



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**Θεωρητική μελέτη διοξειδίου του κασσιτέρου ( $SnO_2$ ) για  
εφαρμογές σε αισθητήρες αερίων: Μελέτη με νόθευση  
αλογόνων**

Διπλωματική Εργασία

Σεργίου Δήμος

Επιβλέπων: Χροναίος Αλέξανδρος

Ιανουάριος 2023



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**Θεωρητική μελέτη διοξειδίου του κασσιτέρου ( $SnO_2$ ) για  
εφαρμογές σε αισθητήρες αερίων: Μελέτη με νόθευση  
αλογόνων**

Διπλωματική Εργασία

Σεργίου Δήμος

Επιβλέπων: Χροναίος Αλέξανδρος

Ιανουάριος 2023



**UNIVERSITY OF THESSALY**  
**SCHOOL OF ENGINEERING**  
**DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING**

**Theoretical study of Tin (IV) oxide ( $SnO_2$ ) for applications in  
gas sensors: Study of doping with halogen**

Diploma Thesis

Sergiou Demos

Supervisor: Chronaios Alexandros

January 2023

Εγκρίνεται από την Επιτροπή Εξέτασης:

Επιβλέπων **Αλέξανδρος Χροναίος**

Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών  
Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος **Δημήτριος Μπαργιώτας**

Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών  
Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μέλος **Ασπασία Δασκαλοπούλου**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και  
Μηχανικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Για την υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας, εκφράζω θερμές ευχαριστίες στον Καθηγητή Χροναίο Αλέξανδρο για την πολύτιμη καθοδήγηση και την εξαιρετική συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια του έτους 2022-2023.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον διδάκτορα Πέτρο Φιλιππάτο, για την σημαντική καθοδήγηση στην πραγματοποίηση των υπολογισμών καθώς και την ολική συμβολή του στην ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Τέλος δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια για την υλοποίηση των στόχων μου.

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗΣ ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΩΝ  
ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΩΝ**

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω ρητά ότι η παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και τα ηλεκτρονικά αρχεία και πηγαίοι κώδικες που αναπτύχθηκαν ή τροποποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, αποτελούν αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλουν οποιασδήποτε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχουν έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο, αρχεία ή/και πηγές άλλων συγγραφέων αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή. Δηλώνω επίσης ότι τα αποτελέσματα της εργασίας δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση άλλου πτυχίου. Αναλαμβάνω πλήρως, ατομικά και προσωπικά, όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναται να προκύψουν στην περίπτωση κατά την οποία αποδειχθεί, διαχρονικά, ότι η εργασία αυτή ή τμήμα της δεν μου ανήκει διότι είναι προϊόν λογοκλοπής.

Ο/Η Δηλών/ούσα (Υπογραφή)

Ονοματεπώνυμο Φοιτητή

Σεργίου Δήμος

## **DISCLAIMER ON ACADEMIC ETHICS AND INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS**

Being fully aware of the implications of copyright laws, I expressly state that this diploma thesis, as well as the electronic files and source codes developed or modified in the course of this thesis, are solely the product of my personal work and do not infringe any rights of intellectual property, personality and personal data of third parties, do not contain work / contributions of third parties for which the permission of the authors / beneficiaries is required and are not a product of partial or complete plagiarism, while the sources used are limited to the bibliographic references only and meet the rules of scientific citing. The points where I have used ideas, text, files and / or sources of other authors are clearly mentioned in the text with the appropriate citation and the relevant complete reference is included in the bibliographic references section. I also declare that the results of the work have not been used to obtain another degree. I fully, individually and personally undertake all legal and administrative consequences that may arise in the event that it is proven, in the course of time, that this thesis or part of it does not belong to me because it is a product of plagiarism.

The Declarant

Name of Student

Sergiou Demos

## Διπλωματική Εργασία

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ ( $SnO_2$ ) ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ : ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΝΟΘΕΥΣΗ ΑΛΟΓΟΝΩΝ

## Δήμος Σεργίου

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη ζήτηση στην αγορά για αποδοτικότερες, εύχρηστες και χαμηλού κόστους συσκευές ανίχνευσης εκπομπών αερίων, καθώς και συσκευές συλλογής ενέργειας. Για το λόγο αυτό η επιστημονική κοινότητα διερευνά νέα υποψήφια υλικά κατάλληλα για συσκευές, όπως αισθητήρες και φωτοβολταϊκά ή εφαρμογές καθαρής ενέργειας όπως η παραγωγή υδρογόνου. Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν οι αισθητήρες αερίων με βάση το  $SnO_2$  με ή χωρίς ντοπάρισμα σε θεωρητική βάση, με βαθύτερο στόχο την επαρκή κατανόηση των μηχανισμών που αναπτύσσονται, σε σχέση με τις πιθανές εφαρμογές τους.

Στο πλαίσιο αυτό, χρησιμοποιούνται υπολογισμοί της Θεωρίας της Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT) για να εξεταστούν οι ενδογενείς ιδιότητες του  $SnO_2$ , η ηλεκτρονική δομή και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του ντοπαρισμένου με αλογόνα  $SnO_2$ . Για την περιγραφή της συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού, έγινε χρήση του λογισμικού CASTEP. Για δε την μελέτη των δομικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) και για την μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων το υβριδικό PBE0. Μελετήσαμε την εξάρτηση της συνολικής ενέργειας για το ρουτίλιο  $SnO_2$  από την ενέργεια αποκοπής (Ecut), ώστε να επιλεγεί η ιδανικότερη ενέργεια αποκοπής για χαμηλότερο υπολογιστικό κόστος. Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του  $SnO_2$  με πρόσμιξη αλογόνου και οι επιδράσεις στις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες του. Υπολογίστηκε η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) πριν και μετά το ντοπάρισμα με αλογόνα. Διαπιστώνεται μείωση του ενεργειακού διάκενου μετά την νόθευση, η οποία μπορεί να βοηθήσει τον αισθητήρα αερίου να λειτουργήσει καλύτερα, εφόσον έναν μικρότερο ενεργειακό διάκενο διευκολύνει την μετάβαση του



φορέα φόρτισης, το οποίο μπορεί να είναι επωφελείς για την προσρόφηση οξυγόνου. Συμπεραίνεται ότι τη νόθευση με αλογόνα του  $SnO_2$ , είναι δυνατό να συμβάλλει στην αύξηση της ευαισθησίας και αποδοτικότητας του αισθητήρα.

Ως εκ τούτου, η βελτίωση των ηλεκτρονικών καθώς και των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του ντοπαρισμένου με αλογόνο  $SnO_2$ , μπορεί να οδηγήσει σε εφαρμογές πέραν των αισθητήρων αερίων, όπως η παραγωγή υδρογόνου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναμένεται να δώσουν κίνητρο για περαιτέρω έρευνα για την χρήση του στην κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων και αισθητήρων καθώς και άλλων εφαρμογών και να ενθαρρύνουν την έρευνα για εναλλακτικές προσμίξεις που μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω την απόδοση των διατάξεων  $SnO_2$ .

**Λέξεις-κλειδιά:**  $SnO_2$ , Θεωρίας της συναρτησιοειδούς πυκνότητας, *Casterp*, αισθητήρες αερίων, νόθευση με αλογόνο, ημιαγωγός, πυκνότητα των καταστάσεων, ενδογενείς ιδιότητες, ηλεκτρονική δομή, ηλεκτρονικές ιδιότητες.

