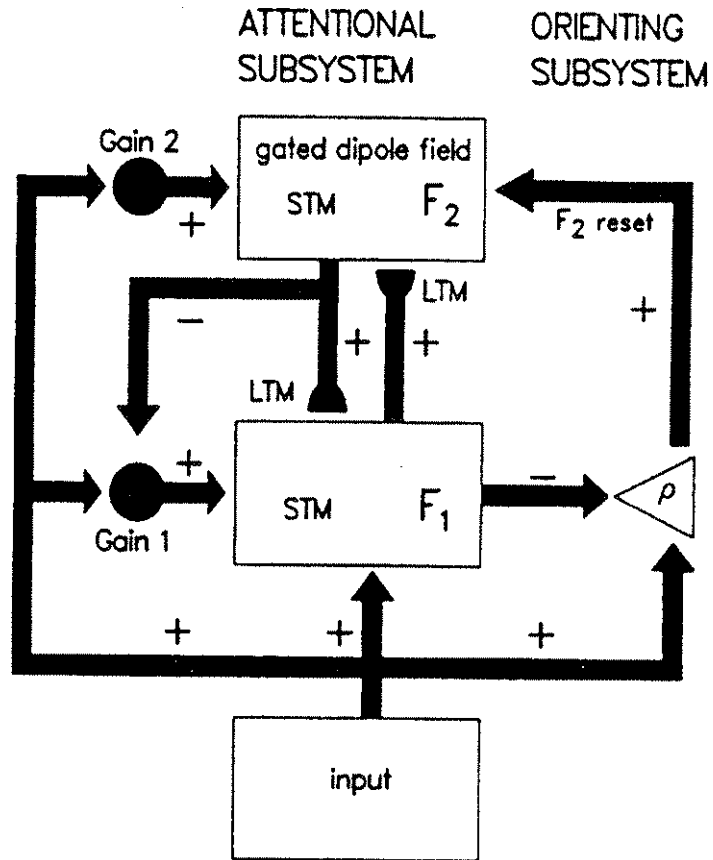
- ▶ ένα πρότυπο έχει γίνει αποδεκτό επειδή η ηχώ του μοιάζει με την είσοδο και
- ▶ ένα νέο πρότυπο έχει εμφανιστεί στην είσοδο.

*Αρχιτεκτονική του
δικτύου ART*

Κάθε δίκτυο ART αποτελείται από τρία υποσυστήματα: το υποσύστημα παρακολούθησης, το υποσύστημα προσανατολισμού και το υποσύστημα ελέγχου. Το πρώτο από αυτά έχει σαν σκοπό την ενεργοποίηση κάποιων προτύπων στην έξοδο. Η ενεργοποίηση αυτή όπως αναφέρεται γίνεται με ανταγωνιστικό τρόπο με τη χρησιμοποίηση ενός πίνακα από βάρη που

ονομάζεται και LTM (Long Term Memory). Το υποσύστημα προσανατολισμού ενεργοποιείται όταν ένα νέο πρότυπο έχει εμφανισθεί στην είσοδο και έχει σαν σκοπό να κατευθύνει σε αυτήν την περίπτωση τη λειτουργία του δικτύου. Τέλος το υποσύστημα ελέγχου, είναι υπεύθυνο για την αδρανοποίηση κάποιων προτύπων στην έξοδο και την σύγκριση της εισόδου με την ηχώ της εξόδου. Τα υποσυστήματα αυτά και ο τρόπος που αλληλεπιδρούν φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Κάθε δίκτυο ART αποτελείται από τρία υποσυστήματα: το υποσύστημα παρακολούθησης, το υποσύστημα προσανατολισμού και το υποσύστημα ελέγχου



Σχήμα 1.

Το υποσύστημα παρακολούθησης

Η αρχιτεκτονική του υποσυστήματος παρακολούθησης βασίζεται σε τρία σημεία:

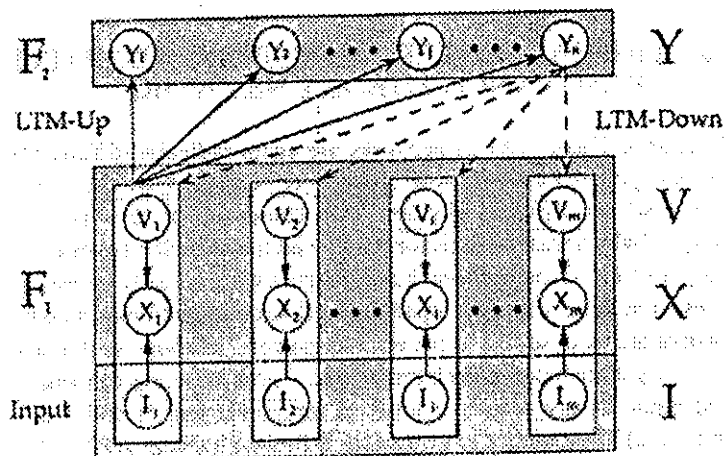
- την αποθήκευση ενός μετασχηματισμένου διανύσματος της

εισόδου, συνήθως για κανονικοποίηση

- ▶ τα βάρη των συνδέσεων από και προς το επίπεδο εξόδου
- ▶ την αποθήκευση στην είσοδο του διάνυσματος που αποτελεί την ηχώ της εξόδου

Στα παρακάτω θα θεωρούμε ότι υπάρχουν δύο μονάδες στο υποσύστημα αυτό, η μονάδα εισόδου F_1 και η μονάδα εξόδου F_2 . Στη μονάδα εισόδου υπάρχουν τα διανύσματα X και V που είναι αντίστοιχα το μετασχηματισμένο διάνυσμα εισόδου και η ηχώ της εξόδου. Στη μονάδα εξόδου υπάρχει το διάνυσμα Y που είναι και η έξοδος του συστήματος. Η αρχιτεκτονική αυτού του υποσυστήματος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Η αρχιτεκτονική του υποσυστήματος παρακολούθησης



Σχήμα 2.

Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή της λειτουργίας του υποσυστήματος παρακολούθησης, ας δούμε λίγο τα σύμβολα που θα χρησιμοποιήσουμε:

- I είναι η είσοδος στο σύστημα
 - X είναι η μετασχηματισμένη είσοδος ή όπως αλλιώς λέγεται STM (Short Term Memory)
 - S είναι η έξοδος προς τη μονάδα εξόδου
 - T είναι το πρότυπο που παράγεται στην έξοδο
 - Y είναι το συμπηκνωμένο πρότυπο στην έξοδο σαν αποτέλεσμα του ανταγωνισμού των προτύπων
 - U είναι το διάνυσμα που διοχετεύεται προς την είσοδο
 - V είναι το πρότυπο που παράγεται στην είσοδο (ηχώ)
 - S-T είναι οι συνδέσεις από την είσοδο προς την έξοδο (LTM)
 - U-V είναι οι συνδέσεις από την έξοδο προς την είσοδο (LTM)
- Ας υποθέσουμε ότι μια είσοδος I εμφανίζεται στο δίκτυο. Αυτό

δημιουργεί ένα πρότυπο X στην είσοδο, συνήθως επιτελώντας μια λειτουργία κανονικοποίησης. Μια συνηθισμένη μέθοδος είναι:

$$X_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j} \quad (1)$$

Στη συνέχεια παράγεται το διάνυσμα S . Στα περισσότερα συστήματα ART το διάνυσμα αυτό είναι ίδιο με το X . Μπορεί όμως κανείς να κάνει και πιο σύνθετες λειτουργίες, αναλύοντας για παράδειγμα το X σε ένα χώρο περισσότερων διαστάσεων για να αποκαλύψει περισσότερες πληροφορίες για το πρότυπο εισόδου (feature extraction). Το διάνυσμα S μετασχηματίζεται με τα βάρη Z (S - T) στο διάνυσμα T σύμφωνα με τη σχέση:

$$T_i = \sum_j z_{ji} S_j \quad (2)$$

Εδώ, από το πρότυπο T που δημιουργείται, επιλέγεται η μεγαλύτερη συνιστώσα για να δημιουργηθεί το διάνυσμα εξόδου σύμφωνα με τη σχέση:

$$Y_i = \begin{cases} 1, & \text{αν } T_i = \max_j T_j \\ 0, & \text{αν } T_i \neq \max_j T_j \end{cases} \quad (3)$$

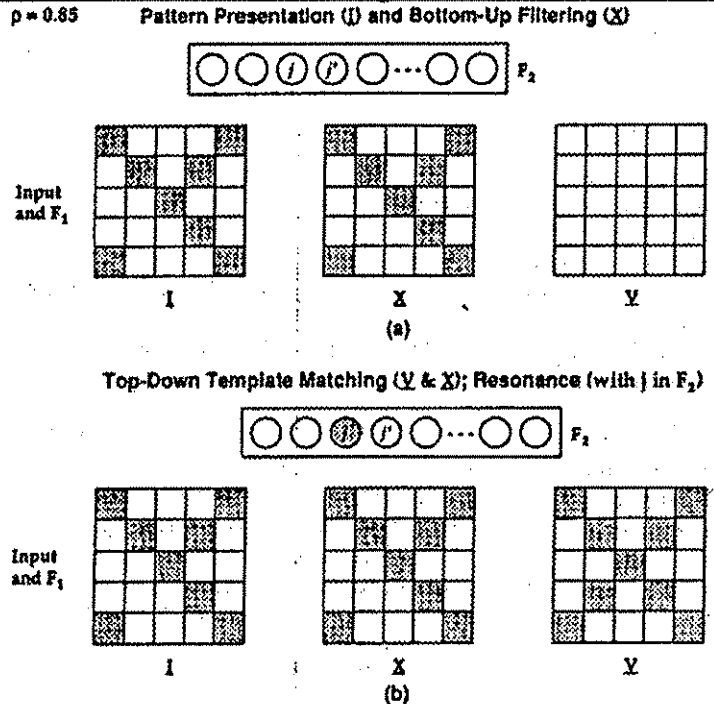
Η λειτουργία αυτή είναι όμοια με αυτή των δικτύων WTA (Winner Takes All). Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να επιλέγεται εκείνο το διάνυσμα των βαρών που είναι πιο κοντά με το διάνυσμα της εισόδου. Αυτό γίνεται γιατί ο πολλαπλασιασμός με τα βάρη είναι ουσιαστικά η εύρεση του εσωτερικού γινομένου του διανύσματος εισόδου με ένα σύνολο διανυσμάτων. Στη συνέχεια παράγεται το διάνυσμα U που τις περισσότερες φορές είναι ίδιο με το Y . Με τα βάρη w (U - V) μετασχηματίζεται το διάνυσμα U στο διάνυσμα V που διοχετεύεται προς την είσοδο, σύμφωνα με τη σχέση:

$$V_i = \sum_j w_{ji} U_j \quad (4)$$

Όλες οι παραπάνω λειτουργίες δεν επηρεάζουν καθόλου τα βάρη των συνδέσεων, που αποτελούν και την κύρια μνήμη του δικτύου. Το μόνο που επιτυγχάνουν είναι να αναμεταδίδουν προς την είσοδο ένα πρότυπο, κάθε φορά που εμφανίζεται είσοδος στο σύστημα. Αξίζει να σημειώσουμε εδώ ότι κατά το μετασχηματισμό του διανύσματος X στο διάνυσμα S και στο μετασχηματισμό του Y στο U μπορεί να χρησιμοποιηθούν άλλα

νευρωνικά δίκτυα. Για το λόγο αυτό, τα συστήματα ART μπορούν να θεωρηθούν και σαν υβριδικά δίκτυα. Τέλος, όσον αφορά τη σχέση 3 που περιγράφει την ενεργοποίηση της εξόδου, πρέπει να αναφέρουμε ότι δεν συμμετέχουν στον ανταγωνισμό όλες οι συνιστώσες του διανύσματος T . Αυτό ελέγχεται όπως θα δούμε στη συνέχεια από το υποσύστημα ελέγχου. Η λειτουργία του υποσυστήματος παρακολούθησης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα

Η λειτουργία του συστήματος παρακολούθησης βασίζεται σε δύο στάδια: (α) παράγεται ένα διάνυσμα X που τροφοδοτείται προς την έξοδο. Αυτό ενεργοποιεί ένα κόμβο j στο διάνυσμα εξόδου. (β) ένα διάνυσμα V τροφοδοτείται προς την είσοδο σαν αποτέλεσμα της ενεργοποίησης του κόμβου j .



Σχήμα 3.

Η λειτουργία του υποσυστήματος ελέγχου και ο κανόνας $2/3$

Ο ρόλος του υποσυστήματος ελέγχου έχει να κάνει με τη δρομολόγηση της πληροφορίας μέσα στο δίκτυο. Το διάνυσμα X στη μονάδα εισόδου δεν χρησιμοποιείται μόνο για να αποθηκεύει ένα μετασχηματισμένο διάνυσμα της εισόδου, αλλά και ένα μέτρο της ομοιότητας της εισόδου με την ηχώ της εξόδου. Για να επιτευχθεί αυτό, μια σημαία χρησιμοποιείται η οποία είναι ενεργή όταν μια νέα είσοδος έχει εμφανισθεί και ανενεργή όταν το σύστημα εξόδου τροφοδοτεί προς την είσοδο ένα πρότυπο. Έτσι, για να αλλάξει το περιεχόμενο του διανύσματος X , δύο από τρία

πράγματα πρέπει να συμβαίνουν:

- ▶ η σημαία να είναι ενεργή
- ▶ το διάνυσμα X να μπορεί να δεχτεί δεδομένα
- ▶ το διάνυσμα V να έχει δεχτεί δεδομένα

Ο παραπάνω κανόνας είναι γνωστός σαν κανόνας 2/3. Ας δούμε όμως πιο αναλυτικά γιατί ο κανόνας 2/3 είναι ικανός και αναγκαίος για την ενημέρωση του διανύσματος X. Αρχικά, όταν μια νέα είσοδος φτάνει, το διάνυσμα X ενημερώνεται όταν είναι έτοιμο να δεχτεί δεδομένα. Εδώ, η τρίτη συνθήκη δεν μπορεί να αληθεύει. Στη συνέχεια, η σημαία γίνεται ανενεργή και το διάνυσμα X συνεχίζει να έχει την ικανότητα να δέχεται πληροφορία. Έτσι, σύμφωνα με τον κανόνα 2/3 η κατάσταση του θα αλλάξει όταν το διάνυσμα V αποκτήσει από την έξοδο ένα πρότυπο (ηχώ). Αυτός ο κανόνας σε συστήματα αναγνώρισης δυαδικών προτύπων απλουστεύεται ακόμα περισσότερο, θεωρώντας ότι μια θέση του διανύσματος X μπορεί να δεχτεί πληροφορία αν είναι ενεργή και μια θέση του διανύσματος V έχει δεδομένα αν είναι ενεργή.

*Το υποσύστημα
προσανατολισμού*

Ο ρόλος του υποσυστήματος προσανατολισμού είναι να κατευθύνει το δίκτυο σε δύο συγκεκριμένες στιγμές: πρώτον όταν έχει έρθει η ηχώ της εξόδου στην είσοδο και πρέπει να αποφασιστεί αν τα δύο πρότυπα μοιάζουν και δεύτερον όταν καμιά έξοδος δεν ανταποκρίνεται στην είσοδο και πρέπει να δημιουργηθεί ένα νέο πρότυπο. Στην πρώτη περίπτωση τα δύο πρότυπα ελέγχονται για την ομοιότητά τους σύμφωνα με τη σχέση:

$$Test = \begin{cases} true, & \text{αν } \frac{\|X\|}{\|V\|} > \rho \\ false, & \text{αν } \frac{\|X\|}{\|V\|} \leq \rho \end{cases} \quad (5)$$

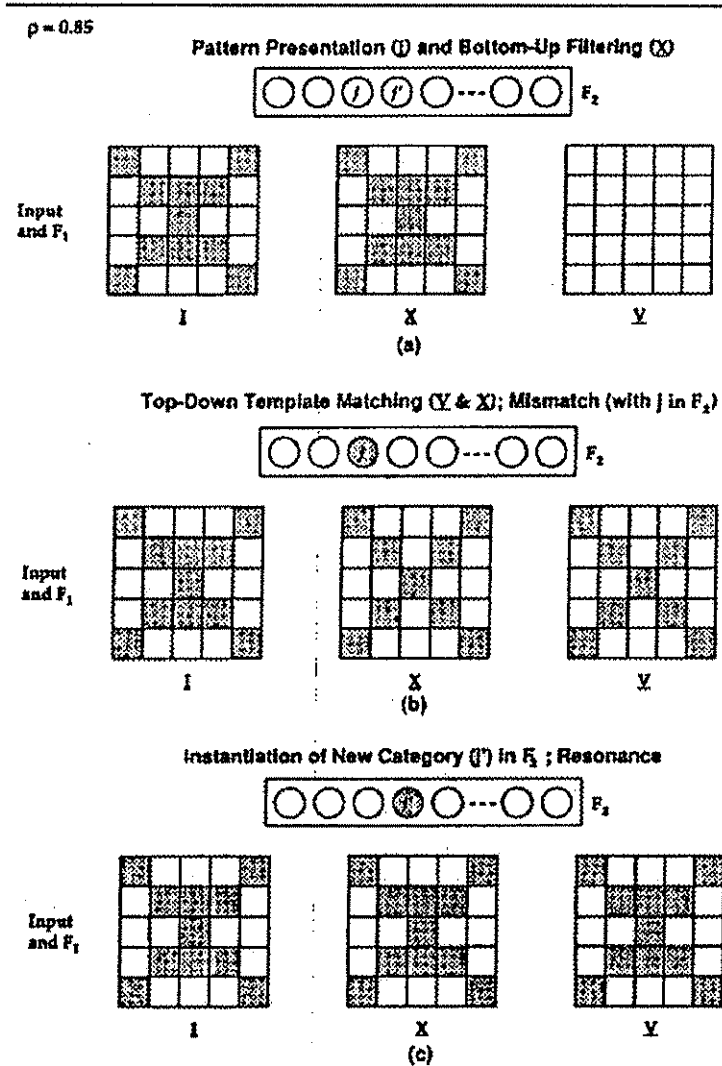
όπου ρ είναι μια παράμετρος μεταξύ του μηδέν και ένα και με την οποία μπορεί κανείς να αλλάξει την ευαισθησία του δικτύου. Μια τιμή του ρ που θα είναι πολύ κοντά στη μονάδα σημαίνει πως για να καταταγούν δύο πρότυπα στην ίδια κατηγορία θα πρέπει να μοιάζουν πολύ μεταξύ τους. Από την άλλη, μια τιμή του ρ μακριά από τη μονάδα μπορεί να προκαλέσει την κατάταξη δύο διαφορετικών προτύπων στην ίδια κατηγορία. Σε κάθε περίπτωση μετά από πειραματικές ρυθμίσεις μπορεί να βρεθεί η καλύτερη δυνατή τιμή για τον συντελεστή ρ ανάλογα με την εφαρμογή. Όταν έχουν δοκιμαστεί όλα τα αποθηκευμένα πρότυπα και δεν έχει βρεθεί κανένα που να μοιάζει αρκετά με την είσοδο, τότε το υποσύστημα προσανατολισμού εξαναγκάζει το δίκτυο να μάθει

αμέσως το νέο πρότυπο. Αυτό γίνεται με το να ρυθμιστούν τα βάρη των συνδέσεων με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνονται δύο πράγματα: πρώτον η συγκεκριμένη είσοδος να ενεργοποιεί το νέο πρότυπο στην έξοδο και δεύτερον η ηχώ του προτύπου να ταυτίζεται με την είσοδο. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η δημιουργία ενός νέου προτύπου στο δίκτυο ART.

Στο διπλανό σχήμα φαίνεται η δημιουργία ενός προτύπου στο ART. Αρχικά εμφανίζεται ένα πρότυπο στην είσοδο (a).

Το πρότυπο αυτό ενεργοποιεί τον κόμβο j στην έξοδο, το οποίο δημιουργεί μια ηχώ στην είσοδο που δεν γίνεται αποδεκτή από την σύγκριση (b). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και αφού αποκλειστούν όλα τα αποθηκευμένα πρότυπα, ένα νέο πρότυπο δημιουργείται και αντιστοιχίζεται στον κόμβο j' που μέχρι τότε ήταν άδειος (c).

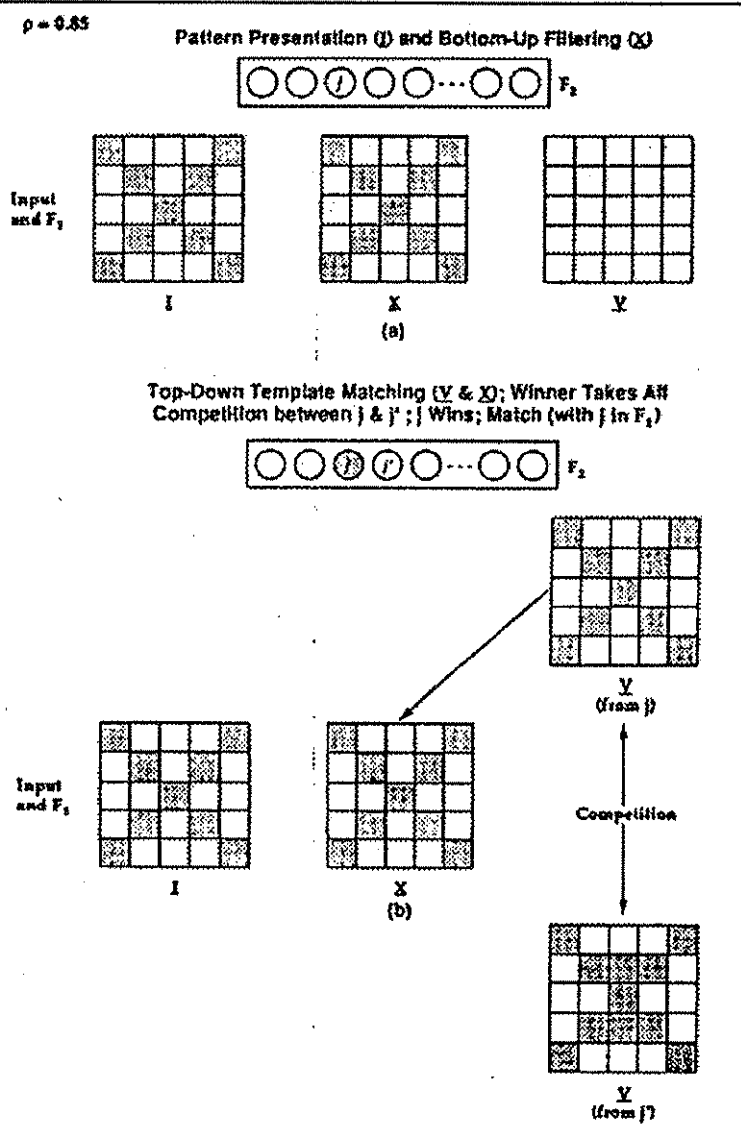
Προφανώς, σε ένα σύστημα ART υπάρχει και η πιθανότητα υπερχειλίσης.



Σχήμα 4.