## Diploma Thesis

# THEORETICAL STUDY OF TIN (IV) OXIDE ( $SnO_2$ ) FOR APPLICATIONS IN GAS SENSORS: STUDY OF DOPING WITH HALOGEN

Sergiou Demos

### ABSTRACT

In recent years there has been a strong market demand for more efficient, easy-to-use and low-cost devices for the detection of air pollutant emissions, as well as for energy harvesting and detection. For this reason, the scientific community investigates new candidate materials suitable for devices such as sensors and photovoltaics or clean energy applications such as hydrogen production. In the present work,  $SnO_2$  based gas sensors with or without doping will be studied, from a theoretical point of view, with aim of adequately understanding the mechanisms developed, in relation to their potential applications.

In the context of density functional theory (DFT) calculations are used to examine the intrinsic properties of  $SnO_2$ , the electronic structure and the electronic properties of halogen doped  $SnO_2$ . For the description of the exchange-correlation functional, the software (CASTEP) was used. The local density approximation (LDA) was also used to examine the structural properties and the electrical properties were calculated through the hybrid PBE0. We studied the dependence of the total energy for rutile on  $SnO_2$  on the cut-off energy ( $E_{cut}$ ), in order to choose the most ideal cut-off energy for lower computation cost. Then, the characteristics of halogen-doped  $SnO_2$  and the effects on its electronic properties were studied. The density of states (DOS), before and after halogen doping, was calculated. Reduction of the band gap was found after adulteration, which may help the gas sensor performance, since band gap reduction helps the transition of charge carriers and so it can be beneficial for oxygen adsorption. It concluded that halogen doping of  $SnO_2$ , may contributes to the increase of the sensor sensitivity and efficiency.

Therefore, the improvement of electronic as well as photocatalytic properties of halogen-doped  $SnO_2$  may lead to applications beyond gas sensors, such as hydrogen production. The results presented are expected to motivate further research into its use in the production of photovoltaic devices and sensor, as well as other applications and encourage research into alternative impurities that can further improve the performance of  $SnO_2$ .

**Keywords:**  $SnO_2$ , DFT, Castep, gas sensors, halogen doped  $SnO_2$ , semiconductor, density of states(DOS), intrinsic properties, electronic structure, electronic properties.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	viii
ABSTRACT .....	x
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	xii
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Θέμα της διπλωματικής εργασίας .....	2
1.2 Οργάνωση κεφαλαίων .....	2
<b>2. ΑΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....</b>	<b>3</b>
2.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες αερίων .....	3
2.2 Τύποι αισθητήρων αερίων .....	4
2.3 Περιγραφή αισθητήρα αερίου με βάση το οξείδιο του μετάλλου .....	4
2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αισθητήρα αερίου με βάση το οξείδιο του μετάλλου.....	6
2.5 Προβλήματα στους αισθητήρες αερίων διοξειδίου του κασσίτερου .....	8
2.6 Ενδογενείς και εξωγενείς ημιαγωγοί.....	9
2.7 Μηχανισμός ανίχνευσης αισθητήρων ημιαγωγών οξειδίου του μετάλλου ....	10
2.8 Επιδράσεις θερμοκρασίας στην απόκριση των MOS .....	13
2.9 Επιδράσεις νόθευσης των MOS στην απόκριση τους.....	14
2.10 Παραδείγματα αισθητήρων SnO <sub>2</sub> με και χωρίς ντοπάρισμα .....	15
2.10.1 Ανίχνευση Υδρογόνου με αισθητήρα SnO <sub>2</sub> (110) .....	15
2.10.2 Ενίσχυση αισθητήρα SnO <sub>2</sub> με πρόσμιξη με χαλκό(Cu) για την ανίχνευση Υδρογόνου.....	16
2.10.3 Ανίχνευση Μονοξειδίου του άνθρακα CO με αισθητήρα SnO <sub>2</sub> .....	17

2.10.4	Ενίσχυση αισθητήρα SnO <sub>2</sub> με Λευκόχρυσο (Pt), με Ίνδιον (In), με Μόλυβδο (Pd), για την ανίχνευση Μονοξειδίου του άνθρακα .....	18
<b>3.</b>	<b>ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΟΥΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ – DFT .....</b>	<b>22</b>
3.1	Εισαγωγή .....	22
3.2	θεωρητικό υπόβαθρο .....	22
3.3	Θεωρήματα Hohenberg -Kohn .....	23
3.4	Οι εξισώσεις Kohn–Sham .....	24
3.5	Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού .....	26
3.6	Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας .....	26
3.7	Προσέγγιση γενικευμένης διαβάθμιση .....	27
3.8	Υβριδικά συναρτησιοειδή.....	27
3.9	Επίπεδα κύματα, σημεία–k και ενέργεια αποκοπής .....	29
3.10	Πυκνότητα καταστάσεων (DOS).....	30
3.11	Υπολογισμοί CASTEP .....	31
<b>4.</b>	<b>ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
4.1	Επισκόπηση του ενδογενούς και εξωγενούς ντοπαρισμένου SnO <sub>2</sub> .....	32
4.2	Ενδογενή ελαττώματα SnO <sub>2</sub> και επιδράσεις σε δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες	
	34	
4.3	Κατασκευή υμενίων SnO <sub>2</sub> .....	39
4.4	Δομικές, ηλεκτρονικές ιδιότητες υμενίων SnO <sub>2</sub> .....	40
4.5	Εφαρμογή προσεγγίσεων LDA, PBE .....	44
<b>5.</b>	<b>ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΝΤΟΠΑΡΙΣΜΕΝΟ ΜΕ ΑΛΟΓΟΝΑ SnO<sub>2</sub>.....</b>	<b>47</b>
5.1	Εισαγωγή .....	47
5.2.	Θεωρητικές προσομοιώσεις σε ντοπαρισμένο με αλογόνο SnO <sub>2</sub> .....	48
5.3	Ηλεκτρονικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής του υλικού (Bulk).....	53

5.4. Ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας .....	55
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	58
6.1 Μελλοντικές κατευθύνσεις.....	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	62

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην ατμόσφαιρα κυκλοφορούν αέρια τα οποία θεωρούνται ρυπογόνα και επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον [1]. Η ανάγκη για ανάπτυξη αισθητήρων αερίων, οι οποίοι να είναι αξιόπιστοι, χαμηλού κόστους, να έχουν γρήγορη απόκριση, αξιόπιστη κινητή παρακολούθηση αερίων και αυξημένη ευαισθησία καθίσταται όλον και πιο αναγκαία τα τελευταία χρόνια. Οι αισθητήρες αερίων χρησιμοποιούνται συνήθως για την ανίχνευση των αερίων μεμονωμένα ή εντός μείγματος [2]. Οι συσκευές αισθητήρων αερίου χρησιμοποιούνται πλέον σε πολλές εφαρμογές, όπως για την περιβαλλοντική παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα, για την παρακολούθηση εκπομπών αερίων από την αυτοκινητοβιομηχανία, για ιατρικές εφαρμογές και για εφαρμογές ασφαλείας [3]. Οι αισθητήρες αερίου πρακτικά είναι συσκευές οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν την συγκέντρωση του αερίου σε ηλεκτρικό σήμα. Οι αισθητήρες μπορούν να ονομαστούν / χαρακτηρισθούν και ως «ηλεκτρικές μύτες», καθώς η ανθρώπινη μύτη έχει πάρα πολλούς τύπους υποδοχέων, οι οποίοι επιτρέπουν στον άνθρωπο να οσφραίνεται γύρω στο 1 τρισεκατομμύριο οσμές. Οι άνθρωποι όμως, στην πλειοψηφία τους, δεν είναι σε θέση να προσδιορίσουν την ποσότητα του αερίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα ή το είδος των αερίων, γι' αυτό και υπάρχει η ανάγκη για την ύπαρξη αισθητήρων αερίων [3].

Η λειτουργία τους στηρίζεται στην αναγνώριση των μορίων του αερίου από τον αισθητήρα και ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, στην μετατροπή τους σε αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα το οποίο μπορεί να μετρηθεί σαν τάση εξόδου. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του υλικού του αισθητήρα και του υπό ανίχνευση αερίου, οδηγούν σε χημικές και φυσικές αντιδράσεις που επηρεάζουν τις οπτικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού. Σύμφωνα με την τιμή του ηλεκτρικού ή οπτικού σήματος, μπορεί να γίνει εκτίμηση του τύπου και της συγκέντρωσης του αερίου [4]. Ο τύπος αερίου ο οποίος μπορεί να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα εξαρτάται από το υλικό ανίχνευσης το οποίο υπάρχει μέσα στον αισθητήρα. Στα αέρια που ανιχνεύονται περιλαμβάνονται τα  $NO$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  και άλλοι υδρογονάνθρακες.

## 1.1 Θέμα της διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η θεωρητική διερεύνηση των αισθητήρων αερίων με βάση το  $\text{SnO}_2$ , με και χωρίς πρόσμιξη, προκειμένου να κατανοηθούν σωστά οι μηχανισμοί ανάπτυξης που σχετίζονται με την πιθανή εφαρμογή τους και ειδικότερα η βελτίωση των χαρακτηριστικών τους με την νόθευση με αλογόνα.

## 1.2 Οργάνωση κεφαλαίων

Στο Κεφάλαιο 1, γίνεται κατ' αρχήν μια γενική εισαγωγή για τους αισθητήρες αερίων και παρατίθεται ο σκοπός της παρούσας εργασίας. Στο Κεφάλαιο 2, ακολουθεί ενδελεχής περιγραφή των αισθητήρων αερίου με βάση τα οξείδια των μετάλλων, με αναφορά στο μηχανισμό λειτουργίας τους, στα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους και επιπλέον παρατίθενται παραδείγματα με αισθητήρες αερίου  $\text{SnO}_2$  νοθευμένους και μη. Στο Κεφάλαιο 3, γίνεται ανασκόπηση στην μεθοδολογία της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT). Στο Κεφάλαιο 4, περιγράφονται οι ενδογενείς ιδιότητες του  $\text{SnO}_2$  και οι επιδράσεις τους στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του καθώς και οι επιδράσεις των ενδογενών ατελειών που δημιουργούνται κατά την κατασκευή υμενίων  $\text{SnO}_2$  λόγω ακούσιου ντοπαρίσματος. Τέλος στο Κεφάλαιο 5, μελετάται η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών ανίχνευσης του υδρογόνου σε ντοπαρισμένο με αλογόνα  $\text{SnO}_2$ .



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### 2. ΑΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

#### 2.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες αερίων

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας επηρεάζει αρνητικά και σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του περιβάλλοντος, την ανθρώπινη υγεία, την οικολογία και την οικονομία [5]. Οι υδρογονάνθρακες, το  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  κ.λπ, όταν υπάρχουν πέραν από μια ορισμένη συγκέντρωση είναι επιβλαβής για την υγεία. Μια από τις πιο γνωστές εφαρμογές αισθητήρων αερίου τύπου χημικής αντίστασης είναι η μη επεμβατική διάγνωση ασθενειών, η οποία γίνεται μέσω της ανίχνευσης συγκεκριμένων πτητικών οργανικών ενώσεων ή αερίων βιοδεικτών. Πιο συγκεκριμένα, το  $\text{C}_7\text{H}_8$  (αέριο τολουόλιο) είναι από τους πιο αναγνωρισμένους βιοδείκτες για τη διάγνωση του καρκίνου του πνεύμονα [6]. Άλλη εφαρμογή αισθητήρων αερίου είναι η ανίχνευση οργανικών ουσιών, όπως είναι η μεθανόλη, το βενζόλιο, και το τολουόλιο, για την βιομηχανική και εργαστηριακή ασφάλεια, την διάγνωση ασθενειών, και την κυκλοφοριακή ασφάλεια.

Η απόδοση ενός αισθητήρα αερίων χαρακτηρίζεται από το όριο ανίχνευσης και από την επιλεκτικότητα του. Ο αισθητήρας αερίου ο οποίος έχει το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης- LOD [7], είναι αυτός ο οποίος παρέχει την ανίχνευση του χαμηλότερου επιπέδου μιας αμελητέας ουσίας και ένας πολύ επιλεκτικός αισθητήρας που επιτρέπει την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων του επιθυμητού αερίου σε ένα μείγμα πολλών αερίων.

Η σημαντική εξέλιξη η οποία παρατηρήθηκε τις τελευταίες δεκαετίες στο τομέα της νανοτεχνολογίας, οδήγησε στην ανάπτυξη αισθητήρων αερίου με νανοσωματοποιημένα στοιχεία. Οι αισθητήρες αυτοί λειτουργούν δυναμικά ταχύτερα, απαιτούν χαμηλότερη ισχύ, έχουν χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εξαλείφουν την ανάγκη για ακριβούς καταλύτες, είναι πιο ανθεκτικοί στους κραδασμούς θερμότητας και μπορεί ακόμη και να έχουν χαμηλότερο

κόστος από αντίστοιχα υλικά [8]. Έτσι έχουν αναπτυχθεί προηγμένοι αισθητήρες νανουλικών ημιαγωγών οξειδίου του μετάλλου (MOSs).

## 2.2 Τύποι αισθητήρων αερίων

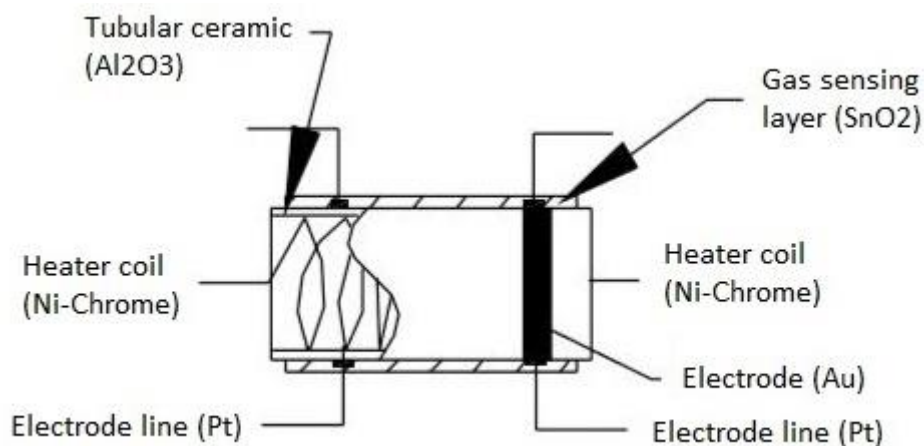
Οι αισθητήρες αερίων ταξινομούνται με βάση τους μηχανισμούς ανίχνευσης που εμπλέκονται στη διαδικασία ανίχνευσης και στον τύπο των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους [9]. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μηχανισμών ανίχνευσης, όπως για παράδειγμα οι αλλαγές στη διάδοση επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, ηλεκτροχημικά φαινόμενα και αλλαγές αντοχής σε ημιαγωγούς οξειδίου του μετάλλου – MOS κ.λπ. Οι αισθητήρες αερίου με βάση τον τύπο του στοιχείου ανίχνευσης που έχουν κατασκευαστεί ταξινομούνται σε αισθητήρες αερίου βάση του οξειδίου του μετάλλου, σε ακουστικούς αισθητήρες αερίου, σε αισθητήρες θερμομετρικού αερίου, αισθητήρες αερίου με βάση την χωρητικότητα τους και αισθητήρες ηλεκτροχημικού αερίου [10]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι αισθητήρων είναι οι αισθητήρες αερίου με βάση το οξείδιο μετάλλου, η κατασκευή του οποίου περιγράφεται πιο κάτω.