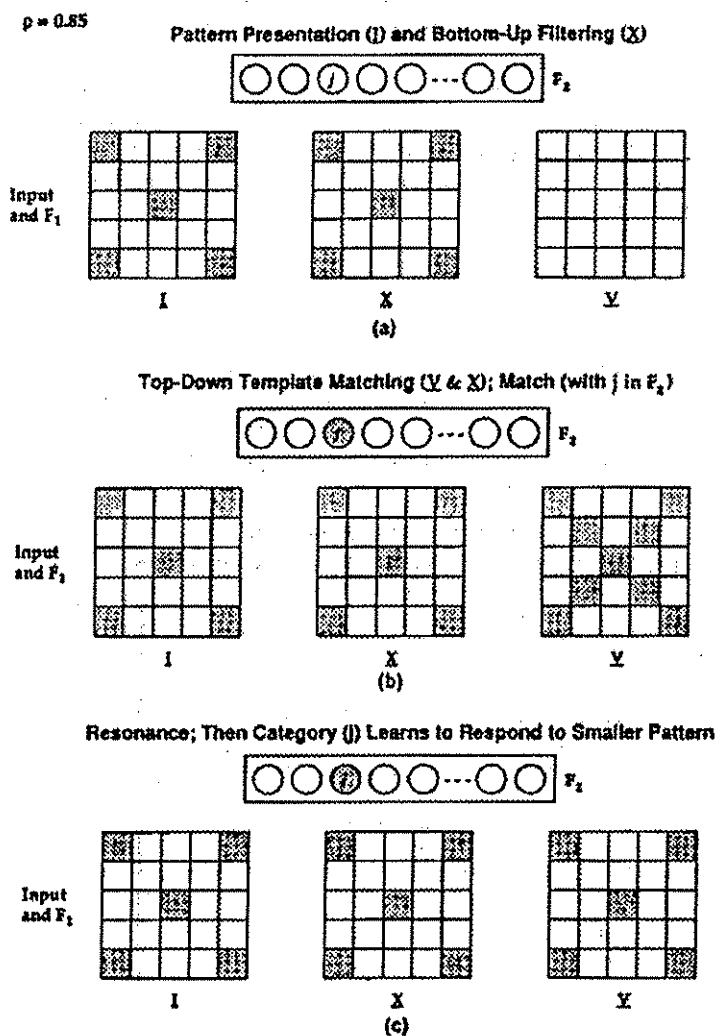
Στα δύο επόμενα σχήματα φαίνονται δύο βασικές λειτουργίες του δικτύου ART. Η πρώτη είναι η ανταγωνιστική ενεργοποίηση της εξόδου και η δεύτερη δείχνει τον προσαρμοστικό χαρακτήρα του δικτύου. Και στις δύο περιπτώσεις υποτείνεται ότι η είσοδος είναι ένας διδιάστατος πίνακας για να είναι ορατή η ομοιότητα των διαφόρων προτύπων.

Στο διπλανό σχήμα φαίνεται ο ανταγωνιστικός τρόπος με τον οποίο δημιουργείται το πρότυπο εξόδου. Στο (α) φαίνεται η είσοδος που εμφανίζεται στο σύστημα. Στο (β) φαίνεται πως δύο αποθηκευμένα πρότυπα συναγωνίζονται για να κερδίσουν αυτά την ενεργοποίηση. Στην περίπτωση αυτή ο κόμβος j κερδίζει και γίνεται η ενεργός έξοδος.



Σχήμα 5.

Στο διπλανό σχήμα φαίνεται ο προσαρμοστικός χαρακτήρας του ART. Αρχικά ένα πρότυπο εμφανίζεται στην είσοδο (a). Στη συνέχεια, ενεργοποιείται η έξοδος j που παράγει μια ηχώ στην είσοδο λίγο διαφορετική από το πρότυπο που είχε εμφανιστεί (b). Η σύγκριση των δύο προτύπων έχει θετικό αποτέλεσμα και αλλάζουν τα βάρη των συνδέσεων έτσι ώστε στο μέλλον να παράγεται μια πιο κοντινή προς την συγκεκριμένη είσοδο ηχώ (c).



Σχήμα 6.

Διαδικασία εκμάθησης στο ART

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως υπάρχουν δύο στιγμές που το δίκτυο μαθαίνει. Η πρώτη, που είναι γνωστή και σαν αργή εκμάθηση, συμβαίνει όταν κάποιο πρότυπο γίνει αποδεκτό. Τότε αλλάζουν μόνο τα βάρη που συνδέουν την είσοδο με τον κόμβο

που αντιστοιχεί στο πρότυπο, και τα βάρη που ενώνουν αυτόν τον κόμβο με το διάνυσμα V, το οποίο αποθηκεύει την ηχώ της εξόδου. Η αλλαγή των βαρών γίνεται με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$z_{ij}^{(v\acute{e}o)} = (1 - n)z_{ij}^{(παλιό)} + nS_i \quad (6)$$

και αντίστοιχα για τα βάρη που συνδέουν την έξοδο προς την είσοδο:

$$w_{ji}^{(v\acute{e}o)} = (1 - n)w_{ji}^{(παλιό)} + nS_i \quad (7)$$

Η δεύτερη περίπτωση που το δίκτυο μαθαίνει είναι κατά τη δημιουργία ενός νέου προτύπου. Η εκμάθηση αυτή λέγεται και γρήγορη γιατί το δίκτυο αμέσως προσαρμόζεται να δέχεται το καινούριο πρότυπο. Τα βάρη τότε αλλάζουν σύμφωνα με τη σχέση:

$$z_{ij} = S_i, \quad w_{jk} = S_k \quad (8)$$

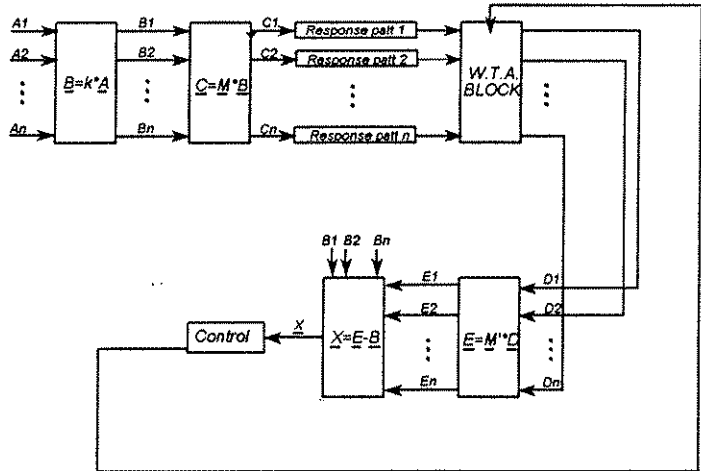
Και στις δύο προηγούμενες σχέσεις έχει υποθεθεί ότι ενεργοποιείται ο κόμβος j στην έξοδο. Αυτό σημαίνει πως θα αλλάξουν μόνο τα βάρη των συνδέσεων που ξεκινούν ή καταλήγουν στον κόμβο αυτό. Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε πως η αρχιτεκτονική του δικτύου δεν επιτρέπει τον εγκλωβισμό σε τοπικά ελάχιστα λόγω του ελέγχου όλων των αποθηκευμένων προτύπων με την είσοδο. Επιπλέον, η σταθερότητα του δικτύου εξασφαλίζεται από το γεγονός ότι κάθε πρότυπο δεν επικαλύπτεται με κάποιο άλλο λόγω του ανταγωνιστικού τρόπου με τον οποίο διεγείρεται η έξοδος. Ένα δίκτυο ART, εξακολουθεί να εκπαιδεύεται όλο το χρονικό διάστημα λειτουργίας του, δηλαδή όσο εμφανίζεται πληροφορία στην είσοδό του.

Εφαρμογή του δικτύου ART σε σύστημα αναγνώρισης αερίων

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε ένα σύστημα ART που σχεδιάστηκε για την αναγνώριση αερίων το οποίο μπορεί να λειτουργεί με ένα αισθητήρα ή με μια μήτρα αισθητήρων². Στην περίπτωση ενός αισθητήρα, το πρότυπο εισόδου είναι η απόκριση του αισθητήρα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ στην περίπτωση μήτρας αισθητήρων είναι η απόκριση σταθερής κατάστασης αυτών. Και στις δύο περιπτώσεις το δίκτυο τροφοδοτείται με τρία πρότυπα που αντιστοιχούν σε ξηρό αέρα, μονοξείδιο του άνθρακα και αιθανόλη. Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν επιλεγεί με κριτήριο την κακή συμπεριφορά που παρουσίαζαν όσον αφορά τη σταθερότητά τους. Χαρακτηριστικό αυτής της συμπεριφοράς ήταν η αλλαγή έως και μία τάξη μεγέθους της αντίστασης παρουσία ξηρού αέρα σε διάστημα μικρότερο των τριών ωρών. Η χρησιμοποίηση αυτών των αισθητήρων σαν είσοδο σε ένα απλό μη ανατροφοδοτούμενο

πολυεπίπεδο δίκτυο υπήρξε αποτυχημένη. Έτσι, θεωρήσαμε ότι αυτοί οι αισθητήρες θα ήταν επαρκείς για να αποδείξουν την δυνατότητα του δικτύου ART να προσαρμόζεται και να μεταβάλλει την αποθηκευμένη γνώση παρακολουθώντας τις μεταβολές της εισόδου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αρχιτεκτονική του δικτύου που χρησιμοποιήθηκε.

Η αρχιτεκτονική του δικτύου ART που χρησιμοποιήθηκε για αναγνώριση αερίων με ένα σύνολο πολύ αναζιόπιστων αισθητήρων



Αρχικά η είσοδος περνά από ένα στάδιο κανονικοποίησης στη μονάδα, δηλαδή το διάνυσμα της εισόδου μετατρέπεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$B_i = \frac{A_i}{\epsilon + \|A\|} \quad (9)$$

Στη συνέχεια, το μετασχηματισμένο διάνυσμα μετατρέπεται σύμφωνα με ένα πίνακα M σε ένα νέο διάνυσμα που περιγράφει το βαθμό ενεργοποίησης κάθε προτύπου. Ο πίνακας M αποθηκεύει όλη τη γνώση του συστήματος και είναι αντίστοιχος της μονάδας LTM που περιγράφηκε παραπάνω. Στο σημείο αυτό υπάρχει μια μονάδα WTA (Winner Takes All). Έτσι, θα ενεργοποιηθεί μόνο εκείνη η έξοδος που έχει που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη συνιστώσα του μετασχηματισμένου διανύσματος. Εδώ μπορεί κανείς να θεωρήσει τις στήλες του πίνακα M σαν πρότυπα που ήδη έχει μάθει και αποθηκεύσει το δίκτυο. Ο μετασχηματισμός λοιπόν του διανύσματος εισόδου μπορεί να

θεωρήθει σαν την εύρεση του εσωτερικού γινομένου με κάθε πρότυπο του πίνακα Μ. Το εσωτερικό γινόμενο θα γίνει μέγιστο στην περίπτωση παράλληλων διανυσμάτων. Ετσι, η μεγαλύτερη συνιστώσα του μετασχηματισμένου διανύσματος δίνει πιο από τα πρότυπα του πίνακα Μ είναι πιο κοντά στο πρότυπο εισόδου.

Ελεγχος του δικτύου

Μια βασική προϋπόθεση για να ενεργοποιηθεί ένας κόμβος στην έξοδο είναι ο κόμβος αυτός να μην έχει αποκλειστεί για την τρέχουσα δοκιμή. Αρχικά όλοι οι κόμβοι επιτρέπεται να συμμετέχουν στη δοκιμή. Όταν ενεργοποιηθεί ένας από αυτούς, στέλνεται πίσω στην έξοδο ένα πρότυπο το οποίο συγκρίνεται με το πρότυπο εισόδου. Αν η σύγκριση είναι ανεπιτυχής, ο συγκεκριμένος κόμβος στην έξοδο σημαδεύεται σαν ανενεργός, και η μονάδα WTA δεν τον λαμβάνει υπ' όψιν της. Αυτό θα συνεχιστεί μέχρι ένα από τα δύο παρακάτω συμβούν:

- ▶ βρεθεί ένα πρότυπο που ταιριάζει ικανοποιητικά με την είσοδο ή
- ▶ αποδοθεί μια άδεια θέση στο πρότυπο εισόδου επειδή κανένα από τα αποθηκευμένα πρότυπα δεν ταιριάζει με αυτό της εισόδου.

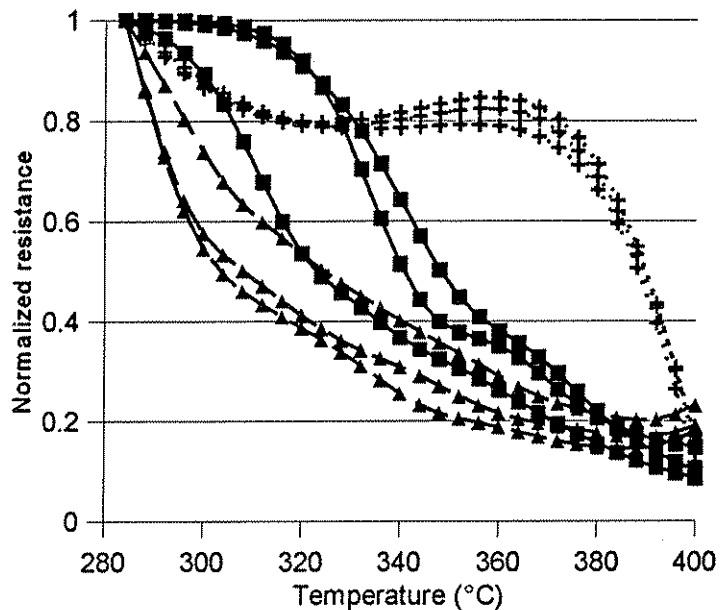
Τέλος, η διαδικασία εκμάθησης είναι ίδια με αυτή που περιγράφηκε και αφορά τη γρήγορη και αργή εκμάθηση.

Πειραματικά αποτελέσματα

Το πρώτο από τα δύο πειράματα που σχεδιάστηκαν ήταν η αναγνώριση τριών αερίων, ξηρού αέρα, 100 ppm μονοξειδίου του άνθρακα και 30 ppm αιθανόλης, από ένα μόνο αισθητήρα. Το πρότυπο εισόδου του δικτύου σχηματιζόταν ως εξής: η θερμοκρασία του αισθητήρα μειώνονταν από τους 400 °C στους 280 °C. Κάθε 4 °C γίνονταν μια μέτρηση της αγωγιμότητας του αισθητήρα. Ετσι, ένα διάνυσμα με τριάντα τιμές σχηματίζεται και τροφοδοτείται προς το δίκτυο. Τα πρότυπα που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο διαφέρουν μεταξύ τους όχι λόγω της ιδιαιτερότητας του αισθητήρα που χρησιμοποιείται αλλά για φυσικούς λόγους. Επιπλέον, οι καμπύλες αυτές ενώ αρχικά μπορεί να διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους, είναι δυνατόν στην πορεία των μετρήσεων να επικαλύπτονται. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι πειραματικές καμπύλες σε διάφορα στάδια του πειράματος. Το δίκτυο επιτυγχάνει πάντα στην απάντησή του ακόμα και όταν η απόκριση σε μονοξείδιο είναι αρκετά κοντά σε αυτή σε ξηρό αέρα. Η ολίσθηση των καμπυλών με το χρόνο παρακολουθείται από το δίκτυο που ανταποκρίνεται με το μηχανισμό της αργής εκμάθησης. Παρατηρείστε επίσης, ότι το απόλυτο μέγεθος της απόκρισης του αισθητήρα δεν λαμβάνεται υπ' όψιν. Αυτό είναι καθοριστικό στην περίπτωση που τα αέρια που θέλουμε να ανιχνεύσουμε προκαλούν αλλαγές στην αγωγιμότητα του

αισθητήρα διαφορετικής τάξης μεγέθους όπως στην περίπτωση της αιθανόλης και του μονοξειδίου του άνθρακα.

Η κανονικοποιημένη απόκριση του αισθητήρα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται από το δίκτυο ART σαν πρότυπο εισόδου. Τα τρία αέρια που χρησιμοποιούνται είναι ξηρός αέρας (τρίγωνο), μονοξείδιο του άνθρακα (τετράγωνο) και αιθανόλη (σταυροί). Το δίκτυο μαθαίνει να αναγνωρίζει και τα τρία αέρια και παρακολουθεί τις μεταβολές της απόκρισης.



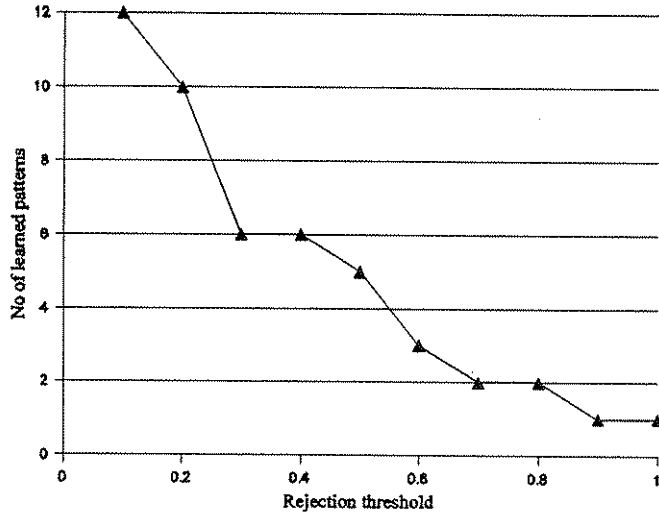
Σχήμα 8.

Χρήση του ART με μήτρα αισθητήρων

Το δεύτερο πείραμα που σχεδιάστηκε ήταν η αναγνώριση και πάλι τριών αερίων αλλά με τη χρήση έξι αισθητήρων. Εδώ το πρότυπο εισόδου σχηματιζόταν από τις αποκρίσεις σταθερής κατάστασης των αισθητήρων και δημιουργούσε ένα διάνυσμα διάστασης έξι. Αρχικά έπρεπε να βρεθεί μια τιμή για τον συντελεστή ομοιότητας ρ του δικτύου. Για να γίνει αυτό έγινε μια σειρά πειραμάτων όπου κάθε φορά ο συντελεστής ομοιότητας ήταν διαφορετικός. Όπως ήταν αναμενόμενο, για υψηλές τιμές του συντελεστή το δίκτυο υπερχείλιζε, αφού ακόμα και σχεδόν ίδια πρότυπα τα κατέταξε σε διαφορετικές κατηγορίες. Από την άλλη, μικρές τιμές του συντελεστή ομοιότητας, τοποθετούσε διαφορετικά πρότυπα στην ίδια κατηγορία. Η τιμή που επιλέχτηκε ήταν αυτή που έδινε τρία πρότυπα (κατηγορίες). Αυτό βέβαια είναι κάπως αυθαίρετο, αλλά δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερου ελέγχου του δικτύου, αφού μεταβάλλοντας το συντελεστή μπορούμε να αποκαλύψουμε ομοιότητες ή διαφορές μεγαλύτερης τάξης, που στις άλλες μεθόδους αναγνώρισης τις αμελούμε. Και

εδώ αξίζει να σημειώσουμε τις δυνατότητες του δικτύου ART να χρησιμοποιείται για μοντελοποίηση. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο αριθμός των κατηγοριών που σχηματίζονται σαν συνάρτηση του συντελεστή ομοιότητας του δικτύου.

Ο αριθμός των κατηγοριών που σχηματίζει το δίκτυο ART είναι συνάρτηση του συντελεστή απόρριψης (ένα μείον τον συντελεστή ομοιότητας). Από το σχήμα αυτό μπορεί κανείς να επιλέξει την τιμή που δίνει τον αριθμό κατηγοριών που επιθυμεί ανάλογα με την εφαρμογή.



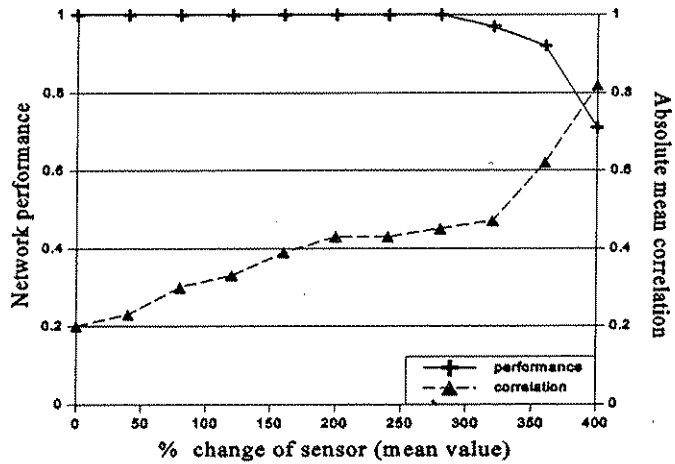
Σχήμα 9.

Παρακολούθηση από το δίκτυο των μεταβολών των αισθητήρων

Το δίκτυο μαθαίνει να ξεχωρίζει τα αέρια αμέσως. Το πείραμα επαναλαμβάνεται για να διαπιστωθεί η ικανότητα του δικτύου να παρακολουθεί τις μεταβολές των αισθητήρων. Κάθε φορά που ένα πρότυπο φτάνει στην είσοδο του δικτύου, η ενεργοποίηση της αντίστοιχης εξόδου έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή κατά ένα μικρό βαθμό των βαρών των συνδέσεων αυτού του προτύπου που ενεργοποιήθηκε. Έτσι, αν η σταθερά χρόνου της μεταβολής των αισθητήρων είναι αρκετά μεγαλύτερη από το χρόνο που διαρκεί μια δοκιμή του δικτύου, τα βάρη θα ακολουθούν αυτές τις αλλαγές. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το ποσοστό των σωστών απαντήσεων του δικτύου σαν συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η μέση συσχέτιση των αισθητήρων. Είναι προφανές πως το δίκτυο αρχίζει να δίνει λανθασμένες απαντήσεις μόνο όταν ο συντελεστής συσχέτισης αποκτά υψηλές τιμές, πράγμα που σημαίνει πως οι αισθητήρες αρχίζουν να συμπεριφέρονται σχεδόν πανομοιότυπα. Σε μια τέτοια περίπτωση είναι αδύνατη η διάκριση των αερίων. Η

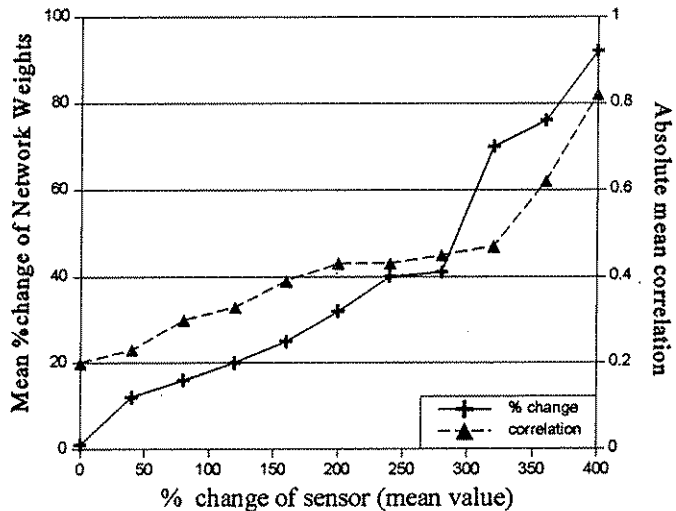
σύγκριση όμως του χρόνου ζωής αυτού του δικτύου με ενός άλλου νευρωνικού δίνει μια σαφή υπεροχή στο ART όσον αφορά τη συγκεκριμένη εφαρμογή στην οποία η αξιοπιστία των αισθητήρων είναι χαμηλή.

Η αποτελεσματικότητα του δικτύου εξαρτάται από τον βαθμό αξιοπιστίας των αισθητήρων που χρησιμοποιούνται. Το δίκτυο ART διευρύνει το χρόνο ζωής του συστήματος αίσθησης παρακολουθώντας τις μεταβολές των αισθητήρων και αρχίζει να αποτυγχάνει μόνο όταν οι αισθητήρες αρχίζουν και συμπεριφέρονται σχεδόν πανομοιότυπα.



Σχήμα 10.

Ο προσαρμοστικός χαρακτήρας του ART φαίνεται από το διπλό σχήμα. Εδώ φαίνεται πως μεταβάλλονται τα βάρη των συνδέσεων καθώς μεταβάλλονται οι αισθητήρες και αυτό συγκρίνεται με την αλλαγή της μέσης συσχέτισης των αισθητήρων. Αυτή η δυναμική συμπεριφορά του δικτύου εξασφαλίζει την παρακολούθηση της εισόδου.



Σχήμα 11.

Συμπεράσματα

Η χρήση του δικτύου ART όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του προηγούμενου πειράματος δείχνει να είναι σχεδόν ιδανική για εφαρμογές όπου οι αισθητήρες έχουν χαμηλή αξιοπιστία. Τα οξειδία μετάλλων ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία αισθητήρων. Έτσι, πολλά από τα προβλήματα αυτών των αισθητήρων είναι δυνατόν να λυθούν. Η ηλεκτρονική υλοποίηση ενός δικτύου ART μαζί με μια μήτρα αισθητήρων από οξειδία μετάλλων μπορεί να αποτελέσει μια υποψήφια λύση για φτηνούς και αξιόπιστους αισθητήρες αερίων.