## 2.3 Περιγραφή αισθητήρα αερίου με βάση το οξείδιο του μετάλλου

Ο κάθε αισθητήρας αερίου αποτελείται από το στρώμα ανίχνευση, την σπείρα θερμαντήρα, την γραμμή ηλεκτροδίων, τα σωληνοειδή κεραμικά, και το ηλεκτρόδιο όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.

Το στρώμα ανίχνευσης αερίου είναι το πιο κύριο συστατικό του αισθητήρα αερίων, το οποίο χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η διακύμανση στη συγκέντρωση αερίων και να προκληθεί αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση [11]. Στην ουσία είναι ένα χημικό στοιχείο ο οποίος αλλάζει την τιμή αντίστασης του βάση της συγκέντρωσης συγκεκριμένου αερίου στο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων του υλικού και του υπό ανίχνευση αερίου και της αλλαγής της συγκέντρωσης των μορφών οξυγόνου, λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με το αέριο. Το στρώμα ανίχνευσης αποτελείται από διοξείδιο μετάλλου, όπου κάθε φορά

που ανιχνεύονται τοξικά αέρια η αντίσταση αλλάζει και το ρεύμα το οποίο ρέει μέσα από αυτό αντιπροσωπεύει την αλλαγή στη συγκέντρωση αερίων. Η σπείρα θερμαντήρα έχει ως σκοπό να θερμάνει το στοιχείο ανίχνευσης για να αυξηθεί η ευαισθησία και η αποτελεσματικότητά του. Είναι κατασκευασμένη από νικέλιο-χρώμιο το οποίο έχει υψηλό σημείο τήξης με απώτερο σκοπό να παραμείνει θερμαινόμενη χωρίς να λιώσει. Σε συνέχεια, τα σωληνοειδή κεραμικά έχουν σκοπό να συμβάλουν, στη διατήρηση της προθέρμανσης του στρώματος ανίχνευσης [12]. Βρίσκονται ανάμεσα στο πηνίο του θερμαντήρα και το στρώμα ανίχνευσης αερίων και είναι κατασκευασμένα από το  $Al_2O_3$  (οξείδιο αργιλίου) λόγω του υψηλού σημείου τήξης του. Έτσι το στρώμα ανίχνευσης αποκτά υψηλή ευαισθησία ώστε να συλλέξει το ρεύμα παραγωγής. Γραμμή ηλεκτροδίων, χρησιμεύει για να διατηρηθεί η αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων τα οποία παράγονται κατά την ανίχνευση του αερίου από το στρώμα ανίχνευσης. Τα πλατινένια καλώδια βοηθούν στην αποτελεσματική κίνηση των ηλεκτρονίων [13]. Το ηλεκτρόδιο είναι μια διασταύρωση όπου η έξοδος του στρώματος ανίχνευσης συνδέεται με τη γραμμή ηλεκτροδίων έτσι ώστε να μπορεί το ρεύμα εξόδου να ρέει στο απαιτούμενο τερματικό. Ένα από τα ηλεκτρόδια αυτά είναι κατασκευασμένο από χρυσό, ο οποίος είναι καλός αγωγός. Σημαντικό να σημειωθεί είναι ότι πάνω από το στοιχείο ανίχνευσης, υπάρχει ένα πλέγμα για την προστασία και την ρύθμιση του. Το μεταλλικό αυτό πλέγμα χρησιμοποιείται για την συγκράτηση ή την αποφυγή των σωματιδίων σκόνης που εισέρχονται μέσα στο πλέγμα αλλά και για την πρόληψη της οποιαδήποτε βλάβης του στρώματος ανίχνευσης αερίων από διαβρωτικά σωματίδια.



Εικόνα 1. Αισθητήρας αερίων οξειδίου του μετάλλου

## 2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αισθητήρα αερίου με βάση το οξείδιο του μετάλλου

Οι επιστήμονες κατά της διαδικασία σχεδιασμού των αισθητήρων έχουν ως κύριο μέλημα τους την σταθερότητα του αισθητήρα όπως επίσης την ευαισθησία και την επιλεκτικότητα τους. Με τον όρο ευαισθησία [14] εννοούμε το πόσο ευαίσθητος είναι ένας αισθητήρας, δηλαδή πόσο εύκολα ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένα αέρια. Η απόκριση του αισθητήρα είναι μια τιμή που συγκρίνει την αντίσταση του αισθητήρα όταν υπάρχει ξηρός αέρας ( $R_0$ ) σε σύγκριση με την παρουσία κάποιου αερίου ( $R_g$ ) και δίδεται από την σχέση ( $R_0/R_g$ ). Η επιλεκτικότητα μπορεί να περιγραφεί ως η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται διαφορετικά σε διαφορετικά αέρια ή σε μια ομάδα αερίων [14]. Η σταθερότητα ενός αισθητήρα θεωρείται η ικανότητα του να διατηρεί με την πάροδο του χρόνου την αποτελεσματικότητά του όσο αφορά την ευαισθησία και την επιλεκτικότητα και την απόκριση [15].

Οι ημιαγωγοί οξειδίου του μετάλλου είναι υλικά ευαίσθητα σε αέρια και παρουσιάζουν μια αλλαγή στην αγωγιμότητα όταν εκτίθενται σε διαφορετικά αέρια, σε γενικά υψηλές θερμοκρασίες που συνήθως εμπίπτουν στην περιοχή των 150-500 °C. Κατά την έκθεση ενός αισθητήρα οξειδίου του μετάλλου σε διαφορετικό περιβάλλον αερίου προκαλείται αλλαγή της αντίστασης του αισθητήρα, που οφείλεται στην αλλαγή της συγκέντρωσης των χημικών μορφών οξυγόνου που παράγονται λόγω των οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων της επιφάνειας του με το εισαγόμενο αέριο.

Τα πλεονεκτήματα αυτών των αισθητήρων οφείλονται στη γρήγορη απόκριση και το χρόνο επαναφοράς τους, όταν εκτίθενται είτε σε ppm είτε σε ppb συγκέντρωση αερίου, για ένα ευρύ φάσμα αναγωγικών και οξειδωτικών αερίων. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτών των υλικών είναι η χαμηλού κόστους και εύκολη κατασκευή τους καθώς και το μικρό τους μέγεθος που επιτρέπει την συναρμολόγησή τους σε φορητή συσκευή [16,17].

Ανάλογα με το πάχος του αισθητήρα που χρειάζεται να παραχθεί χρησιμοποιούνται διαφορετικές μέθοδοι εναπόθεσης, οι οποίες είναι ευέλικτες για την παραγωγή είτε

χοντρών είτε λεπτών αισθητήριων υμενίων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η χημική εναπόθεση ατμού (CVD). Ωστόσο, η υψηλή ισχύς που απαιτείται για τη λειτουργία των αισθητήρων αυτών, είναι ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα για τα συστήματα αυτά [18]. Οι λόγοι για τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών για τη λειτουργία του αισθητήρα είναι ότι οι αντιδράσεις με τις μορφές οξυγόνου είναι πιο κατάλληλες σε υψηλές θερμοκρασίες, η κινητική αντίδρασης είναι ταχύτερη και η διασταυρούμενη ευαισθησία (cross-sensitivity) με τα μόρια νερού ελαχιστοποιείται, δηλαδή η μη επιθυμητή ανίχνευση μορίων νερού από τον αισθητήρα, πέραν από το αέριο στόχο, μειώνεται [19]. Η ισχύς όμως που απαιτείται για να παραχθεί η απαιτούμενη θέρμανση του υποστρώματος και να ελεγχθεί η απαγωγή της θερμότητας στο περιβάλλον είναι γενικά υψηλή, φθάνοντας σε τιμή περίπου 5 W [20-21]. Ως εκ τούτου, η νέα γενιά αισθητήρων αερίου έχει κατασκευαστεί με τέτοιες προδιαγραφές ώστε να περιορίζονται οι θερμικές επιπτώσεις σε αυτές τις συσκευές.

Επιπρόσθετα αναφέρεται ότι η αντίδραση μεταξύ των μορίων οξυγόνου και της επιφάνειας του αισθητήρα δεν είναι πλήρως κατανοητή στην επιστημονική κοινότητα [22-23]. Τέλος η σταθερότητα ενός αισθητήρα μπορεί εύκολα να επηρεαστεί από τις συνεχόμενες αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην διακύμανση της απόκρισης του αισθητήρα και να προκαλέσει αλλαγές στην ευαισθησία και την επιλεκτικότητα του με την πάροδο των χρόνων [24].

Ως εκ τούτου, και παρόλες τις προσπάθειες των μελετητών για την κατασκευή του ιδανικού αισθητήρα, αυτό δεν έχει επιτευχθεί. Ένας ιδανικός αισθητήρας αερίου θα έπρεπε να ανταποκρινόταν σε πραγματικό χρόνο και να προειδοποιούσε όταν το αέριο υπήρχε στο περιβάλλον σε ελάχιστη ποσότητα [25]. Η ανταπόκριση του θα πρέπει να είναι επιλεκτική και γρήγορη στο αέριο. Ιδανικά θα πρέπει να είναι σταθερός στην αλλαγή του περιβάλλοντος, ανθεκτικός στην υγρασία και την καταστροφή από το αέριο. [26]

## 2.5 Προβλήματα στους αισθητήρες αερίων διοξειδίου του κασσίτερου

Στην αγορά κυκλοφορούν εδώ και αρκετές δεκαετίες, ηλεκτρονικές συσκευές ανίχνευσης αερίων που βασίζονται στο οξείδιο του κασσίτερου. Οι συσκευές αυτές δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ ευρέως σε φορητά και κτηριακά συστήματα συναγερμού, κυρίως λόγω του ότι απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες ισχύος για τη λειτουργία τους [27]. Θα ήταν σημαντικό να αναφέρουμε και το ότι η ευαισθησία και η επιλεκτικότητά τους είναι περιορισμένη [30], καθώς και η επαναληψιμότητά τους [28], δηλαδή η ικανότητά τους να επιστρέψουν στην αρχική κατάσταση μετά την έκθεση στο αέριο-στόχο [29]. Το τελευταίο σχετίζεται επίσης με την περιορισμένη διάρκεια ζωής που παρουσιάζουν. Σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει από τη δεκαετία του 1990 για την αντιμετώπιση της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας κατασκευάζοντας μικρού μεγέθους συσκευές. Ωστόσο, η ελάχιστη ισχύς λειτουργίας τους σήμερα είναι της τάξης των 10-20 mW και είναι αισθητά ψηλότερη από τον στόχο που έχει οριστεί και είναι 1 mW. Αυτή η κατανάλωση υψηλής ισχύος εμποδίζει τη χρήση αισθητήρων αερίου σε κτηριακά συστήματα συναγερμού. Έγινε μια προσπάθεια αντιμετώπισής του προβλήματος της επιλεκτικότητας και της ευαισθησίας με τη χρήση συστοιχιών αισθητήρων στους οποίους το καταλυτικό υλικό κάθε συσκευής «ενεργοποιήθηκε» με την εναπόθεση ενός διαφορετικού καταλύτη (ευγενές μέταλλο όπως Au,Pt,Pd κ.λπ.). Η χρήση συστοιχιών όμως, αυξάνει και πάλι την κατανάλωση ενέργειας και η επεξεργασία των δεδομένων είναι δύσκολη, καθιστώντας αδύνατες τις φορητές εφαρμογές. Τέλος δυσκολότερο είναι το πρόβλημα αντιμετώπισης της επαναληψιμότητας του αισθητήρα, η οποία σχετίζεται με την επαναληψιμότητα του εφαρμοζόμενου καταλυτικού υλικού και η οποία είναι πολύ χαμηλή. Για το λόγο αυτό κάθε συσκευή ανίχνευσης αερίου πρέπει να μετρείται και να χαρακτηρίζεται ξεχωριστά μετά την κατασκευή, αυξάνοντας υπερβολικά το τελικό κόστος των αισθητήρων.

## 2.6 Ενδογενείς και εξωγενείς ημιαγωγοί

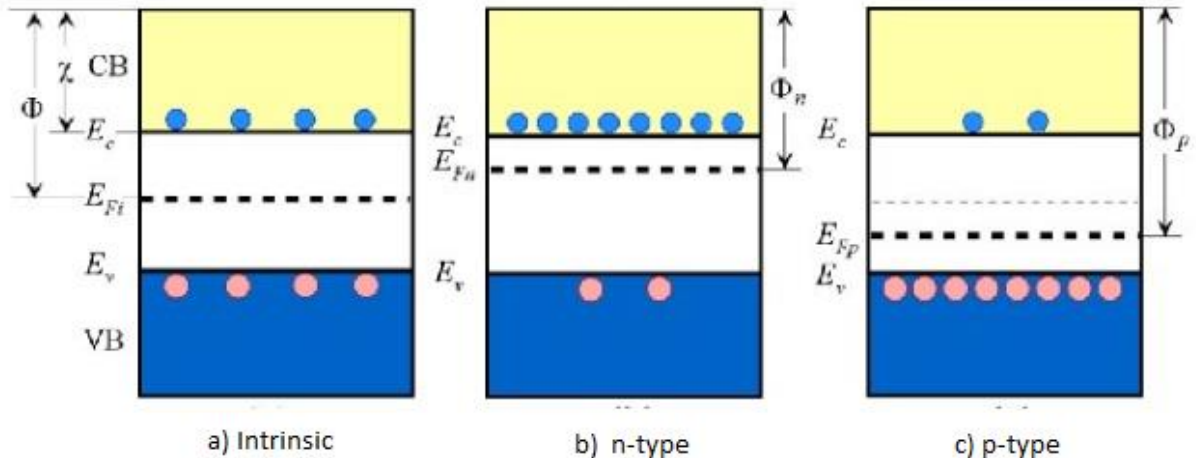
Ο ημιαγωγός θεωρείται ένα στοιχείο με ηλεκτρικές ιδιότητες ανάμεσα σε αυτές του αγωγού και του μονωτή. Οι ημιαγωγοί έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους και ανήκουν στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα. Τα ηλεκτρόνια κινούνται μόνο σε συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες και ανάμεσα στις ενεργειακές στάθμες υπάρχουν οι απαγορευμένες ζώνες. Όταν ένα ηλεκτρόνιο προωθείται από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας, πίσω του δημιουργείται μια οπή, (κενή θέση, vacancy).