8.2 Μελλοντικοί στόχοι: ART 2 - Αναγνώριση και μοντελοποίηση

Εισαγωγή

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε για τις πρώτες προσπάθειες που έγιναν να εφαρμοστεί ένα από τα πιο ισχυρά νευρωνικά δίκτυα με τις απαραίτητες τροποποιήσεις για την επεξεργασία πραγματικού χρόνου του σήματος που παράγεται από μια μήτρα αισθητήρων οξειδίων μετάλλων. Το σύστημα αυτό βασίζεται πάνω στην αρχιτεκτονική που είναι γνωστή σαν ART 2 και είναι μια τροποποίηση του συστήματος που περιγράψαμε στην προηγούμενη παράγραφο ικανό να χειρίζεται σήματα αναλογικά. Το βασικό πλεονέκτημα σε αυτό το δίκτυο είναι ότι όχι μόνο είναι δυνατόν να αναγνωρίζει πρότυπα που προκύπτουν από την απόκριση σταθερής κατάστασης των αισθητήρων αλλά και μεταβατικά χαρακτηριστικά να κατατάσσονται σε κατηγορίες. Έτσι, παρ'όλο που αυτό μπορεί να αυξήσει τον αριθμό των αποκρίσεων του δικτύου, μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για τη φύση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στους μηχανισμούς αίσθησης.

Περιγραφή της λειτουργίας του ART 2

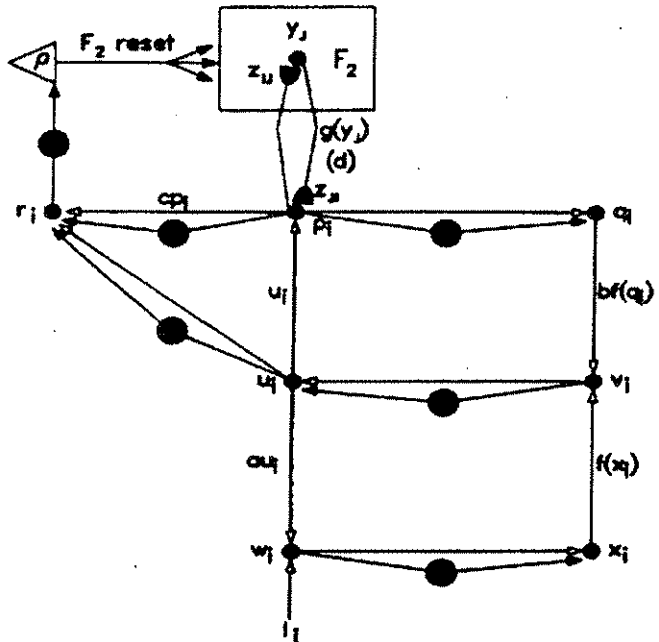
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αρχιτεκτονική ενός συστήματος ART 2. Οι μικροί μαύροι κύκλοι δείχνουν τους κόμβους του δικτύου (νευρώνες). Η διέγερση A κάθε κόμβου περιγράφεται από μια σχέση της μορφής:

$$A = \frac{J^+}{\varepsilon + C \cdot J^-} \quad (10)$$

όπου με $+$ συμβολίζεται η είσοδος που διεγείρει τον κόμβο και με $-$ η είσοδος που τον αποδιεγείρει. Οι μεγάλοι μαύροι κύκλοι συμβολίζουν ότι σε εκείνο το σημείο συγκεντρώνονται όλες οι

συνιστώσες ενός διανύσματος.

Σχηματικό διάγραμμα του δικτύου ART 2.



Σχήμα 12.

Τα ανοικτά τόξα δείχνουν το σήμα διέγερσης ενώ τα κλειστά τόξα το σήμα αποδιέγερσης. Έτσι, ο συνδυασμός ενός ανοικτού τόξου με ένα κλειστό που ξεκινά από ένα μεγάλο μαύτο κύκλο δείχνει μετάδοση του σήματος που περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$s_i = \frac{t_i}{\varepsilon + \sqrt{\sum_j t_j^2}} = \frac{t_i}{\varepsilon + \|\vec{t}\|} \quad (11)$$

και ουσιαστικά σημαίνει πως περιορίζει τα διάνυσμα του σήματος πάνω στη μοναδιαία σφαίρα. Κάτι τέτοιο είναι απαραίτητο αν θέλουμε να έχουμε ένα σύστημα που να διακρίνει το πρότυπο εισόδου αναξάρτητα με το αν αυτό έχει υποστεί μεγέθυνση ή σμίκρυνση. Οι εξισώσεις που χαρακτηρίζουν λοιπόν τη μονάδα εισόδου είναι:

$$p_i = u_i + \sum_j g(y_j) z_{ji} \quad (12)$$

Το σήμα αυτό κανονικοποιείται:

$$q_i = \frac{P_i}{\varepsilon + \|\vec{p}\|} \quad (13)$$

Οι άλλοι κόμβοι δίνουν:

$$u_i = \frac{v_i}{\varepsilon + \|\vec{v}\|} \quad (14)$$

$$v_i = f(x_i) + bf(q_i) \quad (15)$$

$$w_i = I_i + aw_i \quad (16)$$

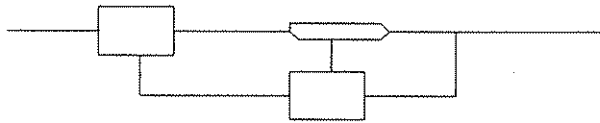
$$x_i = \frac{w_i}{\varepsilon + \|\vec{w}\|} \quad (17)$$

Η συνάρτηση f έχει τη μορφή:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{2\theta x^2}{x^2 + \theta^2}, & 0 \leq x \leq \theta \\ x, & x \geq \theta \end{cases} \quad (18)$$

και έχει σαν σκοπό να συμπιέσει τα μικρά σήματα ενώ αφήνει αμετάβλητα τα μεγάλα. Παρ'όλο που όλες σχεδόν οι λειτουργίες της μονάδας εισόδου είναι απλές, πολύ δύσκολα μπορεί να καταλάβει κανείς τι πραγματικά συμβαίνει, και αυτό οφείλεται σε μια διπλή ανάδραση που υπάρχει στην τοπολογία. Για να γίνει αντιληπτό αυτό ας δούμε την τοπολογία της μονάδας εισόδου λίγο διαφορετικά, όπως στο παρακάτω σχήμα.

Η μονάδα εισόδου του ART 2 μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα δυναμικό σύστημα με δύο εισόδους και μια διπλή ανάδραση



Σχήμα 13.

Αν αμελήσει κανείς τις κανονικοποιήσεις που γίνονται κατά μήκος του δικτύου, μπορεί να προκύψει μια απλή σχέση για τα δύο βασικά διανύσματα p και u :

$$p = I - D + f(D+p) + bf(p) \quad (19)$$

και:

$$u = bf(p) + f(I+u) \quad (20)$$

όπου με F_2 συμβολίζουμε το σήμα που έρχεται από την έξοδο και με D τη διαφορά της εισόδου από αυτό το σήμα. Τέλος, η σταθερά b πρέπει να είναι μικρότερη του μηδέν για να προκύπτει αρνητική ανάδραση, έστω -1 . Η σχέση 19 λέει πώς αν η διαφορά των δύο σημάτων είναι μικρή, τότε το διάνυσμα p θα ακολουθεί την τιμή που επιστρέφεται από την έξοδο, ενώ αν το διάνυσμα D είναι μεγάλο, το p θα ακολουθεί την είσοδο I . Τέλος, το διάνυσμα u θα έχει ένα μέτρο της διαφοράς του διανύσματος εισόδου από αυτό που επιστρέφεται από την έξοδο. Η συνθήκη που πρέπει να ισχύει για να σταθεροποιηθεί το δίκτυο είναι:

$$\frac{\rho}{\varepsilon + \|\bar{f}\|} < 1 \quad (21)$$

ή μετά από λίγες πράξεις:

$$\|r\| = \frac{(1 + 2\|cp\|\cos(u,p) + \|cp\|^2)^{\frac{1}{2}}}{1 + \|cp\|} \geq \rho \quad (22)$$

όπου αμελούμε την ποσότητα ε . Φαίνεται λοιπόν ότι ένα πρότυπο θα γίνει αποδεκτό αν τα διανύσματα u και p είναι παράλληλα. Σύμφωνα με όσα εναφέραμε, αυτό θα συμβαίνει όταν το πρότυπο που επιστρέφεται από την έξοδο μοιάζει με την είσοδο του δικτύου.

*Ανάλυση της αντίχρησης
από την έξοδο*

Όσον αφορά το σήμα που επιστρέφεται από την έξοδο έχουμε:

$$g(y_j) = \begin{cases} d, & T_j = \max_i T_i \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (23)$$

όπου:

$$T_j = \sum_i p_i z_{ij} \quad (24)$$

Αυτόματη εκμάθηση

Στην περίπτωση τώρα που ο κόμβος J έχει ενεργοποιηθεί στην έξοδο και έχει γίνει αποδεκτός, τα βάρη των συνδέσεων αλλάζουν σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$\frac{dz_{ji}}{dt} = d(p_i - z_{ji}), \quad \frac{dz_{ij}}{dt} = d(p_i - z_{ij}) \quad (25)$$

Παρατηρούμε εδώ ότι δεν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ γρήγορης και αργής εκμάθησης. Η γρήγορη εκμάθησή εξασφαλίζεται με το να αποδίδουμε μηδέν σε όλες τις συνδέσεις που ξεκινούν από τη μονάδα εισόδου και καταλήγουν στην έξοδο. Αυτό εξασφαλίζει ότι, αν ένας ελεύθερος κόμβος ενεργοποιηθεί στην έξοδο, όση ώρα θα διαρκεί η εκμάθησή αυτός ο κόμβος θα συνεχίσει να είναι ενεργός και έτσι θα επιτευχθεί η γρήγορη εκμάθηση.

Αρχικοποίηση του δικτύου

Η σταθερότητα του δικτύου εξαρτάται άμεσα από τις αρχικές τιμές των παραμέτρων του δικτύου. Έτσι, οι δύο παρακάτω ανισώσεις πρέπει να ικανοποιούνται:

$$\frac{cd}{1-d} \leq 1 \quad (26)$$

και

$$z_{ij}(0) \leq \frac{1}{(1-d)\sqrt{M}} \quad (27)$$

όπου M είναι η διάσταση του προτύπου που επιστρέφεται από την έξοδο.

Προοπτικές χρήσης του ART 2 σε προβλήματα αναγνώρισης αερίων

Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης ενός συστήματος ART 2 σε προβλήματα αναγνώρισης αερίων είναι ότι το σύστημα μπορεί να δώσει συνεχείς πληροφορίες για τη σύσταση του αερίου μίγματος. Αυτό είναι πολύ σημαντικό αν σκεφτεί κανείς ότι σε πραγματικό και όχι εργαστηριακό περιβάλλον οι μεταβολές στη σύσταση ακολουθούν σε γενικές γραμμές κάποια τυχαία κατανομή. Αυτό σε συνδυασμό ότι αυτό το δίκτυο μπορεί να δώσει εξίσου ικανοποιητικές απαντήσεις βασισμένο στην απόκριση σταθερού χρόνου των αισθητήρων, μπορεί να το κάνει σχεδόν ένα ιδανικό σύστημα παρακολούθησης.

Χρήση του ART 2 για μοντελοποίηση

Επιπλέον, ένα δίκτυο ART 2 θα μπορέσει να αντιστοιχίσει σε κατηγορίες τις μεταβατικές αποκρίσεις των αισθητήρων. Κάτι τέτοιο μπορεί να δώσει πληροφορίες για τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης των διαφόρων αερίων με τον αισθητήρα που χρησιμοποιείται.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. G.A. Carpenter and S. Grossberg, *Computer*, March 1988, 77-88.
2. D.S. Vlachos, D. Fragoulis and J.N. Avaritsiotis, submitted for publication in *Sensors and Actuators B*.

Κεφάλαιο 9

Ασαφής λογική και αναγνώριση αερίων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μερικά στοιχεία από τη θεωρία των ασαφών συνόλων και του ασαφούς λογισμού καθώς και η εφαρμογή αυτής της θεωρίας σε προβλήματα αναγνώρισης αερίων. Πολλά από τα προβλήματα που συναντιούνται στους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων μπορούν να αντιμετωπιστούν με επιτυχία με τη χρησιμοποίηση μεθόδων της ασαφούς λογικής.

9.1 Βασικά στοιχεία ασαφούς λογικής

*Εισαγωγή στην ασαφή
λογική*

Ο σκοπός αυτής της ενότητας είναι να δώσει μια γενική ιδέα και τις βασικές έννοιες των ασαφών συνόλων (fuzzy sets). Στην συνέχεια μελετάται η πρωταρχική λειτουργία των ασαφών συνόλων, εκθέτοντας προσεκτικά τα κίνητρα πίσω από την λειτουργία τους και εξετάζονται κάποια θέματα που είναι σημαντικά για τα ασαφή σύνολα.

Τα ασαφή σύνολα προήλθαν από την παραδοσιακή θεωρία των συνόλων, την δύ-τιμη λογική (two value logic) και την πολύ-τιμη λογική (many-value logic). Μερικά καλά θεμελιωμένα θεωρήματα ακόμα μπορούν να εφαρμοστούν αλλά σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Νέες, διακριτές μαθηματικές οργανώσεις έχουν επίσης ενσωματωθεί. Η γενίκευση που επιτεύχθηκε, άνοιξε καινούργιες εννοιολογικές λεωφόρους και μας έδωσε την δυνατότητα να δούμε με μια διαφορετική θέα υπάρχοντα συστήματα αβεβαιότητας και πολυπλοκότητας με μια νέα προοπτική. Για να εισαχθούμε στην αντίληψη του ασαφούς συνόλου, ας θυμηθούμε την δύ-τιμη λογική, η οποία απετέλεσε τον ακρογωνιαίο λίθο οποιοδήποτε μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκε. Μια θεμελιώδη αρχή που ανέτειλε από αυτή την λογική είναι το ότι επέβαλλε μια διχοτόμηση οποιοδήποτε μαθηματικού μοντέλου ενός δεδομένου θέματος. Με άλλα λόγια, παίρνοντας ένα αντικείμενο, άσχετα με την πολυπλοκότητα που έχει, το αναγκάζουμε να ταυτιστεί με μία από τις προκαθορισμένες κατηγορίες την αυστηρή (rigid) ή την συμπληρωματική της (για παράδειγμα καλό-κακό, κανονικό-ανώμαλο, μονό-ζυγό, άσπρο-μαύρο κλπ.). Μερικές φορές αυτή η κατάταξη έχει έννοια, σε άλλες όμως περιπτώσεις παρουσιάζει μερικά σοβαρά και εμφανή διλήμματα. Για παράδειγμα, στην μελέτη των ακεραίων αριθμών, δύο κατηγορίες όπως οι μονοί και οι άρτιοι αριθμοί μπορούν να οριστούν χωρίς κανέναν δισταγμό, και οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός μπορεί με αυτόν τον τρόπο να ταξινομηθεί μέσα σ' αυτό το πλαίσιο χωρίς δυσκολία.

Παρ' όλα αυτά, σε πολλές ηλεκτρομηχανολογικές εργασίες, αντιμετωπίζουμε ταξινομήσεις που δεν ορίζονται σαφώς (ill-defined) και δεν κατέχουν καθαρά και γερά θεμελιωμένα σύνορα. Ας υποθέσουμε, για παράδειγμα, μερικές τέτοιες κατηγορίες όπως ψηλός άνθρωπος, μεγάλη ταχύτητα, σημαντικό λάθος, μέση πίεση κλπ. Όλα αυτά μεταφέρουν μια χρήσιμη πληροφορία η οποία είναι προφανής στην καθιερωμένη επικοινωνία. Ωστόσο η διαχωριστική γραμμή μεταξύ δεκτού και απόρριψης ενός δεδομένου αντικειμένου για μια τέτοια τάξη δεν έχει τεκμήρια. Εδώ, γίνεται φανερό ότι η δυνατότητα να

αξιοποιήσουμε την δυαδική λογική για να περιγράψουμε αυτές τις τάξεις, δεν εφαρμόζεται ικανοποιητικά.

Ένα ιστορικό παράδειγμα που δείχνει το πώς διάφορα μοντέλα που βασίζονται στην δύ-τιμη λογική μπορούν να αναπτύξουν ανεπιθύμητα φαινόμενα μπορούμε να αντλήσουμε από την αρχαία Ελληνική σοφιστεία. Το παράδειγμα του σωρού των κόκκων λέει, " ... ένας κόκκος δεν κάνει έναν σωρό, δύο κόκκοι δεν κάνουν ένα σωρό ούτε τρεις ... από την άλλη μεριά ο καθένας θα συμφωνήσει ότι 100 εκατομμύρια κόκκοι δημιουργούν έναν σωρό. Ποίο όμως είναι το αποδεκτό μέγεθος; Μπορούμε να πούμε ότι 325 ή 647 κόκκοι δεν κατασκευάζουν έναν σωρό αλλά τον κατασκευάζουν 325648 κόκκοι; "

Με μια ματιά, είναι προφανές ότι μια απάντηση του τύπου "ναι-όχι" δεν μπορεί να είναι ικανοποιητική απάντηση σ' ένα τέτοιο πρόβλημα. Τελικά, κάθε όριο x_0 που χρησιμοποιείται στον ορισμό της ιδιότητας του σωρός(x):

$$\text{σωρός}(x) = \begin{cases} 1 & , \text{ εάν } x > x_0 \\ 0 & , \text{ εάν } x < x_0 \end{cases}$$

μπορεί να συνεισφέρει σε ένα πολύ απλοποιημένο και ακατόρθωτο μοντέλο αυτού του όρου. Η εννοιολογική αδυναμία αυτού του δυαδικού μοντέλου είναι άκαρπη όταν επιχειρείται να βρεθεί με ακρίβεια η τιμή του ορίου.

Το κλειδί της δημιουργίας των ασαφών συνόλων είναι το ότι κάποιος μπορεί να επεκτείνει σημαντικά την σημασία του συνόλου δεχόμενος διαφορετικούς βαθμούς κτησιμότητας, που αναφέρονται και σαν τιμές μελών. Αυτό ανακουφίζει το προηγούμενο πρόβλημα, συμπεριλαμβανοντας όλες τις ενδιάμεσες καταστάσεις μεταξύ του καθολικού (ολοκληρωτικού) συνόλου μελών και του συνόλου των μη μελών. Σε αντίθεση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με την θεωρία συνόλων που κάποιος είναι περιορισμένος στα όρια των δύο αριθμών 0 και 1. Επίσης, ακόμα και στα μαθηματικά, μπορούμε να αντιμετωπίσουμε μερικές λογικές με βαθμιαία παρά με απότομα σύνορα. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι: ο δισεπαρμένος (sparse) πίνακας, μία κατά προσέγγιση γραμμική συνάρτηση σε μια μικρή περιοχή του x ή ένας αρρωστημένος (ill-conditioned) πίνακας. Εδώ δεχόμαστε αυτές τις λογικές μιας και μεταφέρουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το πρόβλημα που μελετάμε. Προφανώς, δεν αντιμετωπίζονται σαν ουσιαστικά ελαττώματα στην καθημερινή μας γλώσσα αλλά μάλλον σαν μελλοντικό πλεονέκτημα, δείχνοντας την ικανότητα μας να γενικεύουμε και να αντιλαμβανόμαστε την γνώση.

Μολαταύτα, μπορούμε να πούμε ότι αυτές οι λογικές εξαρτώνται έντονα από τα περιεχόμενα τους και οι ορισμοί τους δεν είναι με

κανένα τρόπο παγκόσμιος. Για παράδειγμα, η έννοια του "αρρωστημένου πίνακα" μπορεί να εξαρτηθεί άμεσα από τον τύπο του υπολογιστή που χρησιμοποιεί κάποιος στην εφαρμογή που έχει υπ' όψιν του.

Από την παραπάνω γενική συζήτηση πηγάζει η αναγκαιότητα για ένα βολικό, ευλύγιστο και εύκολα κατανοήσιμο εργαλείο που να χειρίζεται την ασάφεια. Έτσι λοιπόν η βασική ιδέα των ασαφών συνόλων αποτελεί μια ελκυστική λύση για να ακολουθηθεί κανείς.

Όπως αναφέρθηκε, τα ασαφή σύνολα αλλάζουν τους βασικούς όρους ενός συνόλου για να επιτρέψουν ομαδοποίηση ενδιάμεσων βαθμών. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή μιας ομάδας ενός συγκεκριμένου αντικειμένου x με την λογική (ασαφούς συνόλου) A , ας πούμε $A(x)$, τόσο δυνατότερος είναι ο δεσμός του x με την κατηγορία που περιγράφεται από το A .

Για παράδειγμα, ορίζοντας μια ασαφή λογική όπως ένα μεγάλο θετικό λάθος σταθερής κατάστασης που εκφράζεται επί %, μπορούμε να πούμε ότι 70% του λάθους σταθερής κατάστασης γεμίζει την κατηγορία σε ένα βαθμό ίσο με 0.87, ενώ η στάθμη του 0.01 % χαρακτηρίζεται από τον βαθμό της ομάδας που ισούται με μηδέν.

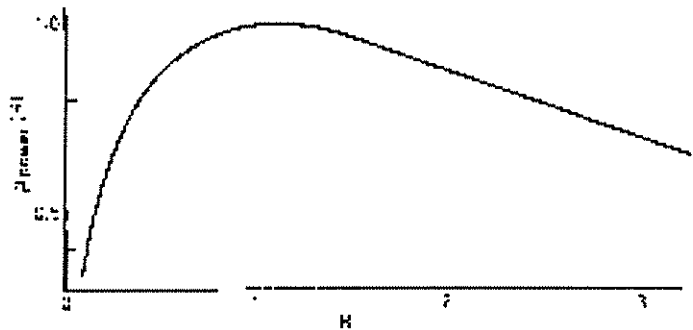
Παράδειγμα 1

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή μια συνάρτησης ομάδας μπορεί να βρεθεί στην ανάλυση της ευαισθησίας, όπου τα ασαφή σύνολα μπορούν να συνεισφέρουν στην διαμόρφωση με έναν φυσικό τρόπο. Ας θεωρήσουμε ένα απλό ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελούμενο από μια πηγή τάσης με μια εσωτερική αντίσταση r , που φορτώνεται από μια αντίσταση R . Ένας απλός υπολογισμός αποκαλύπτει ότι για R ίση με r εμφανίζεται η μέγιστη ισχύς εξόδου (δηλ. η ισχύς που δαπανάται πάνω στην R). Παρ' όλα αυτά, στην πράξη, οι περισσότεροι προσπαθούν να δεχθούν μια μεγαλύτερη τιμή από αυτή της βέλτιστης τιμής. Σ' αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι η ενέργεια που παράγεται πάνω στην αντίσταση R με αυτή την επιλογή είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτή που θα παραχθεί στο βέλτιστο σημείο. Ταυτοχρόνως, αυτή η επιλογή δίνει έναυσμα σε μια αξιοπρόσεκτη εξοικονόμηση ενέργειας, διαφορετικά έχουμε κατανάλωση πάνω στην εσωτερική αντίσταση r . Μεταχειριζόμενοι αυτή την κανονικοποιημένη σχέση της ισχύος που παρουσιάζεται πάνω στην αντίσταση R σαν μια συνάρτηση ομάδας (αυτό μπορεί να επιτευχθεί με μια απλή κανονικοποίηση), μπορούμε να εξάγουμε ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα.

Η τιμή $\mu_{\text{power}}(R)$ περιγράφει καταλληλότητα της αντίστασης R σαν έναν καλό ανταγωνιστή σ' αυτό το κύκλωμα για να παράγει το υψηλότερο σημείο της ισχύος. Η συνάρτηση ομάδας

χαρακτηρίζεται από τις σημαντικές μεταβολές που παρουσιάζονται στο αριστερό μέρος του βέλτιστου σημείου R_{opt} ενώ δείχνει μια ομαλή μεταβολή στην αντίθετη μεριά αυτού του σημείου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.