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε εξωγενείς και ενδογενείς. Ενδογενής ονομάζεται ο ημιαγωγός όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων ισούται με τον αριθμό των οπών. Ενώ εξωγενείς είναι τα υλικά στα οποία έχουν προστεθεί προσμίξεις (dopant) στις δομές τους [30]. Το διοξείδιο του κασσιτέρου  $SnO_2$  είναι ημιαγωγός με αγωγιμότητα, λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου και των ενδοπλεγματικών ατόμων (interstitial) κασσιτέρου. Όταν βρίσκεται στην στοιχειομετρική του μορφή λειτουργεί σαν μονωτής [31].

Σημαντικό να αναφέρουμε ότι ο τύπος αγωγιμότητας του καθορίζει και την κατηγορία του, δηλαδή αν είναι τύπου n (όπως  $SnO_2$  και  $WO_3$ ) ή τύπου p (όπως  $NiO$ ,  $Mn_3O_4$ ). Όταν στην δομή κυριαρχούν τα ηλεκτρόνια τα οποία συμβάλλουν στην αγωγιμότητα είναι τύπου n, ενώ αν κυριαρχούν οι οπές (κενές θέσεις), είναι τύπου p αντίστοιχα. Τα ενδογενή ελαττώματα του διοξειδίου του κασσιτέρου είναι συνήθως οι κενές θέσεις οξυγόνου και τα ενδοπλεγματικά άτομα Sn, έτσι έχουμε αγωγιμότητα τύπου n [30]. Εξωγενείς ημιαγωγοί μπορούν επίσης να είναι τύπου n, κάτι το οποίον εξαρτάται πάντα από την πρόσμιξη που εισάγεται. Το πιο σύνηθες παράδειγμα είναι το πυρίτιο (Si) το οποίο ντοπάρεται με φωσφόρο (P). Το πυρίτιο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και ντοπάρεται με φωσφόρο ο οποίος είναι τύπου n, με 5 ηλεκτρόνια σθένους και έτσι προσδίδεται αρνητικό φορτίο στη δομή [32]. Στην περίπτωση που ντοπάρουμε το Si με τύπου p πρόσμιξη, όπως το αλουμίνιο που έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, παράγεται κενό ηλεκτρονίων [32]. Η ενσωμάτωση και άλλων προσμίξεων στην δομή θα προκαλέσει αλλαγές στο ενεργειακό διάκενο (bandgap) και αλλαγές στο επίπεδο Fermi (που ορίζεται ως το

ενεργειακό εύρος στο οποίο δεν υπάρχουν ηλεκτρονικές καταστάσεις) και μετατόπιση του, λόγω της κατάληψης ηλεκτρονίων σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Όσο πιο κοντά είναι το επίπεδο Fermi στην ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας, τόσο πιο εύκολο θα είναι για τα ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση όπου ο P ντοπάρεται με Si, το περίσσιο ηλεκτρόνιο που προέρχεται από το P θα είναι ασταθές και θα δημιουργήσει ένα επίπεδο δότη κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, το οποίο προωθεί τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας ευκολότερα. Με απλά λόγια το επίπεδο Fermi θα μετατοπιστεί προς τα πάνω (Εικόνα 2a, 2b). Αντίθετα αποτελέσματα θα προκύψουν σε μια κατάσταση επιπέδου αποδοχής ηλεκτρονίων, δηλαδή καταστάσεις όπου βρίσκονται κοντά στη ζώνη σθένους. Αυτές οι περιοχές υποστηρίζουν την αγωγιμότητα τύπου p, γιατί λαμβάνουν περισσότερα ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των κενών θέσεων. Σε αυτή την περίπτωση, η θέση του επιπέδου Fermi πηγαίνει προς τα κάτω (Εικόνα 2a, 2c).

## Semiconductor energy band diagrams



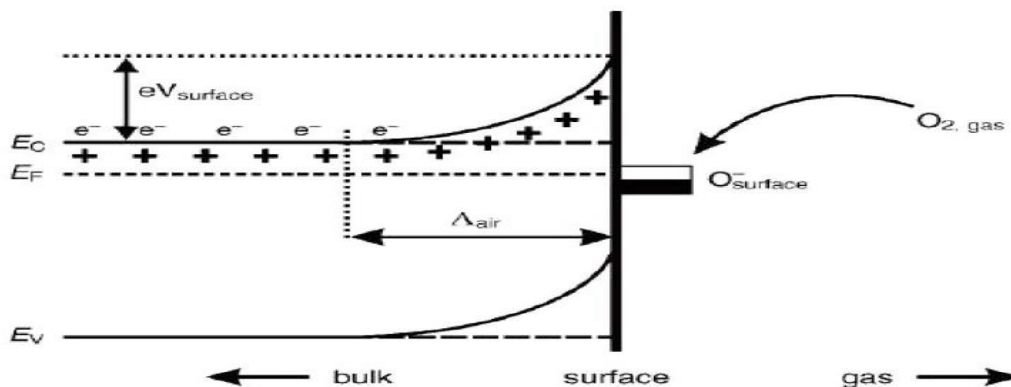
Εικόνα 2. Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών ημιαγωγών, διαγράμματα ενεργειακής ζώνης για ενδογενή ημιαγωγούς τύπου n και p [33].

### 2.7 Μηχανισμός ανίχνευσης αισθητήρων ημιαγωγών οξειδίου του μετάλλου

Ο μηχανισμός ανίχνευσης αερίων με αισθητήρες MOS βασίζεται κυρίως στην μεταβολή της αγωγιμότητας της συσκευής στην παρουσία οξειδωτικών αλάτων και



αναγωγικών αερίων και κατ' επέκτασης στην αλλαγή της αντίστασης του ημιαγωγού κατά την μεταφορά του από τον ξηρό αέρα σε άλλο περιβάλλον [34]. Όταν δηλαδή, η επιφάνεια ανίχνευσης του ημιαγωγού εκτεθεί άμεσα στα αέρια στόχους που θα ανιχνευτούν, δημιουργείται μια μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του υλικού ανίχνευσης σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την μεταβολή της αγωγιμότητας της συσκευής. Η αλλαγή αυτή της αγωγιμότητας μεταφράζεται σε ηλεκτρικό σήμα ανίχνευσης. Η βασική λειτουργία του MOS είναι η παγίδευση των ηλεκτρονίων στα προσροφημένα μόρια. Η επιφάνεια και οι «παγίδες» λειτουργούν ως δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων και καθεμία από αυτές έχει καθορισμένη πυκνότητα καταστάσεων και συγκεκριμένες παραμέτρους απορρόφησης και εκπομπής. Το αρνητικό φορτίο που έχει προσροφηθεί στα παγιδευμένα μόρια του οξυγόνου προκαλεί ανοδική κύρτωση της ζώνης αγωγιμότητας (CB), και ως εκ τούτου μείωση της αγωγιμότητάς του αισθητήρα MOS. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, όταν τα μόρια οξυγόνου προσροφούνται στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου, παγιδεύουν τα αποσπώμενα ηλεκτρόνια από το CB του ημιαγωγού, στην επιφάνεια με τη μορφή ιόντων. Αυτό οδηγεί στην κύρτωση της ζώνης και στη φόρτιση της γύρω περιοχής. Η περιοχή χωρίς ηλεκτρόνια ονομάζεται επιφάνεια χώρου φόρτισης και το πάχος της είναι ανάλογο με το μήκος της ζώνης κύρτωσης. Η αντίδραση του οξυγόνου με τα αναγωγικά αέρια αντιστρέφει την κύρτωση της ζώνης, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα. Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός τυπικού αισθητήρα αερίου είναι μεταξύ 300-450 °C και σε αυτές τις θερμοκρασίες τα ιόντα οξυγόνου ( $O^-$ ) κυριαρχούν.