Η ισχύς που καταναλώνεται πάνω στην αντίσταση φορτίου παρουσιάζει ένα μέγιστο στην τιμή που είναι ίση με την εσωτερική αντίσταση της πηγής, χωρίς να είναι συμμετρική ως προς αυτή την τιμή.



Σχήμα 1.

Για παράδειγμα, ο βαθμός της ομάδος για $r=2$, $\mu_{power}(2)$ είναι υψηλότερος για $\mu_{power}(1/2)$. Αυτό επιδεικνύει ένα στοιχείο κατά προτίμηση για $r=2$, από την δεύτερη εναλλακτική λύση για $r=1/2$, όπου και τα δύο μπορούν να φανούν σαν ανταγωνιστές με τον τρόπο που συζητήθηκαν. Προφανώς, εδώ ασχοληθήκαμε με ένα απλό και καλά τεκμηριωμένο αντικείμενο (το ηλεκτρικό κύκλωμα). Αν όμως ένα τέτοιο μοντέλο δεν είναι διαθέσιμο, η συνάρτηση ομάδας θα μπορούσε να ήταν το συμπέρασμα από τα πειραματικά αποτελέσματα, που αποκτήθηκε από οποιονδήποτε που ασχολήθηκε αρκετά με το πεδίο των ηλεκτρικών κυκλωμάτων.

Παράδειγμα 2

Είναι χρήσιμο να ρίξουμε μια πιο κοντινή ματιά σε ένα διαφορετικό formalismo που εφαρμόζεται για να διευκρινίσουμε μερικά γενικά θέματα που χρησιμοποιούνται για έλεγχο ή για μοντελοποίηση συστημάτων. Ας υποθέσουμε ότι ο σκοπός του αλγόριθμου μας είναι να ελέγχουμε και να διατηρήσουμε την θερμοκρασία μέσα σε ένα δωμάτιο σε ευχάριστη τιμή. Κατ' αρχάς πρέπει κάποιος να ορίσει τον όρο "ευχάριστη θερμοκρασία" και να την ενσωματώσει σε ένα συγκεκριμένο formalistico πλαίσιο. Έτσι λοιπόν σε όλα τα διαδοχικά βήματα σχεδίασης κάποιος μπορεί να κατασκευάσει έναν κατάλληλο αλγόριθμο ελέγχου για να επιτύχει τον σκοπό του:

- σημειακή έκφραση του στόχου. Αυτή είναι η πιο απλή επιλογή. Καλείται για να αποδεκτεί μια μοναδική

αριθμητική τιμή σαν την τιμή ελέγχου. Ο σημειακός έλεγχος στοχεύει στην κλίση ενεργειών ελέγχου (θέρμανση ή ψύξη) οι οποίες γίνονται έχοντας υπ' όψιν το λάθος που συμβαίνει στο σύστημα κάτω από αυτόν τον έλεγχο. Πολύ συχνά, ο πιο απλό απλός έλεγχος σ' αυτήν την μεθοδολογία μπορεί να απαιτεί μια σειρά από ενέργειες ελέγχου άνοιγμα/κλείσιμο.

- ▶ μέσο-διαστημική τιμή του στόχου. Σ' αυτήν την περίπτωση παραδεχόμαστε ότι ο όρος "ευχάριστη θερμοκρασία" περικλείει όλες τις τιμές που είναι διασκορπισμένες σ' ένα συγκεκριμένο αριθμητικό διάστημα που περιορίζεται από ένα κάτω και ένα πάνω όριο. Ας προσέξουμε ότι όλες οι θερμοκρασίες που βρίσκονται μέσα σ' αυτό το διάστημα είναι αποδεκτές. Επίσης δεν ξεχωρίζουν μεταξύ τους. Όλες οι υπόλοιπες τιμές που είναι έξω από αυτό το διάστημα είναι μη αποδεκτές. Η κατάσταση που περιγράφεται από αυτές επικαλείται κάποια άμεση ενέργεια ελέγχου. Σε σύγκριση με την προηγούμενη σημειακή έκφραση ελέγχου, η συχνότητα των ενεργειών ελέγχου άνοιξε/κλείσε μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Αυτό εξαρτάται συνήθως από το μέγεθος του διαστήματος και τις αποδεκτές τιμές τις θερμοκρασίας.
- ▶ ασαφή διαστήματα για τον προσδιορισμό του στόχου. Ο προηγούμενος προσδιορισμός, παρά την αποδοχή ενός συγκεκριμένου ορίου ανοχής που είχε κτιστή μέσα στον ορισμό της έκφρασης του σκοπού, ακόμα υποφέρει από τα τεχνητά τυποποιημένα σύνορα. Η αιφνίδια μεταβολή από το 1 (καμία ενέργεια ελέγχου δεν είναι απαραίτητη) στο 0 (ενέργεια ελέγχου είναι απαραίτητη) που αλλάζει από τον ορισμό των δύο συνοριακών τιμών δίνει έναυσμα για μερικούς δισταγμούς. Η λογική που περιγράφηκε σίγουρα υποφέρει με την έννοια του ότι το όριο της αποδοχής μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας όπως αυτή είναι αποδεκτή από τον ορισμό μας σαν "ευχάριστη" πρέπει να αλλάζει συνεχώς με μικρές μεταβολές της τιμής της. Έτσι λοιπόν, εάν οι 19°C είναι μια αποδεκτή θερμοκρασία, τιμές μικρότερες αυτής, όπως για παράδειγμα 18.9°C, 18.8°C ... κλπ., μπορεί να μην είναι αποδεκτές παρότι είναι ελάχιστα χαμηλότερες. Συνεπώς οι τιμές των ορίων είναι εντελώς τεχνητές.

Εισαγωγή στα ασαφή σύνολα

Ένα ασαφή σύνολο A που ορίζεται στο διάστημα του X εκφράζεται από την συνάρτηση ομάδας του:

$$\chi_A(x) : X \rightarrow [0, 1] \quad (1)$$

όπου ο βαθμός της ομάδας εκφράζει την επέκταση με την οποία το x γεμίζει την κατηγορία που περιγράφεται από το A . Η κατάσταση που ο βαθμός ομάδας είναι ένα δηλώνει όλα τα στοιχεία που είναι πλήρως συμβατά με το A . Η κατάσταση που ο βαθμός ομάδας είναι μηδέν αναγνωρίζει όλα τα στοιχεία που δεν ανήκουν στο A .

Με το ύψος (height) ενός ασαφούς συνόλου A , $\text{hgt}(A)$, εννοούμε την μέγιστη τιμή της συνάρτησης ομάδας:

$$\text{hgt}(A) = \max_{x \in X} \chi_A(x) \quad (2)$$

Εάν $\text{hgt}(A)=1$, τότε το A ονομάζεται κανονικό ασαφές σύνολο, διαφορετικά το ασαφές σύνολο ονομάζεται υποκανονικό. Αυτός ο σύνθετος δείκτης απλά φανερώνει ότι υπάρχουν μερικά στοιχεία του διαστήματος που γίνεται λόγος τα οποία είναι πλήρως συμβατά με το θέμα που χαρακτηρίζεται από το A .

Με την υποστήριξη του A , εννοούμε όλα τα στοιχεία του X με τιμές της ομάδας A μη μηδενικές:

$$\text{supp}(A) = \{x \in X : \chi_A(x) > 0\} \quad (3)$$

Προτού προχωρήσουμε σε περισσότερες έννοιες και την τυπική ορολογία των ασαφών ομάδων, αξίζει να συνοψίσουμε μερικά βασικά γεγονότα από την θεωρία συνόλων. Η χαρακτηριστική συνάρτηση ενός συνόλου A , ορίζεται σαν μια δύ-τιμη απεικόνιση (mapping):

$$\chi_A(x) : X \rightarrow \{0,1\} : \chi_A(x) = \begin{cases} 1, & x \in A \\ 0, & x \notin A \end{cases} \quad (4)$$

Η βασικές πράξεις της θεωρίας συνόλων μπορούν να οριστούν με τη βοήθεια της χαρακτηριστικής συνάρτησης:

$$\chi_{A \cap B}(x) = \min\{\chi_A(x), \chi_B(x)\} \quad (5)$$

$$\chi_{A \cup B}(x) = \max\{\chi_A(x), \chi_B(x)\} \quad (6)$$

$$\chi_{A^c}(x) = 1 - \chi_A(x) \quad (7)$$

Στα ασαφή σύνολα, η σημασία του βασικού κατηγορούμενου της θεωρίας συνόλων "ε" επεκτείνεται σημαντικά δεχόμενοι μερική ομαδοποίηση μέσα στο σύνολο. Η βασική λειτουργία μπορεί να οριστεί όπως πρώτα με το να αντικαταστήσουμε την χαρακτηριστική συνάρτηση με σύνολα ομάδων ασαφούς λογικής. Έτσι, προκύπτει ότι οι σχέσεις 5,6,7 ισχύουν και για τα ασαφή

σύνολα. Αλλά μιας και οι βαθμοί της ομάδας είναι στο διάστημα μεταξύ του $[0,1]$, και όχι στην στο δυαδικό σύνολο $\{0,1\}$, αξίζει να επικαλεστούμε την συλλογή των βασικών ιδιοτήτων της θεωρίας συνόλων και να ερευνήσουμε πότε είναι ικανοποιητικές στα ασαφή σύνολα.

Οι τύποι του De Morgan, που ισχύουν για την θεωρία συνόλων διατηρούνται επίσης και στα ασαφή σύνολα:

$$(A \cup B)^c = A^c \cap B^c \quad (8)$$

$$(A \cap B)^c = A^c \cup B^c \quad (9)$$

Επίσης ισχύουν οι νόμοι επιμερισμού της τομής ως προς την ένωση και αντίστροφα. Αυτό προκύπτει βέβαια από την επιμεριστικότητα της συνάρτησης \min ως προς την συνάρτηση \max και αντίστροφα. Δεκτοί επίσης είναι και οι νόμοι της απορρόφησης (για παράδειγμα η τομή ενός συνόλου με ένα υπερσύνολό του είναι το ίδιο το σύνολο). Όμως οι νόμοι του αποκλεισμού (exclusion) δεν ικανοποιούνται, δηλ.:

$$A \cup A^c \neq X \quad (10)$$

$$A \cap A^c \neq \emptyset \quad (11)$$

το οποίο αναμένεται, μιας και τα ασαφή σύνολα δεν επιβάλλουν διχοτόμηση που αποτελεί μια βασική ιδιότητα της θεωρίας συνόλων. Αυτές οι δύο σχέσεις εκφράζουν την λεγόμενη υποκάλυψη (underlap) και επικάλυψη (overlap) που παρουσιάζεται μεταξύ ενός ασαφούς συνόλου και στο συμπλήρωμά του. Παρουσιάζουν πόσο καλά το ασαφές σύνολο A και το συμπληρωματικό του A^c "καλύπτουν" την οικουμενικότητα του πεδίου ή πως διαμελίζονται. Η μέγιστη απόσταση από τον δυϊσμό φαίνεται για $\chi_A(x) = 1/2$. Τότε ομοίως η ένωση και η τομή παράγουν το ίδιο αποτέλεσμα και παρουσιάζουν το ίδιο σημείο επικάλυψης και υποκάλυψης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει ένας διαχωρισμός μεταξύ του ασαφούς συνόλου A και του συμπληρωματικού του.

Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της θεωρίας των ασαφών συνόλων, χρησιμοποιήθηκε για την τομή και την ένωση δύο συνόλων οι εκφράσεις:

$$\chi_{A \cap B}(x) = \chi_A(x) * \chi_B(x) \quad (12)$$

και

$$\chi_{A \cup B}(x) = \chi_A(x) + \chi_B(x) - \chi_A(x) * \chi_B(x) \quad (13)$$

που είναι δανεισμένες από την θεωρία των πιθανοτήτων και αφορούν την πιθανότητα της ένωσης και της τομής δύο ενδεχομένων. Στη συνέχεια όμως έγινε σαφής διαχωρισμός των ασαφών συνόλων και του χώρου πιθανότητας με αποτέλεσμα πιο γενικές εκφράσεις για την ένωση και την τομή να χρησιμοποιούνται. Οι απαραίτητες προϋποθέσεις για μία έκφραση που χρησιμοποιείται για να υλοποιήσει την τομή ή την ένωση δύο ασαφών συνόλων είναι:

Οριακές συνθήκες:

$$\begin{aligned} A \cup X &= X & A \cup \emptyset &= A \\ A \cap X &= A & A \cap \emptyset &= \emptyset \end{aligned} \quad (14)$$

Αντιμεταθετικότητα:

$$A \cap B = B \cap A \quad A \cup B = B \cup A \quad (15)$$

Προσεταιριστικότητα:

$$\begin{aligned} A \cap (B \cap C) &= (A \cap B) \cap C \\ A \cup (B \cup C) &= (A \cup B) \cup C \end{aligned} \quad (16)$$

Παρατηρείστε ότι θεωρώντας τη συνάρτηση ομάδας σαν ένα μέτρο αλήθειας μιας πρότασης, όλες οι παραπάνω εκφράσεις έχουν μια λογική βάση. Όσον αφορά τις οριακές συνθήκες, προκύπτει ότι στο όριο τους οι εκφράσεις που υλοποιούνται με ασαφή σύνολα είναι εφαρμόσιμες στη δυαδική λογική. Η προσεταιριστικότητα επίσης δείχνει ότι η αλήθεια μιας πρότασης δεν εξαρτάται από την σειρά των επιμέρους μελών της. Έτσι, η υλοποίηση της συνάρτησης που χρησιμοποιείται για την τομή και την ένωση δύο ασαφών συνόλων αποτελεί μια επιλογή που έχει να κάνει με το σχεδιαστή και εξαρτάται από τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Η πιο συνηθισμένη υλοποίηση γίνεται με τη βοήθεια των s-πράξεων και t-πράξεων. Οι πράξεις αυτές ορίζονται ως εξής:

t: [0,1]x[0,1] → [0,1], t:

- (i) για κάθε $x \leq y$ και $w \leq z$ τότε $xtw \leq ytz$
- (ii) $xtw = ytx$
- (iii) $(xtw)tz = xt(ytz)$
- (iv) $xt0 = 0$ και $xt1 = x$.

s: [0,1]x[0,1] → [0,1]t:

- (i) για $x \leq y$ και $w \leq z$ τότε $xsy \leq sysz$

- (ii) $xy=ysx$
- (iii) $(xsy)sz=xs(ysz)$
- (iv) $xs0=x$ και $xs1=1$.

Έχοντας ένα άπειρο αριθμό από δυνατές υλοποιήσεις της τομής και ένωσης δύο ασαφών συνόλων, το ερώτημα που προκύπτει είναι αν υπάρχει κάποιος κανόνας που να δείχνει η βέλτιστη επιλογή μιας συγκεκριμένης υλοποίησης για μια δεδομένη εφαρμογή. Δυστυχώς τέτοιος κανόνας δεν υπάρχει. Όμως υπάρχουν μερικά βασικά σημεία τα οποία αν προσέξει κανείς μπορεί να αποφασίσει με επιτυχία για την επιλογή μιας πράξης. Μερικά από αυτά είναι:

- ▶ Αρχικά πρέπει να σημειώσουμε ότι πράξεις όπως η εύρεση του ελαχίστου ή του μέγιστου συνεπάγονται μια απομόνωση των συνόλων. Έτσι, αν για παράδειγμα για $x \in X$ είναι $\chi_A(x) > \chi_B(x)$ τότε η πράξη $\max\{\chi_A(x), \chi_B(x)\}$ αδιαφορεί για τη συγκεκριμένη τιμή του $\chi_B(x)$, πράγμα που κάνει μια τέτοια υλοποίηση καλή όταν δεν έχουμε πολλές πληροφορίες για τη συνάρτηση ομάδας.
- ▶ Υλοποιήσεις βασισμένες στη θεωρία πιθανοτήτων είναι καλές επιλογές όταν τα δεδομένα μας έχουν προέλθει από πειράματα τύχης ή όταν έχει βασιστεί ή όλη σχεδίαση σε πιθανοτικούς κανόνες.
- ▶ Όταν η γνώση μας για το σύστημα που πρόκειται να μοντελοποιήσουμε είναι ανεπαρκής, τότε μια καλή επιλογή είναι "πλατιές" συναρτήσεις που δεν έχουν απότομες μεταβολές.
- ▶ Μπορούμε να λάβουμε τέλος υπ όψιν μας την αλληλεπίδραση που εισάγει η συγκεκριμένη υλοποίηση. Για το σκοπό αυτό εισάγουμε ένα δείκτη αλληλεπίδρασης:

$$i(t) = 1 - 3 \sum_x \sum_y x t y \quad (17)$$

όπου με το σύμβολο Σ εννοούμε το γενικευμένο άθροισμα που στην περίπτωση συνεχών μεταβλητών είναι ολοκλήρωμα. Ο δείκτης αυξάνει με την αύξηση του βαθμού αλληλεπίδρασης που εισάγει η συγκεκριμένη t πράξη.

Υποσύνολα ασαφών συνόλων

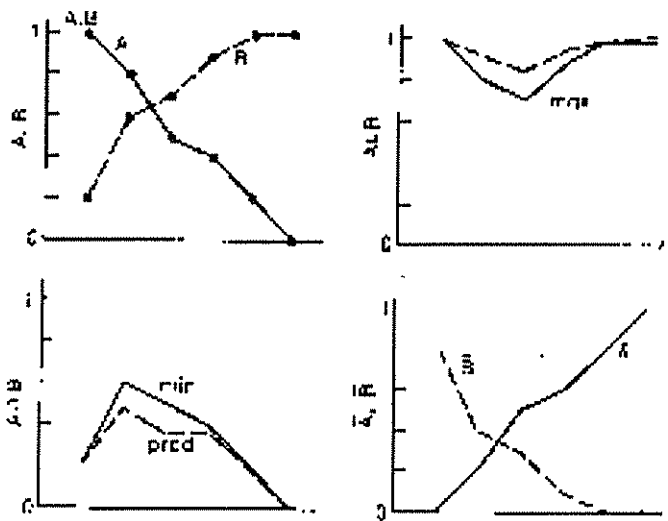
Ένα άλλο πολύ βασικό θέμα από τη θεωρία συνόλων που πρέπει να επεκτείνουμε για τα ασαφή σύνολα είναι η έννοια του υποσυνόλου. Μια φυσιολογική επέκταση που απαντά με ναι ή όχι στο ερώτημα αν το σύνολο A είναι υποσύνολο του B είναι αν για κάθε $x \in X$ ισχύει $\chi_A(x) < \chi_B(x)$. Μια πιο "ασαφής" επέκταση της έννοιας του υποσυνόλου σχετίζει με το παραπάνω ερώτημα ένα νέο ασαφές σύνολο το οποίο θα συμβολίζουμε με $A < B$. Η

υλοποίηση της συνάρτησης ομάδας αυτού του συνόλου δίνεται με τη βοήθεια του φ-τελεστή.

$$x \varphi y = \sup\{c \in [0, 1] : x \leq c \leq y\} \quad (18)$$

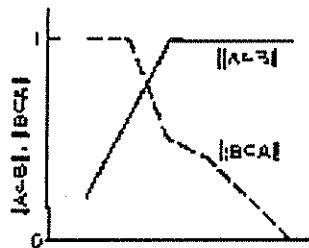
Στα παρακάτω σχήματα δίνουμε για δύο σύνολα A, B τις υλοποιήσεις της τομής, ένωσης, συμπληρώματος και του συνόλου $A \oplus B$ με χρήση της min-max συνάρτησης και του γινομένου για τις s και t πράξεις.

Γραφική απεικόνιση της τομής, ένωσης και των συμπληρωμάτων δύο ασαφών συνόλων



Σχήμα 2.

Γραφική απεικόνιση των ασαφών συνόλων "το A είναι υποσύνολο του B" και "το B είναι υποσύνολο του A"



Σχήμα 3.

Μια άλλη βασική έννοια για ένα ασαφές σύνολο A είναι η α-τομή που συμβολίζεται με A_a . Η α-τομή δίνεται από τη σχέση:

$$A_a = \{x \in X : \chi_A(x) \geq a\} \quad (19)$$

Μια προφανής χρήση της α-τομής είναι η μετατροπή ενός ασαφούς συνόλου σε ένα κανονικό αντιστοιχίζοντας την τιμή ένα σε όσα στοιχεία ανήκουν στην α-τομή και μηδέν στα υπόλοιπα.

Επίσης, χρησιμοποιώντας για την υλοποίηση της ένωσης την

πράξη sup προκύπτει ότι:

$$A = \bigcup_{a \in [0,1]} a A_a \quad (20)$$

Ασαφείς σχέσεις

Σαν επέκταση του καρτεσιανού γινομένου, μια ασαφής σχέση ορίζεται σαν μία συνάρτηση από το $[0,1] \times [0,1]$ στο $[0,1]$. Έτσι, για κάθε ζευγάρι τιμών (x,y) η ασαφής σχέση αποδίδει μια τιμή, η οποία όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο πιο ισχυρή είναι η σχέση μεταξύ των x και y . Σαν ένα παράδειγμα ασαφούς σχέσεως ας θεωρήσουμε την έκφραση " το x είναι παρόμοιο με το y ". Μια υλοποίηση της σχέσης αυτής δίνεται:

$$R(x,y) = \frac{1}{1+(x-y)^2} \quad (21)$$

Η σχέση για $x=y$ δίνει την τιμή ένα, αλλά φθίνει πολύ γρήγορα προς το 0 μόλις το x απομακρύνεται από το y . Εκτός από τη λογική τους σημασία, οι ασαφείς σχέσεις μπορούν να αντιμετωπιστούν σαν ασαφή σύνολα, με αποτέλεσμα έννοιες όπως η τομή, η ένωση και το συμπλήρωμα να ορίζονται φυσιολογικά. Μεγάλο ενδιαφέρον στις πρακτικές εφαρμογές έχει η σύνθεση ασαφών σχέσεων που οδηγεί σε νέες σχέσεις. Για παράδειγμα, η sup-min σύνθεση που ορίζεται:

$$(R \bullet S)(x,y) = \sup_{z \in Z} \{ \min(R(x,z), S(z,y)) \} \quad (22)$$

Μια πράξη που συχνά χρησιμοποιείται για τις ασαφείς σχέσεις είναι η προβολή τους σε επιλεγμένους υπόχωρους του χώρου στον οποίο ορίζονται. Έτσι, για μια δυαδική σχέση ορισμένη στο $X \times Y$ μπορούμε να ορίσουμε:

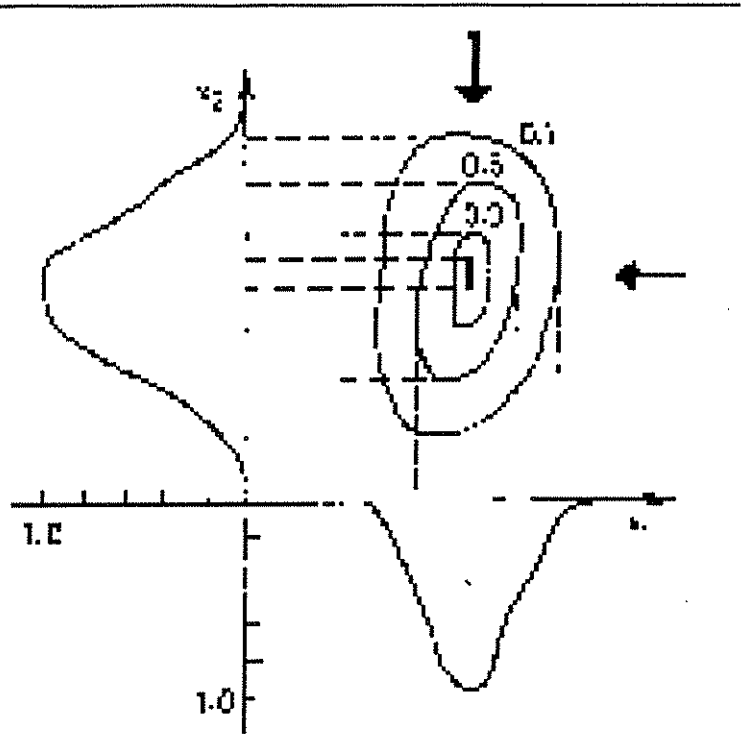
$$(Proj_X R)(x) = \sup_{y \in Y} R(x,y) \quad (23)$$

και

$$(Proj_Y R)(y) = \sup_{x \in X} R(x,y) \quad (24)$$

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι α-τομές μιας διμελούς ασαφούς σχέσεως καθώς και οι προβολές της στους συντεταγμένους υπόχωρους. Εδώ μπορεί κανείς να αντιληφθεί ότι χρησιμοποιώντας μόνο τις προβολές μιας ασαφούς σχέσεις είναι δυνατόν να αποφασίσουμε για το αν κάποια στοιχεία είναι εκ των προτέρων αποκλεισμένα από τη σχέση.

Η προβολή μιας
διμελούς ασαφούς
σχέσης η οποία
παριστάνεται με τη
βοήθεια των α-τομών,
πάνω στους δύο άξονες
που ορίζεται



Σχήμα 4.

Ασαφείς αριθμοί

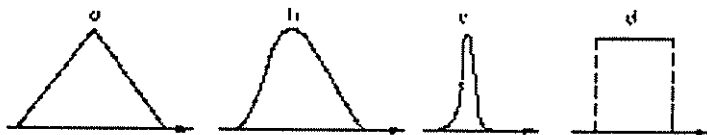
Με τον όρο ασαφής αριθμός εννοούμε ένα ασαφές σύνολο A ορισμένο στο σύνολο των πραγματικών αριθμών με τις παρακάτω ιδιότητες:

- ▶ Το A είναι κανονικό με την έννοια ότι υπάρχει τουλάχιστον ένα στοιχείο με τιμή της συνάρτησης ομάδας ίση με τη μονάδα.
- ▶ Το A είναι κυρτό με την έννοια ότι μεταξύ δύο στοιχείων όλα τα στοιχεία έχουν τιμή μεγαλύτερη από την τιμή των άκρων.
- ▶ Το A είναι συνεχές.
- ▶ Το A έχει ένα πεπερασμένο περιβλημα.

Οι παραπάνω κανόνες εξασφαλίζουν ότι οι ασαφείς αριθμοί θα είναι περιορισμένοι γύρω από κάποιο πραγματικό αριθμό. Φαίνεται επίσης πως τέτοιοι αριθμοί είναι ιδανικοί για την αναπαράσταση μετρούμενων ποσοτήτων που ενσωματώνουν πειραματικό και στατιστικό σφάλμα. Στο παρακάτω σχήμα

δίνεται σχηματικά η υλοποίηση μερικών ασαφών αριθμών:

Γραφική απεικόνιση
ασαφών αριθμών



Σχήμα 5.

Μία βασική επέκταση που μπορεί κανείς να κάνει στους ασαφείς αριθμούς είναι να ορίσει τις συνήθεις πράξεις αριθμών. Μερικές συνηθισμένες υλοποιήσεις δίνονται παρακάτω:

Πρόσθεση:

$$\chi_{A+B}(z) = \sup_{x+y=z} \{\chi_A(x) \wedge \chi_B(y)\} \quad (25)$$

Αφαίρεση:

$$\chi_{A-B}(z) = \sup_{x-y=z} \{\chi_A(x) \wedge \chi_B(y)\} \quad (26)$$

Πολλαπλασιασμός:

$$\chi_{A*B}(z) = \sup_{x*y=z} \{\chi_A(x) \wedge \chi_B(y)\} \quad (27)$$

Διαίρεση:

$$\chi_{A/B}(z) = \sup_{x/y=z} \{\chi_A(x) \wedge \chi_B(y)\} \quad (28)$$

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει εύκολα ότι οι παραπάνω υλοποιήσεις περιορίζονται στις συνηθισμένες πράξεις για κανονικούς αριθμούς.

Ασαφής λογική και η
αναπαράσταση της
γνώσης

Η αναπαράσταση της γνώσης είναι μια από τις πιο βασικές περιοχές στην τεχνητή νοημοσύνη. Συνήθως επιτυγχάνεται με λεξικούς κανόνες του τύπου:

"Αν συμβαίνει ... τότε ..."

Η δυσκολία που προκύπτει εδώ είναι η αναπαράσταση γνώσης η οποία από τη φύση της έχει μια αβεβαιότητα ή δεν είναι καλά προσδιορισμένη. Ας δούμε τις παρακάτω προτάσεις που προσδιορίζουν κάποια συνεπαγωγή και συναντιούνται στην καθημερινή μας ζωή:

- 1) Συνήθως μου παίρνει περίπου μια ώρα για να πάω από το σπίτι μου στη δουλειά μου όταν έχει μεγάλη κίνηση.
- 2) Οι περισσότεροι ειδικοί πιστεύουν πως η πιθανότητα ενός

μεγάλου σεισμού στο κοντινό μέλλον είναι πολύ χαμηλή.

3) Οι μικρές αυξήσεις των μισθών δε φαίνεται να επηρεάζει πολύ την κίνηση στην αγορά.

Οι έντονες λέξεις στις παραπάνω προτάσεις δεν είναι τίποτα άλλο παρά τα ονόματα ασαφών χαρακτηρισμών. Οι συμβατική προσέγγιση της αναπαράστασης γνώσης είναι υποχρεωμένη να έρθει αντιμέτωπη με τέτοιους χαρακτηρισμούς. Η δυσκολία που προκύπτει τότε είναι σχεδόν ανυπέρβλητη γιατί οι πιο πολλοί από αυτούς τους χαρακτηρισμούς είναι από τη φύση τους ασαφείς και δεν μπορούν να κατηγοριοποιηθούν.

Η ανάπτυξη της ασαφούς λογικής έγινε για αυτόν ακριβώς τον λόγο. Έτσι, χαρακτηρισμοί όπως αυτοί που φαίνονται με έντονα γράμματα στις παραπάνω προτάσεις αποκτούν με την εισαγωγή της ασαφούς λογικής πολύ καλά ορισμένη σημασία.

Σε γενικές γραμμές, η γνώση μπορεί να αναπαρασταθεί με μια σειρά από προτάσεις:

Η Μαρία είναι νεαρή

Η Ελένη είναι πολύ πιο ψηλή από τη Μαρία

Η πολυφαγία προκαλεί αδράνεια

Οι πιο πολλές Σουηδέζες είναι ξανθιές

Οι ντομάτες είναι κόκκινες εκτός αν είναι άγουρες

Συνήθως ποιότητα και τιμή είναι μεγέθη ανάλογα

Αν η πίεση είναι μεγάλη τότε ο όγκος είναι μικρός

Για να έχουμε "γνώση" πρέπει μία πρόταση να γίνει αντιληπτή. Έτσι, η έννοια και η αναπαράσταση της γνώσης είναι στενά συνδεδεμένες. Στην ασαφή λογική, η αναπαράσταση της γνώσης γίνεται με μια σειρά από "δοκιμές".

Η βασική ιδέα των δοκιμών προκύπτει από το γεγονός ότι μία πρόταση σε μία φυσική γλώσσα αποτελείται από ένα σύνολο από ελαστικούς (ασαφείς) προσδιοριστές. Για παράδειγμα, η πρόταση "η Μαρία είναι ψηλή", να μεν προσδιορίζει το ύψος της Μαρίας αλλά σε καμία περίπτωση δεν επαρκεί για να προσδιορίσουμε ακριβώς το ύψος της.

Ειδικότερα, για την αναπαράσταση της έννοιας μιας πρότασης p , ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Διακρίνουμε τις μεταβλητές X_i των οποίων η τιμή αλλάζει με την πρόταση.
2. Διακρίνουμε τους μετατροπείς C_j που εισάγει η πρόταση.
3. Χαρακτηρίζουμε τους μετατροπείς με μια δοκιμή για τον καθένα, πράγμα το οποίο μας δίνει μια τιμή t_k για κάθε δοκιμή που συνήθως είναι μια κατανομή τιμών στο διάστημα $[0,1]$.
4. Από τις τιμές που προκύπτουν από τις δοκιμές, εξάγεται συνήθως μια βαθμωτή τιμή τ η οποία αντιπροσωπεύει την ολική δοκιμή.

Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι η έννοια της πρότασης p δεν έχει να κάνει τόσο με την τιμή τ όσο με τη διαδικασία που οδηγεί σε αυτή. Η έννοια μιας πρότασης για να γίνει αντιληπτή προϋποθέτει την ύπαρξη κάποιων δεδομένων. Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι έχουμε οργανώσει μερικά δεδομένα ως εξής:

ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ [Όνομα, Ηλικία, Δείκτης ομορφιάς]

όπου ο πίνακας ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ περιέχει μια ομάδα ατόμων όπου έχει καταχωρηθεί το όνομά τους, η ηλικία τους και ένας δείκτης από 0 έως 1 για της ομορφιά τους.

ΝΕΑΡΟΣ [Ηλικία, Δείκτης νεανικότητας]

όπου ο πίνακας ΝΕΑΡΟΣ περιέχει για κάθε ηλικία ένα δείκτη για το πόσο "νεαρή" είναι η αναφερόμενη ηλικία.

Ας θεωρήσουμε τώρα της πρόταση

Η Μαρία είναι νέα και όμορφη

Η διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω έχει ως εξής:

1. Προσδιορισμός της ηλικίας της Μαρίας
 $\text{Ηλικία}(\text{Μαρία}) = \text{Ηλικία} \text{ ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ [Όνομα} = \text{Μαρία]}$
2. Αναγνωρίζουμε ότι θέλουμε να προσδιορίσουμε το κατά πόσο η Μαρία είναι νεαρή και όμορφη.
3. Κάνουμε τις δοκιμές από την ήδη υπάρχουσα γνώση:
 $\tau_1 = \text{δείκτης νεανικότητας} \text{ ΝΕΑΡΟΣ [Ηλικία} = \text{Ηλικία}(\text{Μαρία})]$
 και
 $\tau_2 = \text{δείκτης ομορφιάς} \text{ ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ [Όνομα} = \text{Μαρία]}$
4. Υπολογίζουμε το ολικό αποτέλεσμα της δοκιμής:
 $\tau = \min\{\tau_1, \tau_2\}$

Εδώ, το τελικό αποτέλεσμα της δοκιμής δίνει ένα μέτρο της συμβατότητας της πρότασης "Η Μαρία είναι νέα και όμορφη" με τα δεδομένα που έχουμε. Η αναπαράσταση των δεδομένων με τη μορφή δεικτών μπορεί να γίνει με τη βοήθεια των ασαφών συνόλων.

Ασαφείς συνεπαγωγές

Η αναπαράσταση των προτάσεων με την κανονική τους μορφή δίνει ένα αποτελεσματικό τρόπο χειρισμού των ασαφών συνεπαγωγών. Παρακάτω δίνουμε ένα αντιπροσωπευτικό σύνολο από τις πιο συνηθισμένες ασαφείς συνθέσεις (κανόνες).

-Κανόνες ομαδοποίησης

Εδώ, η μεταβλητή λαμβάνει μια ασαφή τιμή.

π.χ. "Η Μαρία είναι ψηλή"

-Κεντρικός κανόνας

Εδώ, η μεταβλητή λαμβάνει μια τιμή την οποία μπορούμε να διευρύνουμε.

π.χ. "Η Μαρία είναι πολύ νεαρή". Επειδή "πολύ νεαρή > νεαρή" συμπεραίνουμε ότι "Η Μαρία είναι νεαρή".

-Κανόνας τομής

Εδώ, η μεταβλητή λαμβάνει δύο τιμές. Έτσι, μπορούμε να

αποδώσουμε στην μεταβλητή την τομή τους.

π.χ. "Η πίεση δεν είναι πολύ μεγάλη" και "Η πίεση δεν είναι πολύ μικρή". Τότε μπορούμε να πούμε ότι "Η πίεση δεν είναι ούτε πολύ μεγάλη ούτε πολύ μικρή".

-Κανόνας ένωσης

Εδώ, αποδίδουμε στη μεταβλητή εναλλακτικά δύο τιμές. Έτσι, μπορούμε να της αποδώσουμε την ένωσή τους.

π.χ. "Ο Ολυμπιακός είναι άτυχος" ή "Ο Ολυμπιακός είναι σε κρίση". Τότε μπορούμε να πούμε ότι "Ο Ολυμπιακός είναι ή άτυχος ή σε κρίση".

-Κανόνας προβολής

Εδώ, αποδίδουμε σε δύο μεταβλητές τιμές, σύμφωνα με τις οποίες μπορούμε να αποφασίσουμε για κάθε μεταβλητή χωριστά.

π.χ. "Ο Κώστας και ο Γιώργος είναι ψηλοί". Τότε μπορούμε να πούμε ότι "Ο Κώστας είναι ψηλός".

-Κανόνας σύνθεσης

Εδώ, αποδίδουμε σε δύο μεταβλητές μια σχέση, και στη μία από αυτές τις μεταβλητές μια ιδιότητα. Βάση της σχέσης, μπορούμε να αποφασίσουμε για την άλλη μεταβλητή.

π.χ. "Ο Γιώργος είναι πιο ψηλός από τον Κώστα" και "Ο Κώστας είναι ψηλός". Τότε "Ο Γιώργος είναι πιο ψηλός από το ψηλό".

9.2 Ασαφή νευρωνικά δίκτυα

Εισαγωγή

Τα ασαφή νευρωνικά δίκτυα μπορούν να θεωρηθούν σαν μια γενίκευση των λογικών επεξεργαστών. Και εδώ όπως στα νευρωνικά δίκτυα υπάρχει ένα σύνολο από μονάδες επεξεργασίας που ονομάζονται νευρώνες. Οι νευρώνες ενώνονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους και σε διάφορα επίπεδα (ανάλογα με την αρχιτεκτονική) και επεξεργάζονται συνήθως μια συνάρτηση των εισόδων τους (το βεβαρυσμένο άθροισμα των εισόδων τους συνήθως). Η μόνη διαφορά με τα νευρωνικά δίκτυα είναι ότι τα ασαφή μπορούν να δώσουν και μια εννοιολογική σημασία στην αρχιτεκτονική τους δομή.

Ασαφείς νευρώνες

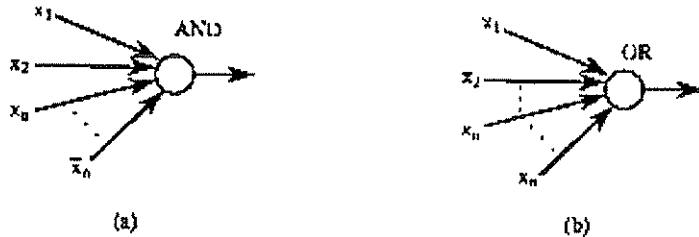
Οι κυριώτεροι τύποι ασαφών νευρώνων είναι αυτοί που υλοποιούν τη λογική πράξη OR ή AND των εισόδων τους. Οι λογικές αυτές πράξεις μπορούν πολύ εύκολα με τη βοήθεια των s και t πομπών να γενικευτούν και να ενσωματωθούν στον ασαφή λογισμό. Έτσι, η διάταξη και η σύνδεση των νευρώνων αποκτά λογική σημασία αντίστοιχη με αυτή των λογικών επεξεργαστών. Η σύνδεση αυτών των νευρώνων δεν είναι απαραίτητο να είναι μια γενική σύνδεση αλλά μπορεί να βασίζεται σε κάποιους

κανόνες γνώσης του τύπου:

Αν A και B ή Γ και όχι Δ ... τότε ...

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δύο αυτοί τύποι νευρώνων.

Οι δύο βασικοί τύποι
ασαφών νευρώνων



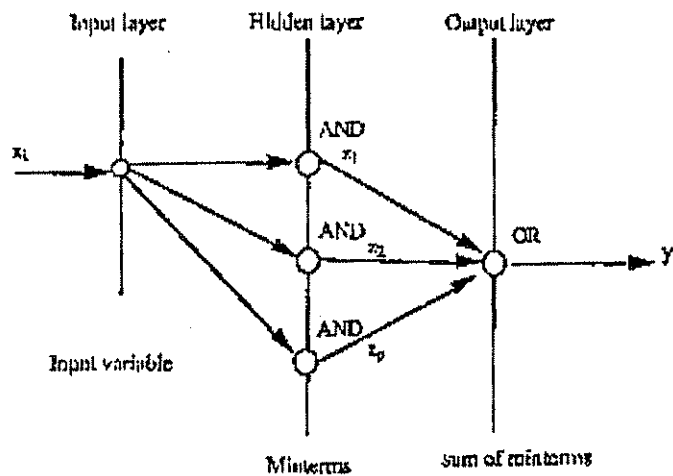
Σχήμα 6.

Ο λογικός επεξεργαστής

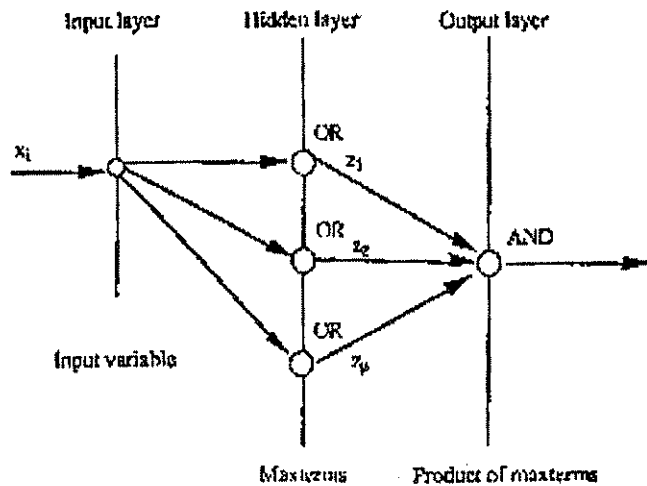
Σαν λογικό επεξεργαστή εννοούμε μια ακολουθία από πράξεις AND και OR. Η διάταξη αυτών των πράξεων μπορεί να αναπαραστήσει τον τρόπο με τον οποίο αποφασίζουμε για την αλήθεια μιας πρότασης. Υπάρχουν δύο ειδών λογικοί επεξεργαστές: αυτοί που υλοποιούν ένα γινόμενο μεγιστόρων και αυτοί που υλοποιούν ένα άθροισμα ελαχιστόρων. Η διαδικασία επεξεργασίας της εισόδου έχει ως εξής: Αρχικά παράγονται όλοι οι μεγιστόροι (ελαχιστόροι) των εισόδων. Στη συνέχεια, ανάλογα με τα βάρη των συνδέσεων, που στην περίπτωση των δυαδικών επεξεργαστών μπορεί να είναι μηδέν ή ένα, επιλέγονται ποιοί από αυτούς τους όρους θα συμμετάσχουν στο γινόμενο (άθροισμα) ώστε να προκύψει η έξοδος. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να υλοποιηθεί οποιαδήποτε λογική έκφραση των εισόδων. Ο αποκλεισμός κάποιων εκφράσεων μπορεί να γίνει πάλι με τη βοήθεια λογικών πράξεων. Έτσι, για να αποκλείσουμε ένα όρο από το άθροισμα αρκεί να τον πολλαπλασιάσουμε με το μηδέν, ενώ για να αποκλείσουμε ένα όρο από το γινόμενο αρκεί να τον προσθέσουμε με το ένα. Τα βάρη λοιπόν των συνδέσεων είναι λογικές ποσότητες που προστίθενται ή πολλαπλασιάζονται με το σήμα που μεταφέρει η σύνδεση. Η εκπαίδευση ενός δυαδικού επεξεργαστή έχει να κάνει ακριβώς με τον προσδιορισμό αυτών των βαρών, αν δηλαδή η έκφραση που μεταφέρει ένας σύνδεσμος θα αποκλεισθεί ή όχι από το επόμενο επίπεδο επεξεργασίας. Πάνω στην ίδια λογική κινείται και ο ασαφής επεξεργαστής, μόνο που τώρα δεν υπάρχει η έννοια του αποκλεισμού. Εδώ απλώς τα βάρη ισχυροποιούν ή εξασθενίζουν το σήμα που μεταφέρει ο αντίστοιχος σύνδεσμος. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η τοπολογία

ενός λογικού επεξεργαστή.

Τα δύο είδη λογικών επεξεργαστών. Τα βάρη των συνδέσεων έχουν σαν σκοπό να ισχυροποιήσουν ή να εξασθενίσουν τη συμμετοχή μιας έκφρασης στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας



(a)



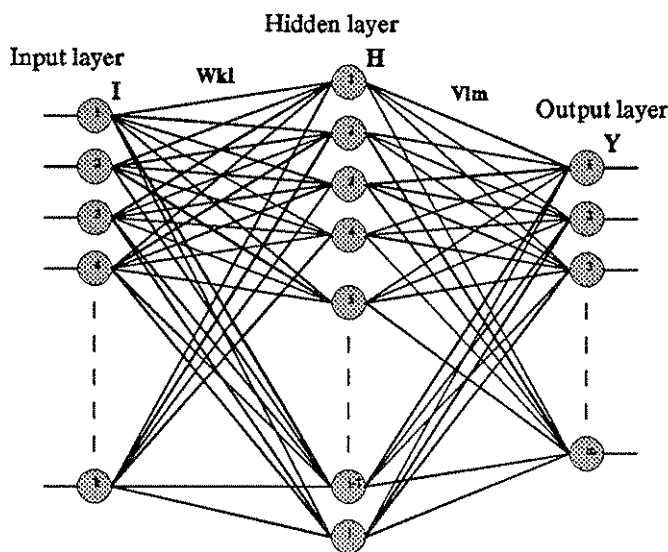
Σχήμα 7.

Ανάλυση της λειτουργίας και εκπαίδευσης ενός ασαφούς νευρωνικού δικτύου

Ας θεωρήσουμε ένα ασαφή επεξεργαστή με K εισόδους, L νευρώνες στο μεσαίο επίπεδο και M νευρώνες στην έξοδο. Εστω I το διάνυσμα εισόδου, H το διάνυσμα απόκρισης του πρώτου επιπέδου, Y το διάνυσμα απόκρισης της εξόδου, w ο πίνακας των

βαρών των συνδέσεων μεταξύ του πρώτου και δεύτερου επιπέδου και v ο πίνακας των βαρών μεταξύ του δεύτερου και τρίτου επιπέδου. Τέλος, έστω ότι οι νευρώνες στο μεσαίο επίπεδο υλοποιούν την πράξη AND και οι νευρώνες στην έξοδο την πράξη OR. Το δίκτυο αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

Δομή ενός ασαφούς
νευρωνικού δικτύου με
τρία επίπεδα
επεξεργασίας



Σχήμα 8.

Η έξοδος του δικτύου θα είναι:

$$Y_m = S \left(\sum_{l=1}^L (v_{lm} H_l) \right) \quad (29)$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι η πράξη OR υλοποιείται με μια s-norm και η πράξη AND με μια t-norm. Η έξοδος του δεύτερου επιπέδου θα είναι:

$$H_l = T \left(\sum_{k=1}^K (s(w_{kl} I_k)) \right) \quad (30)$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι η επιθυμητή έξοδος του δικτύου σε μια είσοδο είναι D , τότε προκύπτει ένα λάθος:

$$E = \sum_{m=1}^M (D_m - Y_m)^2 \quad (31)$$

Η εξάρτηση του λάθους από τα βάρη προκύπτει από τις μερικές παραγώγους της συνάρτησης του λάθους. Για το λόγο αυτό

βρίσκουμε πρώτα τις εξαρτήσεις των εξόδων του δεύτερου και τρίτου επιπέδου του δικτύου από τα βάρη. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως αν για μια συνάρτηση f ισχύει:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}), x_n) \quad (32)$$

θα είναι:

$$\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} = \frac{\partial f(x, u)}{\partial x_i}, \quad u = f(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) \quad (33)$$

Ετσι:

$$\frac{\partial Y_m}{\partial v_{l'm'}} = \frac{\partial s(t(v_{l'm'}, H_{l'}), u)}{\partial t(v_{l'm'}, H_{l'})} H_{l'} \delta_{m,m'} \quad , \quad u = S(t(v_{j'm}, H_{j'}))_{j=l'} \quad (34)$$

και:

$$\frac{\partial H_l}{\partial w_{k'l'}} = \frac{\partial t(s(w_{k'l'}, I_{k'}), u)}{\partial s(w_{k'l'}, I_{k'})} I_{k'} \delta_{l,l'} \quad , \quad u = T(s(w_{j'l}, I_{j'}))_{j=k'} \quad (35)$$

Με τη βοήθεια αυτών των σχέσεων μπορούμε να υπολογίσουμε την εξάρτηση του λάθους από τα βάρη των συνδέσεων. Ετσι, κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης, αλλάζουμε τα βάρη έτσι ώστε να ελατώνεται το λάθος σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$v_{lm}^{(νέο)} = v_{lm}^{(παλιό)} - \eta \frac{\partial E}{\partial v_{lm}} \quad (36)$$

και:

$$w_{kl}^{(νέο)} = w_{kl}^{(παλιό)} - \eta \frac{\partial E}{\partial w_{kl}} \quad (37)$$

όπου η είναι μια σταθερά μεταξύ του μηδέν και ένα.