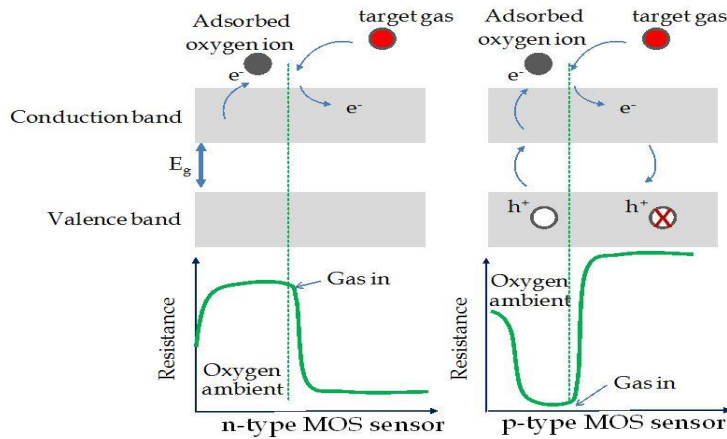


Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση της κύρτωσης του CB μετά τη χημική προσρόφηση των ιόντων οξυγόνου.  $E_C$ ,  $E_V$  και  $E_F$  υποδεικνύουν την ενέργεια του επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας (CB), της ζώνης σθένους (VB) και Fermi αντίστοιχα. Το  $\Delta_{air}$  υποδεικνύει το πάχος της επιφάνειας του χώρου φόρτισης, ενώ το  $eV_{surface}$  είναι η λειτουργική εργασία για την εξαγωγή ηλεκτρονίων. [35]

Σε χαμηλές θερμοκρασίες το οξυγόνο προσροφάται είτε ως ατομικό είτε ως μοριακό οξυγόνο στην επιφάνεια του υλικού. Λόγω της υψηλής τους ηλεκτραρνητικότητας τα  $O$  και το  $O_2$  μπορούν να ενεργήσουν και ως αποδέχτες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να παγιδεύουν και να αποσπών ηλεκτρόνια από το υλικό (bulk). Μετά την λήψη των ηλεκτρονίων αυτά ιονίζονται σε  $O^-$  και  $O_2^-$  [36,37]. Η μορφή αυτών των ειδών οξυγόνου τα οποία προσροφούνται στην επιφάνεια του MOS εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία λειτουργίας και από το ποσοστό της υγρασίας που υπάρχει. Η προσρόφηση των ειδών στην επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πρόσθετων καταστάσεων στο διάκενο και με τη σειρά τους τα παγιδευμένα στην επιφάνεια ηλεκτρόνια δημιουργούν Ζώνη Εξάντλησης Ηλεκτρονίων (Electron Depletion Layer), EDL [34, 38].

Ανάλογα με τον τύπο αγωγιμότητας (τύπου n ή τύπου p) καθώς και το είδος του ανιχνευόμενου μορίου (οξειδωτικό ή αναγωγικό) η αντίσταση του ημιαγωγού αυξάνεται ή μειώνεται. Στην Εικόνα 4, παρουσιάζεται η μεταβολή της αντίστασης σε ημιαγωγούς τύπου n και τύπου p, όταν εκτίθενται σε αναγωγικό αέριο-στόχο. Σε αισθητήρες MOS τύπου n, τα ηλεκτρόνια αποσπώνται από την ζώνη αγωγιμότητας της επιφάνειας, λόγω της δράσης του προσροφημένου μορίου οξυγόνου και κατά συνεπεία τον σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων ιόντων οξυγόνου. Ειδικά σε θερμοκρασία δωματίου παράγονται  $O_2^-$  και σχηματίζεται ζώνη μείωσης ηλεκτρονίων και δυνητικό φράγμα. Ως εκ τούτου, η αγωγιμότητα μειώνεται και αυξάνεται η αντίσταση του αισθητήρα, λόγω απώλειας ηλεκτρονίων. Όταν ο αισθητήρας εκτίθεται σε αναγωγικό αέριο-στόχο ( $NH_3, H_2$  κ.λπ) τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από τη χημική αντίδραση στην επιφάνεια του οξειδίου, επιστρέφουν στη ζώνη αγωγιμότητας, προκαλώντας μείωση της αντίστασης του αισθητήρα. Στα MOS τύπου p, από την άλλη, οι αλλαγές οφείλονται στην συγκέντρωση των φορέων τύπου p, τις κενές θέσεις. Όταν το μείγμα αέρα και αναλυόμενης ουσίας αλληλοεπιδρά με την επιφάνεια του οξειδίου, παράγονται ιόντα οξυγόνου  $O_2^-$  και επιπλέον αποσπώνται ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο αριθμός των φορέων τύπου p να αυξάνεται στην επιφάνεια, μειώνοντας την αντίσταση των αισθητήρων (αντίθετα από τον τύπο n). Όταν ο αισθητήρας MOS τύπου p εκτίθεται στο περιβάλλον σε

αναγωγικό αέριο-στόχο τα ηλεκτρόνια εγχέονται στη ζώνη αδράνειας και ανασυνδέονται με τις κενές θέσεις, μειώνοντας τον αριθμό των κενών θέσεων, αυξάνοντας έτσι την αντίσταση του αισθητήρα [39].



Εικόνα 4. Στην περίπτωση αισθητήρων MOS τύπου n και p, η αντίσταση του αισθητήρα αλλάζει όταν εκτίθεται σε αναγωγικό αέριο-στόχο [40]

## 2.8 Επιδράσεις θερμοκρασίας στην απόκριση των MOS

Οι αισθητήρες MOS έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η προσρόφηση και η αποβολή των μορίων του εισαγόμενου αερίου ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Ανάλογα με τη θερμοκρασία, τα μόρια του αερίου μπορούν να αντιδράσουν με το προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του ημιαγωγού [41]. Ειδικά σε θερμοκρασίες κάτω των 150 °C, παρατηρείται χημική προσρόφηση του μορίου στην επιφάνεια του αισθητήρα, ενώ πάνω από αυτή την θερμοκρασία επικρατεί το ατομικό οξυγόνο. Ως αποτέλεσμα, το αέριο αλληλοεπιδρά με διαφορετικές «μορφές οξυγόνου», όπως  $O_2$ ,  $O^-$  και  $O_2^-$ , σε διαφορετικές θερμοκρασίες και κατ' επέκταση ο αισθητήρας αποκρίνεται διαφορετικά στο ίδιο αέριο σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας [42]. Επιπλέον, η λειτουργία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 200 °C, μπορεί να επιτρέψει την προσρόφηση μορίων  $H_2O$  από την υγρασία στην επιφάνεια του αισθητήρα και έτσι, για κάθε μόριο νερού που προσροφάται, δημιουργούνται δύο ιόντα υδροξυλίου [43]. Στη συνέχεια, το πρωτόνιο αντιδρά με το προσροφημένο μόριο  $O_2^-$  και σχηματίζεται μια δεύτερη ομάδα υδροξυλίου. Η προσρόφηση μορίων νερού συνδέεται επίσης με χαμηλότερες αποκρίσεις, λόγω του ότι οι ομάδες υδροξυλίου καταλαμβάνουν επιφανειακές θέσεις