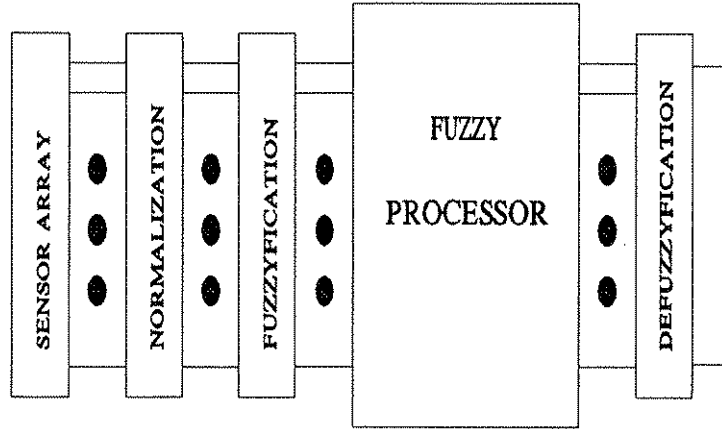
9.3 Ασαφή νευρωνικά δίκτυα και αναγνώριση αερίων

Αρχιτεκτονική του συστήματος αίσθησης

Στο σημείο αυτό θα αναφέρουμε την εφαρμογή ενός ασαφούς νευρωνικού δικτύου σε μια εφαρμογή ποιοτικής αλλά και ποσοτικής αναγνώρισης αερίου¹. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αρχιτεκτονική του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε. Εδώ είναι απαραίτητο να υπάρχει ένα στάδιο κανονικοποίησης των αποκρίσεων των αισθητήρων, έτσι ώστε οι είσοδες του δικτύου να περιορίζονται στο διάστημα μεταξύ μηδέν και ένα. Στη συνέχεια

υπάρχει ένα στάδιο ασαφοποίησης της εισόδου.

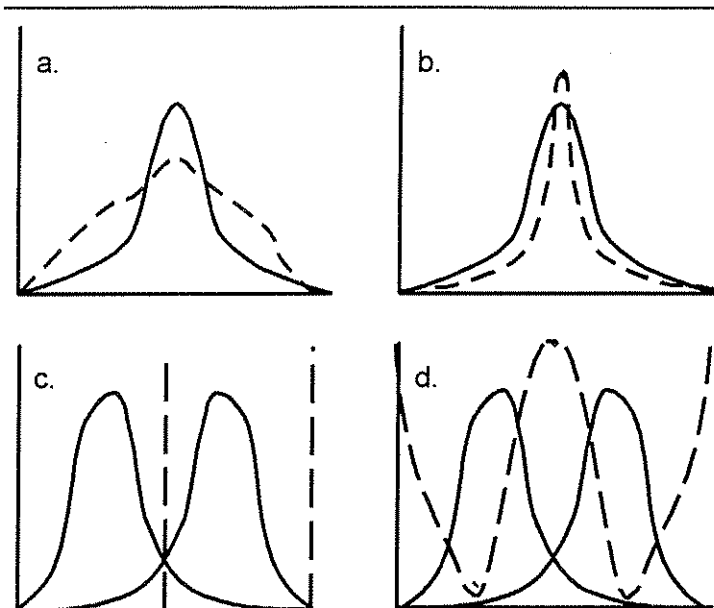
Αρχιτεκτονική του
συστήματος αίσθησης
βασισμένου σε ένα
ασαφές νευρωνικό
δίκτυο



Σχήμα 9.

Τέλος, τα δεδομένα εξόδου του δικτύου αποσαφηνίζονται, δηλαδή τα ασαφή σύνολα που παράγονται στην έξοδο οξύνονται έτσι ώστε να προσεγγίζουν τα κλασσικά σύνολα. Γενικά τα ασαφή συστήματα είναι σχεδιασμένα να επεξεργάζονται ασαφή σύνολα και όχι διακριτές τιμές. Έτσι υπάρχει η ανάγκη η μετρούμενη τιμή να μετατραπεί σε ένα ασαφές σύνολο και μετά να τροφοδοτεί το σύστημα. Από την άλλη, η έξοδος των ασαφών συστημάτων είναι ασαφή σύνολα. Έτσι, πρέπει να μετατραπούν σε δικριτές τιμές έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν. Τέλος, η εκπαίδευση του δικτύου γίνεται με βάση ένα ασαφές σύνολο που προκύπτει από τον έλεγχο ισότητας μεταξύ δύο συνόλων. Σημειώνουμε εδώ ότι ο δυαδικός έλεγχος είναι διαφορετικός από τον ασαφή έλεγχο για ισότητα δύο αντικειμένων. Μάλιστα, στην περίπτωση του ασαφούς ελέγχου, η απάντηση του ελέγχου περιγράφεται η ίδια από ένα σύνολο παρά από μια μοναδική τιμή, όπως στην περίπτωση του ψηφιακού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα αυτών των λειτουργιών καθώς και τα αποτελέσματα του δυαδικού ελέγχου για ισότητα και του ασαφούς. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει εδώ ότι ο ασαφής έλεγχος δίνει μεγάλες τιμές όταν τα στοιχεία των δύο συνόλων είναι κοντά μεταξύ τους.

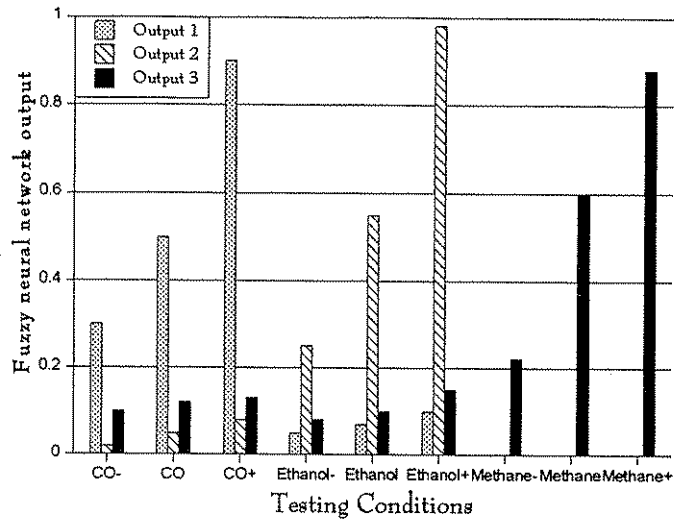
Γραφική απεικόνιση της
 ασαφοποίησης (a),
 αποσαφήνισης (b),
 δυαδικός έλεγχος
 ισότητας (c) και ασαφής
 έλεγχος ισότητας



Σχήμα 10.

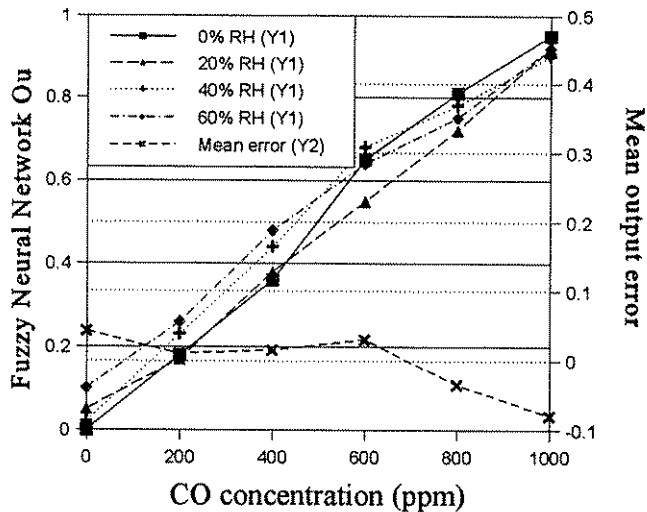
Δύο ειδών πειράματα πραγματοποιήθηκαν. Το πρώτο ήταν για την αναγνώριση τριών αερίων, μονοξειδίου του άνθρακα, αιθανόλης και μεθανίου σε καθορισμένες συγκεντρώσεις. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν έξι αισθητήρες από οξείδιο του κασσιτέρου. Το επίπεδο εισόδου του ασαφούς νευρωνικού δικτύου αποτελούνταν από δέκα τρεις νευρώνες, το μεσαίο από δέκα εννέα και το επίπεδο εξόδου από τρεις. Στο άλλο πείραμα, το δίκτυο εκπαιδεύτηκε να αναγνωρίζει την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα σε διάφορα επίπεδα σχετικής υγρασίας και να δίνει και ένα μέτρο της συγκέντρωσης του αερίου. Πάλι έξι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν, με το μεσαίο επίπεδο να έχει δέκα επτά νευρώνες και το επίπεδο εξόδου έναν. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στα σχήματα 11 και 12. Οπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά, το δίκτυο και στις δύο περιπτώσεις συμπεριφέρεται αρκετά ικανοποιητικά. Στην περίπτωση της αναγνώρισης των αερίων, όχι μόνο ξεχωρίζει τα αέρια αλλά ταυτόχρονα δίνει και ένα μέτρο της συγκέντρωσής τους. Στο άλλο πείραμα, η απόκριση του δικτύου φαίνεται σχεδόν γραμμική με τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα και η παρενόχληση της υγρασίας εξουδετερώνεται τελείως. Τέλος, είναι δυνατόν να προκύψουν ακόμα καλύτερα αποτελέσματα αν κανείς αυξήσει το σύνολο δεδομένων που χρησιμοποιούνται στην εκπαίδευση.

Η τρεις έξοδοι του δικτύου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα, αιθανόλης και μεθανίου. Το δίκτυο όχι μόνο έχει μάθει να διακρίνει τα τρία αέρια αλλά δίνει και ένα μέτρο των συγκεντρώσεων των αερίων.



Σχήμα 11.

Το δίκτυο εδώ έχει μάθει να διακρίνει το μονοξείδιο του άνθρακα σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας, και η έξοδος του ακολουθεί τη συγκέντρωση του αερίου σχεδόν γραμμικά. Το λάθος στην εκτίμηση της συγκέντρωσης όπως φαίνεται στο δεξιό άξονα, διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

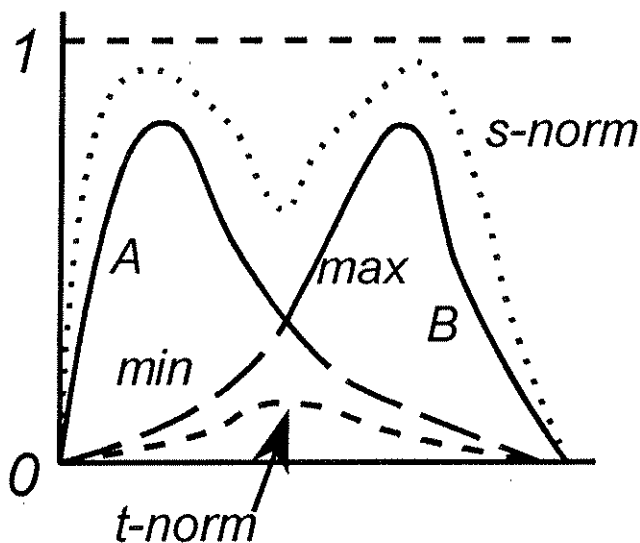


Σχήμα 12.

Επίδραση της υλοποίησης των s και t norm

Όπως φαίνεται στο σχήμα 13 όλες οι πιθανές υλοποιήσεις για τις s και t norm είναι φραγμένες. Μια υλοποίηση min-max μπορεί να κάνει το δίκτυο να μάθει πολύ γρήγορα αλλά λόγω των απότομων παραγώγων θα έχει μικρή σταθερότητα. Από την άλλη μεριά υλοποιώντας τις λογικές πράξεις με τις σταθερές συναρτήσεις 0 και 1 θα είχε κανείς ένα απόλυτα σταθερό δίκτυο όπου όμως θα ήταν αδύνατον να μάθει τις ενδοιάμεσες καταστάσεις. Έτσι, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η καλύτερη λύση βρίσκεται κάπου στη μέση.

Οι διάφορες υλοποιήσεις των s και t norm είναι φραγμένες από τη μια με τις συναρτήσεις min και max και από την άλλη από το μηδέν και ένα



Σχήμα 13.

Σύγκριση με ένα μη ανατροφοδοτούμενο πολυεπίπεδο νευρωνικό δίκτυο

Προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα του ασαφούς νευρωνικού δικτύου με ένα απλό, για το ίδιο πρόβλημα χρησιμοποιήθηκε και εκπαιδεύτηκε ένα μη ανατροφοδοτούμενο πολυεπίπεδο δίκτυο. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- ▶ Στην περίπτωση της αναγνώρισης αερίων το απλό νευρωνικό δίκτυο μαθαίνει εύκολα να αναγνωρίζει τα αέρια αλλά η έξοδος του δεν ακολουθεί τη συγκέντρωση του αερίου όπως στο ασαφές δίκτυο.
- ▶ Στην περίπτωση του ποσοτικού προσδιορισμού του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία υγρασίας βρέθηκε αδύνατο να εκπαιδευτεί το απλό δίκτυο με μια έξοδο. Αυτό

συνέβηκε γιατί το δίκτυο υποχρεωνόταν να κινείται στις ενδοιάμεσες τιμές, πράγμα που σημαίνει ότι υπήρχε μεγάλη αστάθεια που οδηγούσε το δίκτυο σε τοπικά ελάχιστα.

9.4 Μελλοντικοί στόχοι

Η χρήση της ασαφούς λογικής για προλήματα αναγνώρισης έχει βρεθεί τα τελευταία χρόνια ότι είναι πολύ βολική ειδικά σε περιπτώσεις που οι γνώση είναι περιορισμένη. Μια επέκταση της δουλιάς που έχει γίνει στην περίπτωση της αναγνώρισης αερίων με ασαφή νευρωνικά δίκτυα, είναι η χρήση ασαφών προσαρμοστικών συστημάτων, έτσι ώστε να αντισταθμίζεται η γήρανση των αισθητήρων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. D.S. Vlachos and J.N. Avaritsiotis, accepted for publication in Sensors and Actuators B.

Κεφάλαιο 10

Σύστημα χαρακτηρισμού και κατασκευή αισθητήρων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το σύστημα χαρακτηρισμού των αισθητήρων που κτίστηκε και χρησιμοποιήθηκε. Παρουσιάζονται επίσης διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τις πειραματικές μετρήσεις και προτείνονται λύσεις για την αντιμετώπισή τους. Τέλος, γίνεται μια περιληπτική αναφορά στις μεθόδους κατασκευής λεπτών και παχέων στρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των αισθητήρων.

10.1 Σύστημα μετρήσεων

Εισαγωγή Για των χαρακτηρισμό των αισθητήρων αερίων στερεάς κατάστασης από ημιαγώγιμα οξείδια, κατασκευάστηκε στο εργαστήριο σύστημα μέσα στο οποίο μπορούμε να παρατηρήσουμε την συμπεριφορά της αντίστασης των αισθητήρων. Οι μετρήσεις γίνονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και συνεχούς ροής αερίων που εισάγονται στον θάλαμο και στην συνέχεια αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα.

Αέρια Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των ημιαγώγιμων αισθητήρων αερίων ήταν:

Ξηρός Συνθετικός Αέρας (ΞΣΑ) [Zero Grade Air -ZGA] και
α. Μονοξείδιο του Ανθρακα (CO).
β. Μεθάνιο (CH₄).
γ. Αιθανόλη (C₂H₅OH).

Υγρός Συνθετικός Αέρας και τα παραπάνω αναφερόμενα αέρια α, β και γ.

Η σύσταση του ΞΣΑ αποτελείται από 80%N₂ και 20%O₂ (χωρίς την παρουσία υγρασίας ή άλλων αερίων). Με το ΞΣΑ γίνεται και η ρύθμιση των ppm's των αερίων. Το Μονοξείδιο του Ανθρακα και το Μεθάνιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ελαμβάνετο από συσκευασία του εμπορίου, που παραγγέλθηκε στην εταιρεία Air Liquid Hellas, με την μορφή των 3000 ppm's και 10000 ppm's αντίστοιχα. Τα ppm's της αιθανόλης παράγονται με εξάτμιση από καθαρή αιθανόλη. Η εξάτμιση επιτυγχάνεται με την διέλευση ΞΣΑ μέσα από θάλαμο 110 cm³, περίπου, όπου βρίσκεται φιαλίδιο με αιθανόλη (σχημ. 1) καθαρότητας 99.99%.

Έλεγχος συγκέντρωσης αερίων

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιούνται ελεγκτές ροής (EP) (mass flow controllers) ακριβείας από την Ολλανδική εταιρεία Hitech. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην μέτρηση μιας θερμοκρασίας ΔT κατά μήκος ενός σωληνοειδούς που θερμαίνεται. Ο έλεγχος, για τον χρήστη είναι πολύ απλός. Αρκεί να δοθεί στον EP μια συνεχής τάση 0 έως 5 Volt και ο EP επιτρέπει την διέλευση αντίστοιχων ml/min, π.χ. έστω ότι χρησιμοποιούμε EP των 500 ml/min και θέλουμε να επιτρεψουμε ροή 300 ml/min, για να το πετύχουμε αρκεί να επιβάλουμε στον EP τάση 3 V DC. Η ελάχιστη ροή που μπορεί να επιτευχθεί από κάθε EP αντιστοιχεί σε τάση 0.5 V DC (10% της πλήρους κλίμακας). Ανάλογα με την ποσότητα των αερίων που επιτρέπουμε να εισέλθουν στον θάλαμο, διεγείρονται κατάλληλα και οι αντίστοιχες ηλεκτροβαλβίδες αερίων. Η διεγερσή τους γίνεται με τάση 24 V AC. Για την ρύθμιση των ppm's του CO και

του CH_4 που θα διοχετεύονται στον θάλαμο μετρήσεων εφαρμόζουμε την σχ. 1.

$$ppm_{\text{θαλάμου}} = \frac{\text{Ροή Αερίου} * ppm_{\text{Φιάλης}}}{\text{Συνολική Ροή}} \quad (1)$$

από την παραπάνω σχέση μπορούμε να συμπεράνουμε την ροή του αερίου από την φιάλη του CO και του CH_4 , οπότε αρκεί να επιβληθεί η κατάλληλη τάση στον ΕΡ. Η ροή που απομένει μέχρι την επιθυμητή συνολική ροή προμηθεύεται από τον ΕΡ του ΞΣΑ.

Αιθανόλη

Για τον έλεγχο των ppm της αιθανόλης χρειάστηκε να γίνουν πειράματα σε φιαλίδιο που βάλαμε αιθανόλη καθαρότητας 99.99%. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε θάλαμο ερμητικά κλεισμένο μέσα από τον οποίον περνούσε ΞΣΑ (σχημ 1). Στην συνέχεια μετρήθηκε η απώλεια μάζας της αιθανόλης που ήταν:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = 9.7552 * 10^{-4} \text{ gr/h} \quad (2)$$

επομένως τα ppm που αιθανόλης παράγονται είναι:

$$ppm = \frac{\Delta m * 22,4l}{\Delta t * MB_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} * Q} \quad (3)$$

όπου $Q =$ ροή ΞΣΑ σε l/h.

Θάλαμος μετρήσεων

Ο θάλαμος των μετρήσεων που έγιναν τα πειράματα αποτελείται από:

- i. ένα κουτί αλουμινίου 900 cm^3 περίπου.
- ii. μια θερμαινόμενη πλάκα από αλουμίνιο.
- iii. μια θερμοαντίσταση PT-100.
- iv. δύο υποδοχές για δείγματα

Επίσης ο θάλαμος επικοινωνούσε με τους ηλεκτρες ροής και τις ηλεκτροβαλβίδες, που τον τροφοδοτούσαν με τα προς εξέταση αέρια, και με το περιβάλλον όπου αποβάλλονταν τα αέρια. Για τις συνδέσεις των διαφόρων εξαρτημάτων (φιαλών, ηλεκτών αερίων και ηλεκτροβαλβίδων) χρησιμοποιήθηκε πλαστικός σωλήνας διαμέτρου 6 mm. Η θερμαινόμενη πλάκα από αλουμίνιο είχε προσαρμοστεί μέσα στο κουτί του αλουμινίου. Η θέρμανση της γίνονταν με εναλλασόμενη τάση, με μια αντίστασης AC 250 Watt διαμέσου ενός θερμοκρασιακού ελεγκτή που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο μας. Ο ελεγκτής αυτός ρυθμίζεται από συνεχή τάση 0 έως 5 V. Οι θερμοκρασίες που μπορούν να επιτευχθούν με αυτόν τον τρόπο μπορούν να φθάσουν μέχρι τους 650°C, με

δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας. Η ένδειξη της θερμοκρασίας των δειγμάτων μέσα στον θάλαμο λαμβάνετο μέσω μιας Θερμοαντίσταση PT-100. Το PT-100 ήταν τοποθετημένο πάνω στην ίδια πλάκα του αλουμινίου όπου τοποθετούνταν τα προς εξέταση δείγματα. Η τιμή του, που λαμβάνετο από τον Η/Υ μέσω του πολυμέτρου με το οποίο αυτός συνδεόταν, και μετατρέπονταν σε θερμοκρασία μέσω του πίνακα του PT-100 που βρισκόταν στην μνήμη του Η/Υ. Τις υποδοχές των δειγμάτων αποτελούσαν σφικτήρες από πυρίμαχο υλικό που στην μία ακρη τους υπήρχαν ακροδέκτες με χρυσό και στην άλλη σύρμα από αλουμίνιο που κατέληγε στους ακροδέκτες του πολυμέτρου.

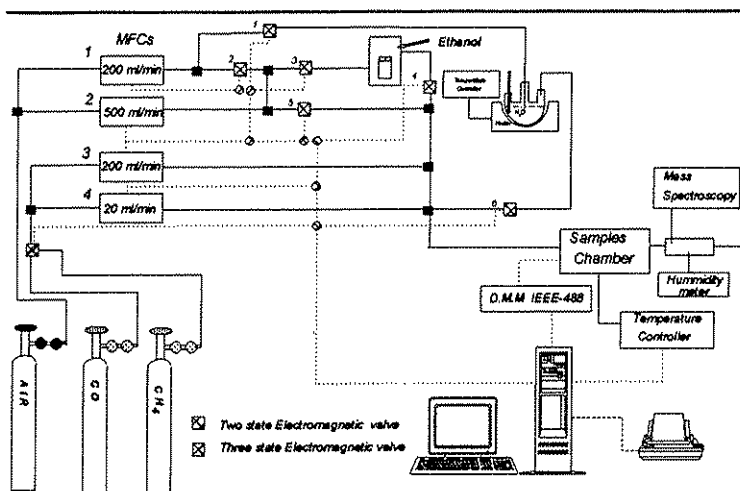
Σχετική υγρασία

Η παραγωγή της σχετικής υγρασίας επιτυγχάνεται με την διέλευση ΞΣΑ μέσα από γυάλινο δοχείο με διασπασταγμένο νερό. Στην συνέχεια αυτός ο υγρός πια αέρας αναμειγνύεται με τα άλλα αέρια. Η μέτρησή της γίνεται μετά το θάλαμο μετρήσεων, κατά την εκροή των αερίων στο περιβάλλον. Με αυτόν τον τρόπο και με ροή έως 200 ml/min πετύχαμε μεταβολή της σχετικής υγρασίας έως και 60%. Προφανές είναι ότι μεγαλύτερες τιμές της σχετικής υγρασίας μπορούν να επιτευχθούν με το υπάρχον σύστημα, εάν θερμάνουμε το γυάλινο δοχείο που περιέχει το διασπασταγμένο νερό.