μειώνοντας έτσι τις διαθέσιμες θέσεις για την χημική προσρόφηση οξυγόνου και, ως εκ τούτου, μειώνεται η αρχική αντίσταση του ημιαγωγού [44]. Για να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αισθητήρα αερίου, διεξάγονται δοκιμές ανίχνευσης αερίου και επιλέγεται η βέλτιστη θερμοκρασία ως αυτή με την υψηλότερη απόκριση σε μια συγκεκριμένη ποσότητα αερίου.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας [41,45], προσροφάται λιγότερο οξυγόνο και μόρια αερίου στην επιφάνεια του αισθητήρα και αυτό οδηγεί σε σημαντική αλλαγή της αντίστασης του κατά τη διάρκεια των αλληλεπιδράσεων. Αποδεικνύεται έτσι, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ευαισθησία τους στην ανίχνευση αερίων στόχων μειώνεται [46].

## **2.9 Επιδράσεις νόθευσης των MOS στην απόκριση τους**

Σημαντικό πλεονέκτημα των MOS αποτελεί η ευαισθησία και η επιλεκτικότητα τους. Στόχος των επιστημόνων είναι η περεταίρω βελτίωση των χαρακτηριστικών αυτών με πορώδη υλικά ή ακόμη με κάποιους καταλυτικούς ενεργούς παράγοντες [47,48]. Το ντοπάρισμα του υλικού MOS με καταλυτικό παράγοντα επιτυγχάνει την προώθηση των φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός αερίου και της επιφάνειας [49]. Συνήθως χρησιμοποιούνται για ντοπάρισμα ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια, όπως Pt, Pd και Au. Λόγω της χημικής και ηλεκτρονικής ευαισθητοποίησης, η απόκριση του αερίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ενσωμάτωση του. Η αύξηση της ευαισθησίας προκαλείται από την επιτάχυνση των επιφανειακών αντιδράσεων, οι οποίες αλλάζουν την πυκνότητα των μορφών οξυγόνου στον αισθητήρα και οδηγούν σε αλλαγή της αρχικής αγωγιμότητας. Η ηλεκτρονική ευαισθησία επηρεάζει τη θέση του επιφανειακού ενεργειακού επιπέδου, λόγω της αλλαγής στην οξειδωτική κατάσταση του ευγενούς μετάλλου κατά την οξείδωσή του. Η οξείδωση αλλάζει τη λειτουργία ολόκληρου του υλικού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός αναγωγικού στρώματος ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια, το οποίο αυξάνει την αντίσταση του αρχικού υλικού. Το οξυγόνο των προσμίξεων μειώνεται με την έκθεση του στο εισαγόμενο αέριο και έτσι προκαλείται μείωση στο έργο του υλικού, με αποτέλεσμα την μείωση της αντίστασης [46,50]. Επιπρόσθετα, η προσθήκη ευγενών μεταλλικών

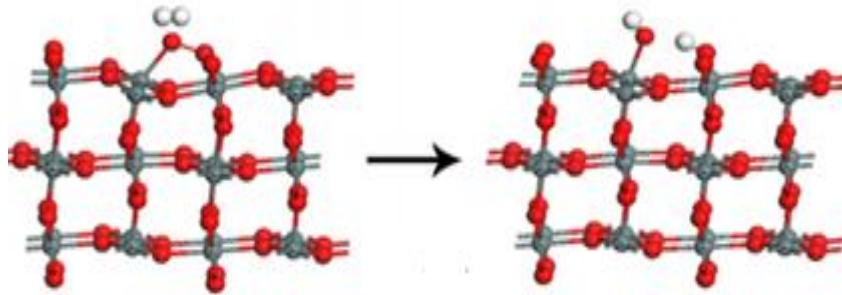
προσμίξεων στη δομή οδηγεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από ότι το αρχικό υλικό [51,52,53].

## 2.10 Παραδείγματα αισθητήρων $SnO_2$ με και χωρίς ντοπάρισμα

### 2.10.1 Ανίχνευση Υδρογόνου με αισθητήρα $SnO_2(110)$

Το  $H_2$  είναι μια ανανεώσιμη, βιώσιμη, αποδοτική πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται ευρέως σε συσκευές παραγωγής ενέργειας. Κατά την κατανάλωση  $H_2$  για την παραγωγή ενέργειας, παράγεται μόνο  $H_2O$  καθιστώντας το έτσι φιλικό προς το περιβάλλον. Η υψηλή του όμως ευφλεκτότητα σε συνδυασμό με την ευκολία διαρροής του από τους χώρους φύλαξης του, το καθιστά επικίνδυνο. Ως αισθητήρας για την ανίχνευση του υδρογόνου ( $H_2$ ) χρησιμοποιείται το  $SnO_2$  [54]. Παρατηρήθηκε ότι στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι μεγάλη [55], η αντίσταση του διοξειδίου του κασσιτέρου μειώνεται, όταν εκτίθεται στο  $H_2$ , λόγω της προσρόφησης και του ιονισμού του Οξυγόνου στην επιφάνεια (Εικόνα 5) και κατ' επέκταση τον σχηματισμό νερού ( $H_2O$ ). Αντίθετα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις  $O_2$ , το  $SnO_2$  δείχνει μεγάλη ευαισθησία στην ανίχνευση  $H_2$ , χωρίς να παρατηρείται σχηματισμός νερού [56,57]. Με την χρήση της θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας DFT, έχουν μελετηθεί οι γεωμετρικές δομές και οι χημικές ιδιότητες του διοξειδίου του κασσιτέρου σε σχέση με την απόδοση της ανίχνευσης του υδρογόνου στις επιφάνειες  $SnO_2$ . Μελετήθηκαν οι επιδράσεις διαφορετικών συγκεντρώσεων οξυγόνου και η προ-προσρόφησης μορίων και ιόντων οξυγόνου στην επιφάνεια  $SnO_2$ , ως προς την ανίχνευση  $H_2$ . Διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του  $O_2$  στο περιβάλλον επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον μηχανισμό ανίχνευσης  $H_2$  σε επιφάνεια  $SnO_2$  [59], όπου σε υψηλές συγκεντρώσεις το μοριακό οξυγόνο και το ατομικό οξυγόνο μπορούν να προσροφηθούν σε κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του  $SnO_2$ . Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης του μορίου του  $H_2$  με το οξυγόνο, όπου το  $H_2$  διασπάται, με το ένα άτομο H να σχηματίζει υδροξύλιο το οποίο προσροφάται στη θέση του Sn και το άλλο άτομο H να προσροφάται στο άτομο του οξυγόνου του προ-προσροφημένου  $O_2^-$  με αποτέλεσμα την δημιουργία μορίων νερού. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, ο δομικός ανασχηματισμός (structural

reconstructions) προκαλείται από την αλληλεπίδραση του υδρογόνου και της αναγωγικής επιφάνειας του  $SnO_2$ , με την μεταφορά ηλεκτρονίων από το υδρογόνο στην επιφάνεια, χωρίς τον σχηματισμό νερού.