Αυτόματο σύστημα μετρήσεων

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων αερίων είναι μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και γι' αυτό απαιτεί να γίνεται αυτόματα. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ένα σύστημα βασισμένο σε υπολογιστή. Το σύστημα βασίζεται σε αναλογικές-ψηφιακές κάρτες εισόδου/εξόδου και προγραμματίστηκε σε C++. Ένα διάγραμμα του αυτοματοποιημένου συστήματος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η ροή των αερίων ελέγχεται από τους ελεγκτές ροής και οι ηλεκτροβαλβίδες καθορίζουν τη διαδρομή του αερίου. Ο χρήστης περιγράφει το πείραμα που επιθυμεί να πραγματοποιήσει με τη βοήθεια "κύκλων" μετρήσεων. Κάθε κύκλος έχει το δικό του αέριο μίγμα το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται και γραμμικά, τη δική του θερμοκρασιακή χρονική βαθμίδα και τις απαραίτητες παραμέτρους για τη δειγματοληψία. Η διάρκεια του κύκλου καθορίζεται από το χρήστη. Οι μετρήσεις αποθηκεύονται σε αρχεία που έχουν κατάληξη τον αριθμό του κύκλου. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με ένα ευριστικό αλγόριθμο λόγω των μεγάλων σταθερών χρόνου του θαλάμου. Τέλος, υπάρχει δυνατότητα για ταυτόχρονο χαρακτηρισμό τεσσάρων αισθητήρων. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αυτόματο σύστημα μετρήσεων.

Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των αισθητήρων.

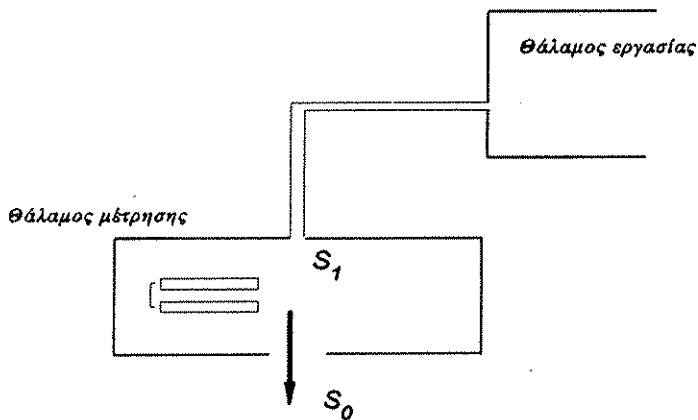


Σχήμα 1.

Σύστημα ανάλυσης αερίων

Θέλοντας να μελετήσουμε τις διάφορες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν πάνω στην επιφάνεια των αισθητήρων χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα ανάλυσης αερίων.

Ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων έγινε και με τη βοήθεια ενός φασματογράφου μάζας για την ανίχνευση των παραγόμενων αερίων.



Σχήμα 2.

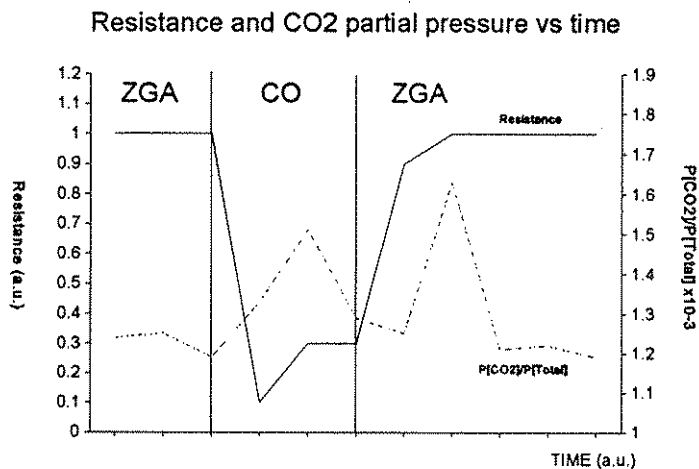
Γι' αυτό τον λόγο στο θάλαμο εργασίας, που βρίσκεται αμέσως μετά τον θάλαμο μετρήσεων, συνδέθηκε διαμέσου μιας μονάδας

εξασθένησης της πίεσης με την πηγή ιονισμού ενός τετραπολικού φασματογράφου μάζας (quadrupole mass spectrometer). Όπως φαίνεται στο σχήμα 2, ο θάλαμος εργασίας και ο θάλαμος μέτρησης του φασματογράφου μάζας συνδέονται μεταξύ τους μέσω μικρών οπών και ενός αγωγού S_1 μικρής ροής. Το μέγεθος του S_1 είναι τέτοιο, ώστε μαζί με ταχύτητα απορρόφησης S_0 που ενεργεί στην πηγή ιονισμού να δημιουργεί την επιθυμητή εξασθένηση S_0/S_1 . Η διαδικασία των μετρήσεων αποτελείται από δύο φάσεις: Κατ'αρχήν μετριέται το αέριο που θέλουμε να ανιχνεύσουμε και στη συνέχεια μετριέται η συνολική πίεση. Μόνον τότε είναι δυνατόν να βρεθεί η μερική πίεση του αερίου που εξετάζεται. Αυτό γίνεται γιατί η συνολική πίεση μέσα στο θάλαμο μέτρησης του φασματογράφου μάζας δεν είναι σταθερή.

Μετρήσεις με το φασματογράφο μάζας

Θέλοντας να μελετήσουμε τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των αισθητήρων χρησιμοποιήσαμε έναν φασματογράφο μάζας (mass spectrometer). Η σύνδεση του, με τον θάλαμο μετρήσεων, και η αρχή λειτουργίας του περιγράφηκαν παραπάνω. Σαν πρώτο πείραμα, παρατηρήθηκε και μετρήθηκε η μερική πίεση του CO_2 σαν συνάρτηση του χρόνου, καθ' όσον δείγμα παχίας στρωμάτωσης εκτίθετο σε CO 1000 ppm και θερμοκρασία $250^\circ C$. Τα αποτελέσματα από αυτό το πείραμα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Αποτελέσματα φασματογράφου μάζας κατά τη διάρκεια ενός πειράματος που εισάγεται στο θάλαμο μονοξείδιο του άνθρακα.

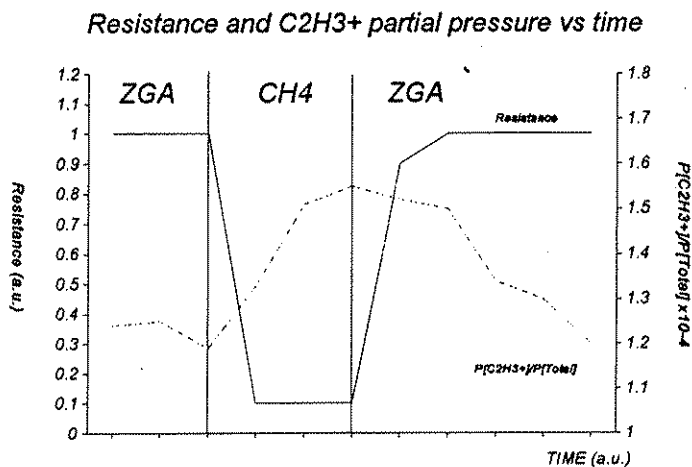


Σχήμα 3.

Τα βασικά συμπεράσματα από το παραπάνω πείραμα είναι η ύπαρξη δύο μεγίστων στην μερική πίεση του CO_2 . Αυτό μπορεί να

εξηγηθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν την μεταχείριση του δείγματος πριν την εισαγωγή το CO. Κατ' αρχάς το δείγμα αφέθηκε για 1 ώρα στους 300°C σε ξηρό συνθετικό αέρα (ΞΣΑ), αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η επιφάνειά του να καλυφθεί από απορροφημένα άτομα Οξυγόνου. Όταν, αμέσως μετά, η θερμοκρασία του δείγματος σταθεροποιήθηκε στους 250°C μπήκε CO σχηματίζοντας CO₂ και έτσι προκύπτει το πρώτο μέγιστο του σχήματος 3. Είναι δε φανερό ότι η ικανότητα αποβολής του CO₂ μειώνεται όσο μικραίνει η επικάλυψη των απορροφημένων Οξυγόνων στην επιφάνεια του αισθητήρα. Αυτός είναι και ο λόγος που το CO₂ μετά μειώνεται. Όταν στην συνέχεια διακόπτεται η παροχή του CO, αυξάνεται αργά ο λόγος του Οξυγόνου προς το CO όσο και η επικάλυψη με Οξυγόνα της επιφάνειας.

Αποτελέσματα
φασματογράφου μάζας
κατά τη διάρκεια ενός
πειράματος που
εισάγεται στο θάλαμο
μεθάνιο.



Σχήμα 4.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αποβάλλονται οι ενώσεις του καρβοξυλίου που προηγούμενα ήταν σταθερές πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα. Συνεπώς αυξάνεται η ικανότητα αποβολής του CO₂, δίνοντας μ' αυτόν τον τρόπο το δεύτερο μέγιστο του σχήματος 3.

Μέτρηση σε μεθάνιο

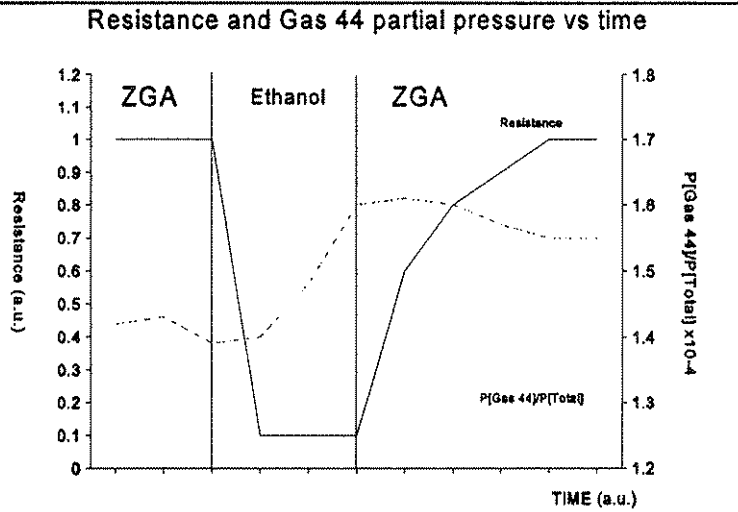
Το δεύτερο πείραμα που έγινε ήταν στο CH₄ στα 1000 ppm και θερμοκρασία 300 °C. Είναι γνωστό ότι έκθεση του SnO₂ στο μεθάνιο παράγει έναν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων και ενδιάμεσων προϊόντων. Το βασικό προϊόν είναι το αιθυλένιο (C₂H₄). Ο προσδιορισμός όμως του αιθυλενίου είναι πάρα πολύ

δύσκολος γιατί έχει Μ.Β. ίσο με 28 όπως και το N_2 . Η μεγάλη δυσκολία ξεκινά από το συμβάν ότι προτού εισάγουμε μια σταθερή ροή στον θάλαμο μετρήσεων, προϋπάρχει N_2 με αναλογία 78.2%. Με την εισαγωγή στον θάλαμο ΞΣΑ που αποτελείται από 80% N_2 και 20% O_2 αυξάνεται η μερική πίεση του N_2 . Έτσι λοιπόν, είναι ακατόρθωτο να ξεχωρίσουμε τα ppm αιθυλενίου από το N_2 . Ομως κατά την διάρκεια της διαδικασίας του ιονισμού, μέσα στον φασματογράφο μάζας, το αιθυλένιο δίνει $C_2H_4^+$ και $C_2H_3^+$ που έχει Μ.Β. ίσο με 27. Κοιτώντας λοιπόν το σημείο 27, που δεν υπάρχουν άλλα ανταγωνίσματα αέρια μπορούμε να ανιχνεύσουμε τις μεταβολές του αιθυλενίου. Στο σχήμα 4, απεικονίζεται η μερική πίεση του $C_2H_3^+$ και της αντίστασης του δείγματος συναρτήσει του χρόνου.

Μέτρηση σε αιθανόλη

Στην συνέχεια εξετάσαμε τους αισθητήρες σε ppm's Αιθανόλης. Είναι γνωστό ότι η Αιθανόλη πάνω στον $SnOx$ διασπάται σε CO_2 και ακεταλδεΐδες που έχουν Μ.Β. ίσο με 44. Στο σχήμα 5 παριστάνεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων με Μ.Β. ίσο με 44 σε ένα πείραμα αιθανόλης.

Αποτελέσματα φασματογράφου μάζας κατά τη διάρκεια ενός πειράματος που εισάγεται στο θάλαμο αιθανόλη.



Σχήμα 5.

10.2 Κατασκευή αισθητήρων

Αισθητήρες λεπτών στρωμάτων

Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα των αισθητήρων αερίων λεπτών στρωμάτων είναι η σχετικά απλή κατασκευή τους. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν συνοπτικά δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο, τόσο για την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων οξειδίων μετάλλων όσο και για την εναπόθεση πολύ λεπτών ασυνεχών στρωμάτων ευγενών μετάλλων, για την χρήση τους σαν καταλύτες. Με τις ίδιες τεχνικές κατασκευάστηκαν και στρώματα μονωτικών οξειδίων τα οποία πιστεύεται ότι δρουν σαν φίλτρα διάχυσης (diffusion barriers), ελέγχοντας τις ταχύτητες αντίδρασης των αερίων με την επιφάνεια του ημιαγώγιμου στρώματος. Οι δύο τεχνικές που θα αναπτυχθούν είναι αυτή της *εξάχνωσης* (evaporation) και του *καθοδικού θρυμματισμού* (sputtering), οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία της *φυσικής εναπόθεσης ατμών* (Physical Vapour Deposition, PVD). Αφού γίνει μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων και των παραμέτρων τους που επηρεάζουν τις ιδιότητες του εναποτιθέμενου στρώματος, θα περιγραφεί η διαδικασία κατασκευής των στρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στους αισθητήρες αερίων που κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν στο εργαστήριο.

Γενικά

Μέχρι πριν από λίγα χρόνια η τεχνική της εξάχνωσης επικρατούσε για την κατασκευή λεπτών στρωμάτων, κυρίως επειδή δεν είχαν διερευνηθεί οι παράμετροι που επιδρούν στην τεχνική του καθοδικού θρυμματισμού. Για την επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος πρέπει να ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί που εισάγει η κάθε μέθοδος σε συνδυασμό με τις απαιτήσεις για τις ιδιότητες του στρώματος που θα κατασκευαστεί. Για παράδειγμα, η τεχνική της εξάχνωσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή οξειδίων μετάλλων με ελεγχόμενη και επαναλήψιμη στοιχειομετρία, βασικές απαιτήσεις στην περίπτωση που τα εναποτιθέμενα φίλμς πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για αισθητήρες αερίων. Αντίθετα, η εκτενής υπάρχουσα βιβλιογραφία, σχετικά τόσο με τις ιδιότητες όσο και τις κατασκευαστικές παραμέτρους που τις επηρεάζουν, οξειδίων που κατασκευάζονται με την τεχνική του καθοδικού θρυμματισμού με αντίδραση (reactive sputtering), επιτρέπει την επιτυχή εφαρμογή της τεχνικής αυτής για την κατασκευή αισθητήρων αερίων. Λεπτά στρώματα με τις απαιτούμενες ιδιότητες μπορούν να κατασκευαστούν και με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών. Μειονεκτήματα όμως, όπως η αποβολή επικινδύνων ουσιών, καθιστούν προτιμότερη την τεχνική του καθοδικού

θρυμματισμού. Για την εναπόθεση όμως καταλυτών σε πολύ μικρές ποσότητες η τεχνική της εξάχνωσης με ηλεκτρονικό πυροβόλο υπερτερεί, αφού και το μέσο πάχος του εναποτιθέμενου φιλμ μπορεί να ελεγχθεί και η δομή του είναι γνωστή. Τέλος, οι μικρές απαιτήσεις που υπάρχουν για την δομή και τις ιδιότητες των υλικών που εναποτίθενται για την χρήση ως φίλτρα πάνω από τους αισθητήρες καθιστά την μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης προτιμότερη για την κατασκευή τους, λόγω της απλότητάς της.

Πειραματικός χαρακτηρισμός της δομής και της μορφολογίας των στρωμάτων οξειδίου του κασσιτέρου ως συνάρτηση των κατασκευαστικών παραμέτρων έχει γίνει με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD, X-Ray Diffraction) και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) σε προηγούμενη διδακτορική διατριβή¹. Το μέσο πάχος πολύ λεπτών στρωμάτων ευγενών μετάλλων υπολογίστηκε με μετρήσεις αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η απλή αυτή μέθοδος σε συνδυασμό με την υπάρχουσα βιβλιογραφία αποδείχτηκε ικανοποιητική.

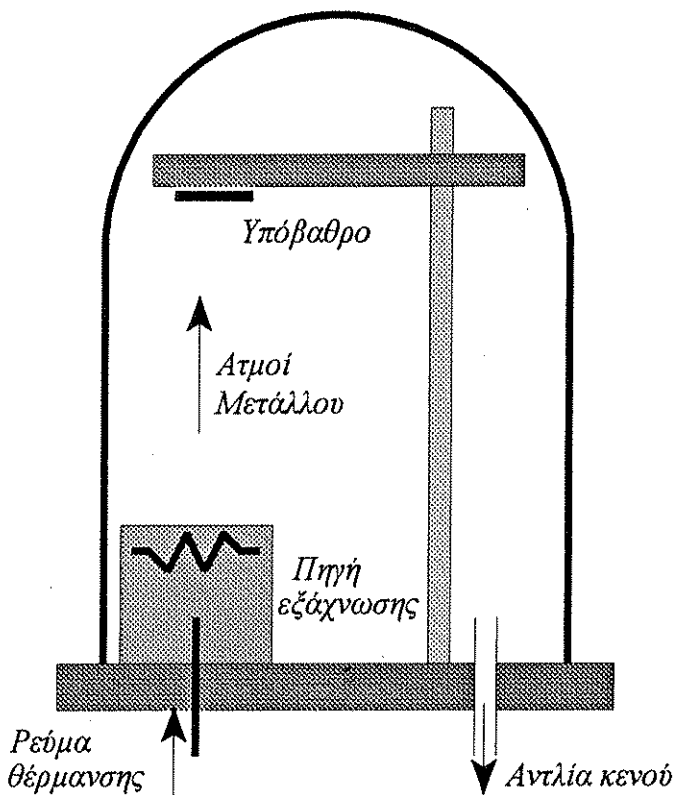
Εξάχνωση

Όταν ένα μέταλλο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία ατμοποιείται και συμπυκνώνεται στις ψυχρές περιοχές που βρίσκονται γύρω του. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει εναπόθεση λεπτών στρωμάτων μετάλλων. Η διάταξη ενός συστήματος εν κενώ εναπόθεσης φαίνεται στο σχήμα 1. Για καλή ποιότητα και ομοιομορφία του εναποτιθέμενου φιλμ πρέπει η μέση ελεύθερη διαδρομή μεταξύ των συγκρούσεων των εξαχνούμενων ατόμων ή μορίων με τα μόρια του αερίου να είναι μεγαλύτερη από την απόσταση που μεσολαβεί από την πηγή εξάχνωσης μέχρι το υπόβαθρο πάνω στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση. Για το λόγο αυτό η πίεση του θαλάμου στον οποίο γίνεται η εξάχνωση πρέπει να είναι μικρότερη από 10^{-5} mbar, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι της τάξης του μέτρου. Ο ρυθμός εναπόθεσης του φιλμ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως την ποσότητα του υλικού που εξαχνώνεται, την απόσταση μεταξύ της πηγής εξάχνωσης και του υποστρώματος, την γεωμετρία του όλου συστήματος, τον συντελεστή συμπίκνωσης του υλικού, την θερμοκρασία του υποστρώματος, κλπ..

Το πάχος του εναποτιθέμενου φιλμ μπορεί να μετράται συνεχώς κατά την διάρκεια της εξάχνωσης (in situ) με ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης που το χαρακτηρίζει ένας κρυσταλλικός ταλαντωτής ρύθμισης, ή μπορεί να μετρηθεί μετά την εναπόθεση με μηχανικό τρόπο. Στην πρώτη περίπτωση κοντά στο υπόστρωμα τοποθετείται ένας κρύσταλλος, στον οποίο επίσης εναποτίθεται το εξαχνούμενο υλικό. Η συχνότητα ταλάντωσης του κρυστάλλου μεταβάλλεται με το πάχος του εναποτιθέμενου

φίλμ, καθώς αλλάζει ο όγκος του κρυστάλλου.

Σχηματικό διάγραμμα
της συσκευής που
χρησιμοποιείται για
εξάχνωση.



Σχήμα 6.

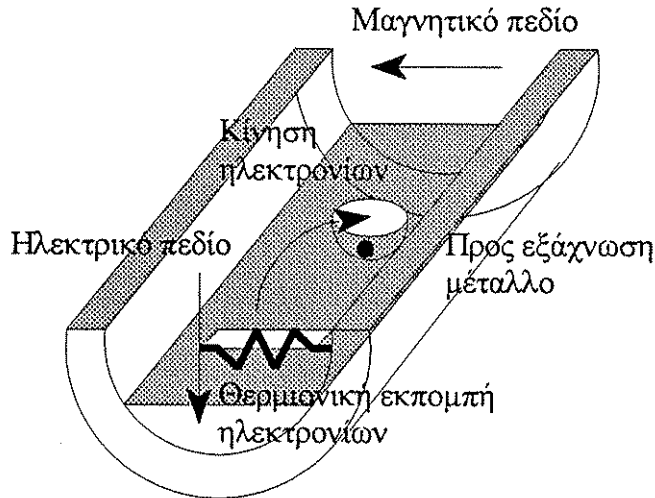
Μετρώντας την συχνότητα αυτή μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του φιλμ. Στην δεύτερη περίπτωση μετράται το ύψος μιας ακμής του υποστρώματος, αν κάποια περιοχή του έχει καλυφθεί με μια μάσκα (προφιλόμετρο ακίδος). Το ελάχιστο πάχος που μπορεί να μετρηθεί με την δεύτερη μέθοδο φτάνει μέχρι τα 100 περίπου Å. Περισσότερες πληροφορίες για την θερμική εξάχνωση μπορούν να βρεθούν στις αναφορές ²³⁴.

Θερμική εξάχνωση

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος θέρμανσης της πηγής εξάχνωσης είναι η θερμαινόμενη αντίσταση. Η μέθοδος αυτή εκτός από την απλότητά της είναι οικονομική και δεν προκαλεί ιονίζουσα ακτινοβολία. Τα μειονεκτήματά της είναι η μόλυνση του εναποτιθέμενου φιλμ από το υλικό της αντίστασης, ο μικρός

χρόνος ζωής της αντίστασης καθώς και η περιορισμένη ποσότητα του προς εξάχνωση μέταλλου που μπορεί να μπει στην βάρκα, με συνέπεια περιορισμό στο πάχος του εναποτιθέμενου φιλμ. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η δυσκολία ελέγχου της σύστασης του εναποτιθέμενου φιλμ. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με flash evaporation⁵. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της αντίστασης είναι δύστηκτα, όπως το βολφράμιο, το μολυβδένιο, το ταντάλιο και το νιόδιο. Η αντίσταση μπορεί να έχει τη μορφή ενός φύλλου από τέτοιο υλικό, διαμορφωμένο στη μορφή 'βάρκας', έτσι ώστε να τοποθετείται μέσα της το προς εξάχνωση μέταλλο, ή μπορεί να έχει σπειροειδή μορφή.

Ο βομβαρδισμός του στόχου με ηλεκτρόνια προκειμένου να εξαχνωθεί, επιτυγχάνεται με την οδήγηση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από μια θερμαινόμενη αντίσταση με τη βοήθεια ενός μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 7.

Σπειροειδείς αντιστάσεις χρησιμοποιούνται σε υλικά, όπως το αλουμίνιο, που όταν υγροποιηθούν απλώνονται και μένουν πάνω στην αντίσταση λόγω επιφανειακών τάσεων. Η θερμική εξάχνωση ενδείκνυται για εύτηκτα μέταλλα, όπως ο χρυσός, το αλουμίνιο, ο κασσίτερος, κλπ.. Εναπόθεση κραμάτων μπορεί να γίνει με ταυτόχρονη εξάχνωση από δύο πηγές, αλλά η ποιότητα του εναποτιθέμενου φιλμ δεν είναι ελέγξιμη. Οξειδία μπορούν να

κατασκευαστούν με εξάχνωση οξειδίου ή εξάχνωση μετάλλου και μετέπειτα θερμική οξειδωση.

*Εξάχνωση με
ηλεκτρονικό πυροβόλο*

Ένας άλλος τρόπος θέρμανσης του προς εξάχνωση υλικού είναι με ηλεκτρονικό πυροβόλο. Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο, μία δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται με θερμιονική εκπομπή από ένα νήμα δύστηκτου μετάλλου, που θερμαίνεται με ρεύμα της τάξης του 1 A, κατευθύνεται πάνω στο προς εξάχνωση υλικό με την βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η τεχνική αυτή είναι πιο καθαρή από την θερμική εξάχνωση, αφού ακαθαρσίες του νήματος δεν μπορούν να φτάσουν τα υπόβαθρα, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την εξάχνωση κραμάτων. Στο σχήμα 2 φαίνεται ένα σχηματικό διάγραμμα της πηγής εξάχνωσης με ηλεκτρονικό πυροβόλο. Μεταξύ του νήματος και ενός ηλεκτροδίου πάνω από αυτό εφαρμόζεται μια συνεχής τάση στην περιοχή των λίγων kV για να δίνει στα ηλεκτρόνια μια αρχική ταχύτητα ικανή να τα οδηγήσει στον στόχο. Η πίεση μέσα στον θάλαμο κενού πρέπει να είναι πολύ μικρή για να μην συμβεί εκκένωση αίγλης, λόγω της μεγάλης αυτής τάσης. Συνήθως η τάση αυτή είναι ρυθμιζόμενη έτσι ώστε να μπορεί να γίνει εστίαση στον προς εξάχνωση στόχο. Ένα μαγνητικό πεδίο κάθετο στο επίπεδο κίνησης των ηλεκτρονίων τα αναγκάζει να κινηθούν σε κυκλική τροχιά, έτσι ώστε να πέσουν στον στόχο. Το μαγνητικό πεδίο είναι συνήθως σταθερό και προκαλείται από έναν μόνιμο μαγνήτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Χρησιμοποιώντας μεγάλη πηγή μπορούν να κατασκευαστούν αρκετά παχιά φιλμ με την μέθοδο αυτή, χωρίς να χρειαστεί να ανοιχθεί ο θάλαμος κενού για γέμισμα της πηγής. Χρησιμοποιώντας πολλές πηγές μέσα στον θάλαμο μπορούν να εναποτεθούν αλληπάλληλα στρώματα από διαφορετικά υλικά ή και κράματα. Η ταχύτητα εναπόθεσης μπορεί να φτάσει σε επίπεδα της τάξης του 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$, εάν αυξηθεί η ισχύς του πυροβόλου. Λόγω της θέρμανσης της πηγής συνήθως αυτή ψύχεται με νερό.

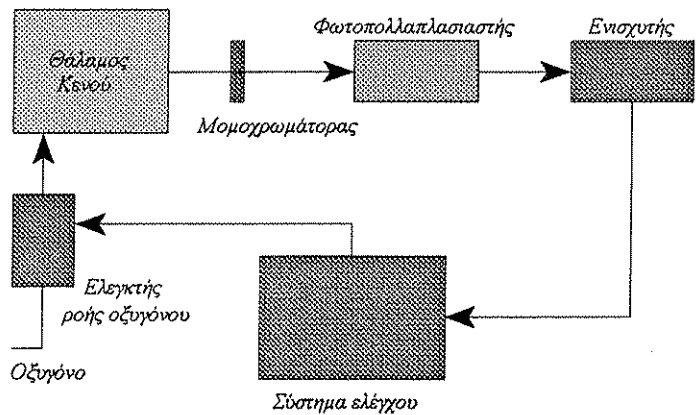
*Καθοδικός
θρυμματισμός με
αντίδραση*

Ο καθοδικός θρυμματισμός με αντίδραση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη, ο στόχος αποτελείται από καθαρό μέταλλο, του οποίου η ένωση με κάποιο αέριο θέλουμε να εναποτεθεί στα υπόβαθρα. Εισάγοντας στον θάλαμο το αντιδρών αέριο, αυτό ενώνεται με τα άτομα του στόχου και σχηματίζει την ένωση που εναποτίθεται. Στην δεύτερη, ο στόχος αποτελείται από την ένωση που πρόκειται να εναποτεθεί, αλλά διαφορά στον συντελεστή εξαγωγής με θρυμματισμό οδηγεί στην δημιουργία φιλμ διαφορετικής στοιχειομετρίας από αυτή του στόχου. Τότε, εισάγοντας το αέριο που έχει μικρότερο συντελεστή εξαγωγής

αντισταθμίζεται η επίδραση του φαινομένου του επιλεκτικού θρυμματισμού του στόχου. Αέρας, οξυγόνο ή υδρατμοί χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση οξειδίων μετάλλων, άζωτο ή αμμώνιο (NH_3) χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση νιτρίδιων, υδρόθειο χρησιμοποιείται για την εναπόθεση θειούχων ενώσεων, οργανικά αέρια χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση καρβιδίων, πυριτιούχες ενώσεις (SiH_4) χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση ενώσεων του πυριτίου, υδροφθόριο ή υδροχλώριο χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση ενώσεων του φθορίου ή του χλωρίου, κλπ. Όταν τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι επικίνδυνα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την ασφαλή απομάκρυνσή τους. Ένα ερώτημα που εγείρεται από την διαδικασία θρυμματισμού με αντίδραση είναι πού σχηματίζεται η χημική ένωση των σωματιδίων του στόχου με το αντιδρών αέριο. Ο σχηματισμός της ένωσης στην αέρια φάση κατά την διαδρομή των μορίων του στόχου προς τα υπόβαθρα δεν εννοείται, επειδή αφενός δεν μπορούν τα ιόντα να χάσουν το φορτίο τους στην αέρια φάση και αφετέρου δεν μπορεί να γίνει απαγωγή της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την χημική ένωση. Διατήρηση της ενέργειας και της ορμής κατά την σύγκρουση σωματιδίων του στόχου με μόρια του αντιδρώντος αερίου επιβάλλει η ένωση να γίνεται πάνω σε κάποια επιφάνεια, των υποβάθρων ή του στόχου. Σε χαμηλή μερική πίεση αερίου και υψηλό ρυθμό θρυμματισμού του στόχου η ένωση γίνεται στην επιφάνεια των υποβάθρων. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός θρυμματισμού είναι μεγαλύτερος από την ταχύτητα αντίδρασης του στόχου με το αέριο, με αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει να σχηματιστεί η ένωση στην επιφάνεια του στόχου. Η στοιχειομετρία τότε του δημιουργούμενου φιλμ εξαρτάται από την αναλογία σωματιδίων του στόχου και του αντιδρώντος αερίου που φτάνει στα υπόβαθρα. Εντούτοις, καθώς μειώνεται ο ρυθμός θρυμματισμού και αυξάνεται η μερική πίεση του αντιδρώντος αερίου συναντάται ένα κατώφλι, στο οποίο η ταχύτητα αντίδρασης του στόχου με το αέριο υπερβαίνει το ρυθμό εξαγωγής της ένωσης. Σε μεταλλικούς στόχους το κατώφλι αυτό συνοδεύεται με απότομη μείωση του ρυθμού θρυμματισμού. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι ο ρυθμός θρυμματισμού των ενώσεων είναι μικρότερος από τον ρυθμό θρυμματισμού του μετάλλου και εν μέρει στο γεγονός ότι ο η ενέργεια των προσπίπτοντων ιόντων σε στόχο που αποτελείται από ένωση δημιουργεί περισσότερα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια αντί να θρυμματίζει τον στόχο. Εάν το τροφοδοτικό λειτουργεί σε κατάσταση σταθερού ρεύματος αυτό έχει σαν αποτέλεσμα απότομη πτώση της τάσης, λόγω του αυξημένου ρεύματος δευτερεύοντων ηλεκτρονίων. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο

μειώνεται ο ρυθμός θρυμματισμού είναι ο λιγότερο αποτελεσματικός βομβαρδισμός του στόχου από αντιδρώντα ιόντα, σε σχέση με τον βομβαρδισμό του από αδρανή ιόντα. Λεπτομερέστερη ανάλυση σχετικά με την διαδικασία καθοδικού θρυμματισμού με αντίδραση στην περίπτωση θρυμματισμού στόχου κασιτέρου με μίγμα αργού - οξυγόνου μπορεί να βρεθεί στις αναφορές ⁶⁷, ενώ για θρυμματισμό στόχου ινδίου σε μίγμα επίσης αργού - οξυγόνου μπορεί να βρεθεί στις αναφορές ⁸⁹¹⁰¹¹.

Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας του καθοδικού θρυμματισμού με αντίδραση.



Σχήμα 8.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να προκαλέσει αστάθεια σε μια διαδικασία καθοδικού θρυμματισμού, καθώς γίνεται η μετάβαση από την περιοχή όπου ο στόχος είναι μεταλλικός στην περιοχή όπου είναι καλυμμένος με προϊόντα αντιδράσεων. Σε ένα σύστημα σταθερής έντασης ρεύματος η μετάβαση αυτή προκαλεί πτώση της τάσης και πτώση του ρυθμού θρυμματισμού. Μία από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της διαδικασίας θρυμματισμού έτσι ώστε να μην συμβαίνει η παραπάνω αστάθεια είναι η παρακολούθηση της έντασης της ακτινοβολίας του πλάσματος (Plasma Emission Monitoring, PEM) σε μήκος κύματος χαρακτηριστικό για το υλικό του στόχου. Εάν η ροή του αντιδρώντος αερίου ελέγχεται με έναν κλειστό βρόγχο που λαμβάνει σαν είσοδο την ένταση της ακτινοβολίας μπορεί να επιτευχθεί σταθεροποίηση της διαδικασίας ¹²¹³. Η ένταση εκπομπής της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της πυκνότητας των ηλεκτρονίων n_e και ανάλογη της πυκνότητας των ιόντων του πλάσματος n_i :

$$I_{em} \sim n_e n_f f(\sigma, kT_e) \quad (4)$$

όπου $f(\sigma, kT_e)$ μια συνάρτηση που εξαρτάται από την θερμοκρασία των ηλεκτρονίων και την πιθανότητα διέγερσης και αποδιέγερσης. Η ποσότητα αυτή λαμβάνεται σταθερή στην περιοχή που μας ενδιαφέρει. Σε χαμηλή ισχύ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι ανάλογη του ρεύματος, οπότε η ένταση ακτινοβολίας εξαρτάται γραμμικά από το ρεύμα.

Το σχηματικό διάγραμμα ενός κλειστού βρόγχου ελέγχου που εξασφαλίζει την αποφυγή της παραπάνω αστάθειας φαίνεται στο σχήμα 8. Ο έλεγχος της έντασης ακτινοβολίας του πλάσματος, εκτός από την ευστάθεια της διαδικασίας εξασφαλίζει και την επαναληψιμότητά της, δηλαδή επιτρέπει την κατασκευή φιλμ με παρόμοιες πειραματικές παραμέτρους (τάση, ρεύμα, ροή αερίου θρυμματισμού, ροή αντιδρώντος αερίου, πίεση), και κατά συνέπεια με παρόμοιες ιδιότητες (στοιχειομετρία, δομή, αγωγιμότητα, κλπ.). Αυτό είναι επιθυμητό εάν τα φιλμ πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες αερίων ¹⁴.

Αισθητήρες παχιάς στρωμάτωσης

Η τεχνολογία παχιών στρωμάτων (thick film technology) αναπτύχθηκε μέσα από την προσπάθεια επέκτασης της τεχνικής με την οποία τυπώνονται οι αγωγοί στα τυπωμένα κυκλώματα και στα υπόλοιπα παθητικά στοιχεία. Στην αρχή έγινε δυνατή η εκτύπωση αντιστάσεων και αργότερα η εκτύπωση πυκνωτών και πηνίων. Το πλήρες κύκλωμα περιέχει και ημιαγωγά στοιχεία που κολλούνται ή στερεώνονται στο υπόστρωμα σε διάκριτη μορφή. Η συνύπαρξη άλλων παθητικών στοιχείων υπό μορφή παχιών στρωμάτων με ενεργητικά στοιχεία σε διάκριτη μορφή προσέδωσε στα κυκλώματα αυτά την επωνυμία "υβριδικά" (hybrids). Στην απλούστερη της μορφή, η τεχνική που ακολουθείται για την εκτύπωση των στρωμάτων ήταν γνωστή από πολύ παλιά στους Κινέζους (από 2000 - 3000 χρόνια), και δεν είναι τίποτε άλλο από την γνωστή μεταξοτυπία. Δηλαδή, γεμίζονται με ειδικό υλικό σε ένα υφασμάτινο πανί οι κατάλληλες τρύπες ώστε να σχηματίζεται από τις γεμισμένες τρύπες το αρνητικό του σχήματος και από τις αγέμιστες το πρότυπο σχήμα. Κατόπιν, στρώνεται στο πανί μια παχύρρευστη πάστα που περνώντας μέσα από τις ανοικτές οπές σχηματίζει το πρότυπο σχήμα σε ένα υπόστρωμα που βρίσκεται κάτω από το πανί. Στην συνέχεια το υπόστρωμα (συνήθως από άργιλο) ψήνεται στον φούρνο και η παχύρρευστη πάστα ενσωματώνεται σ' αυτό. Αρχικά το πανί ήταν φτιαγμένο από μετάξι, γι' αυτό και η μέθοδος αυτή ονομάστηκε μεταξοτυπία. Η τεχνική λοιπόν της μεταξοτυπίας μεταφέρθηκε και στην ηλεκτρονική στην δεκαετία του '50, σαν γενίκευση της τεχνικής των τυπωμένων κυκλωμάτων. Τα

υβριδικά κυκλώματα που προέκυψαν έτσι είχαν τυπωμένους τους αγωγούς και τις αντιστάσεις ενώ τα τρανζίστορς (transistors) εκολλούντο στο υπόστρωμα. Η νέα αυτή τεχνολογία επέτρεψε την κατασκευή κυκλωμάτων με διαστάσεις τρεις έως δέκα φορές μικρότερες από τα συμβατικά τυπωμένα κυκλώματα και με βελτιωμένη θερμική συμπεριφορά. Σήμερα είναι δυνατή η κατασκευή υβριδικών κυκλωμάτων σε πολλαπλά επίπεδα με αυξημένη αξιοπιστία. Σήμερα η ανάπτυξη των καινούργιων ηλεκτρονικών μεθόδων για την ανίχνευση αέριων με αισθητήρες στερεάς κατάστασης ημιαγώγιμων οξειδίων έχει οδηγήσει σε μια έξαρση της τεχνολογίας των αισθητήρων παχιών στρωμάτων της μικροηλεκτρονικής που όπως αποδुकνεύεται είναι μια πολύ καλή και οικονομική μέθοδος κατασκευής αισθητήρων αερίων. Κοιτώντας τους αισθητήρες των παχιών στρωμάτων βλέπουμε ότι έχουν πολλές δυνατότητες από πλευράς κατανομής χώρου ως προς τον σχεδιασμό και την εύκολη υλοποίησής τους. Η ποιότητα όμως των αισθητήρων παχιάς στρωμάτωσης εξαρτάται κατά πολύ από τον χειριστή και την διεργασία. Έτσι, λοιπόν, η κατανόηση της κατασκευής, διεργασίας και των τεχνικών ελέγχου μπορούν να βελτιώσουν την ποιότητα των αισθητήρων παχιάς στρωμάτωσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. X. Τσιόγκας, Μαγνητοδυναμικός καθοδικός θρυμματισμός με τη βοήθεια αντιδρώντος πλάσματος για την απόθεση λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων, *Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π.* (1993), σελ. 143-147.
2. E. B. Draper, Evaporation characteristics of materials from an electron-beam gun, *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (1971), σελ. 333-337.
3. H. Schwarz and H. A. Tourtellotte, Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on Barium Titanate films, *J. Vac. Sci. Technol.* 6(3) (1969), σελ. 373-378.
4. M. S. Hess and J. F. Milkosky, Vapor deposition of platinum using cw laser energy, *J. Appl. Physics* 43(11) (1972), σελ. 4680-4683.

5. R. Glang, 'Vacuum evaporation' in L. I. Maissel and R. Glang (eds), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York (1970), Κεφ. 1, σελ. 1-92.
6. L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1954).
7. S. Yamanaka and T. Oohashi, Preparation of SnO₂ films by D.C. glow discharge sputtering, *Jpn. J. Appl. Physics* 8 (1969), σελ. 1058-1058.
8. V. M. Vainshtein and V. I. Fistful, Structure of In₂O₃, *Sov. Phys.-Semicond.* 1(1) (1967), σελ. 104-105.
9. V. I. Fistful and V. M. Vainshtein, Mechanism of electron scattering in In₂O₃ films, *Sov. Phys.-Solid State* 8(11) (1967), σελ. 2769-2769.
10. H. K. Muller, Electrical and optical properties of sputtered In₂O₃ films, I. Electrical properties and intrinsic absorption, *Phys. Status Solidi* 27 (1968), σελ. 723-731.
11. H. K. Muller, Electrical and optical properties of sputtered In₂O₃ films, II. Optical properties in the near infrared, *Phys. Status Solidi* 27 (1968), σελ. 733-740.
12. A. F. Hmiel, Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride, *J. Vac. Sci. Technol.* A3(3) (1985), σελ. 592-595.
13. J. Affinito and R. R. Parsons, Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂ and Ar/O atmospheres, *J. Vac. Sci. Technol.* A2(3) (1984), σελ. 1275-1284.
14. C. D. Tsiogas and J. N. Avaritsiotis, Practical aspects for the use of plasma emission monitoring in reactive magnetron sputtering processes, *Vacuum* 45(12) (1994), σελ. 1181-1186.

Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την έρευνα που έγινε στα πλαίσια της παρόσης διατριβής.

Συμπεράσματα

Εισαγωγή Στα πλαίσια της παρούσης διατριβής έγινε προσπάθεια να μοντελοποιηθούν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη χημική απορρόφηση αερίων στην επιφάνεια οξειδίων μετάλλων, τόσο σε μικροσκοπική όσο και μακροσκοπική κλίμακα. Στη συνέχεια, με άξονα την βελτίωση των χαρακτηριστικών αίσθησης αυτών των υλικών, μελετήθηκαν και επινοήθηκαν ημιαγώγιμες διατάξεις που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες αερίων με όσο το δυνατόν λιγότερη ηλεκτρονική υποστήριξη. Τέλος, σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν έξυπνα συστήματα αναγνώρισης αερίων που βασίζονται σε αισθητήρες οξειδίων μετάλλων.

Το φαινόμενο της χημικής απορρόφησης

Όσον αφορά τα φαινόμενα της χημικής απορρόφησης, διαπιστώθηκε ότι ένα από τα πιο βασικά σημεία είναι το πλαίσιο περιγραφής των φαινομένων. Αυτό σημαίνει πως η περιγραφή της αλληλεπίδρασης των αερίων μορίων ή ατόμων με την επιφάνεια των οξειδίων μετάλλων πρέπει να λαμβάνει υπ' όψιν τη μη ορθογωνιότητα των κυματοσυναρτήσεων και τον ιοντικό χαρακτήρα αυτών των επιφανειών. Η επίδραση τώρα των απορροφημένων σωματίων στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κρυστάλλων, μπορεί να ερμηνευτεί με την παραδοχή της μεταφοράς φορτίου από ή προς τα απορροφημένα σωματίδια. Εδώ, πρέπει κανείς να λάβει υπόψιν του τη στοιχειομετρική δομή της επιφάνειας και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Έτσι έγινε εφικτό να κτιστούν επιτυχημένα μοντέλα που να ερμηνεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Το ίδιο έγινε και με τη μακροσκοπική περιγραφή των αλληλεπιδράσεων. Εδώ το πλαίσιο αποτελούν μια σειρά από χημικές αντιδράσεις, η εξομοίωση των οποίων σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να γίνει μόνο με τεχνικές Monte Carlo. Στο πλαίσιο αυτό ερμηνεύτηκαν μια σειρά από ιδιόμορφα πειραματικά αποτελέσματα, όπως αστάθειες των αισθητήρων, υστέρηση της απόκρισης, μεταβατικά φαινόμενα. Τέλος, με την fractal αναπαράσταση των επιφανειών, έγινε δυνατή η ερμηνεία παρατηρούμενων ταλαντώσεων και δηλητηριάσεων των επιφανειών.

Τεχνικές ενίσχυσης των χαρακτηριστικών αίσθησης και ημιαγώγιμες διατάξεις

Με άξονα τη βελτίωση των χαρακτηριστικών αίσθησης, δοκιμάστηκαν και τελικά επιτεύχθηκαν κατασκευαστικές τεχνικές, ικανές να παράγουν αξιόπιστους και επιλεκτικούς αισθητήρες. Αυτό έγινε με τον έλεγχο της στοιχειομετρίας, την προσθήκη καταλυτών και φίλτρων. Παράλληλα, εξηγήθηκαν οι ιδιαιτερότητες αυτών των νέων διατάξεων. Στη συνέχεια σχεδιάστηκαν ημιαγώγιμες διατάξεις που βασίζονται στο

θερμοηλεκτρικό φαινόμενο, και για πρώτη φορά ελέγχθηκε και εξηγήθηκε η συμπεριφορά αισθητήρων στους οποίους ελέγχεται η συγκέντρωση φορέων.

Αναγνώριση αερίων

Όσον αφορά τη σχεδίαση συστημάτων που θα μπορούν να αναγνωρίζουν ποιοτικά και ποσοτικά συγκεκριμένα αέρια σε αέρια μίγματα, διαπιστώθηκε πως οι ιδιαιτερότητες των οξειδίων μετάλλων απαιτούν τα παρακάτω:

- ▶ οι μηχανισμοί γήρανσης των αισθητήρων και η σχετικά μικρή αξιοπιστία τους, επιβάλλει η αναγνώριση να βασίζεται όχι τόσο σε αποκρίσεις μόνιμης κατάστασης αλλά σε μεταβατικά φαινόμενα. Έτσι έγινε εφικτή η αναγνώριση του μονοξειδίου του άνθρακα ακόμη και παρουσία αιθανόλης, η οποία αλλάζει δραματικά τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Εδώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα απλό νευρωνικό δίκτυο, αφού τα προς αναγνώριση πρότυπα είναι σταθερά με το χρόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί εξαρτώνται κυρίως από τη φύση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα και όχι από τις αποκρίσεις της αγωγιμότητας των αισθητήρων.
- ▶ στην περίπτωση που επιβάλλεται η επεξεργασία του σήματος των αισθητήρων στη μόνιμη κατάσταση, ένα προσαρμοστικό νευρωνικό δίκτυο μπορεί να λύσει πολλά από τα προβλήματα που εισάγει η ιδιαιτερότητα των οξειδίων μετάλλων. Η χρήση για πρώτη φορά του δικτύου ART σε παρόμοια προβλήματα, έφερε εξαιρετικά αποτελέσματα ειδικά στην περίπτωση της ποιοτικής ανάλυσης των αερίων μιγμάτων, και θέτει τις βάσεις για τη χρήση του ART 2, ενός από τα πιο ισχυρά δίκτυα για πραγματικού χρόνου αναγνώριση.
- ▶ τέλος, αισθητήρες με σχετικά σταθερά χαρακτηριστικά, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για ποιοτική και ποσοτική αναγνώριση με τη βοήθεια της ασαφούς λογικής και των ασαφών νευρωνικών δικτύων. Για πρώτη φορά σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα ασαφές δίκτυο που μπορεί και αναγνωρίζει το επίπεδο συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, ακόμη και σε περιβάλλον με υψηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας.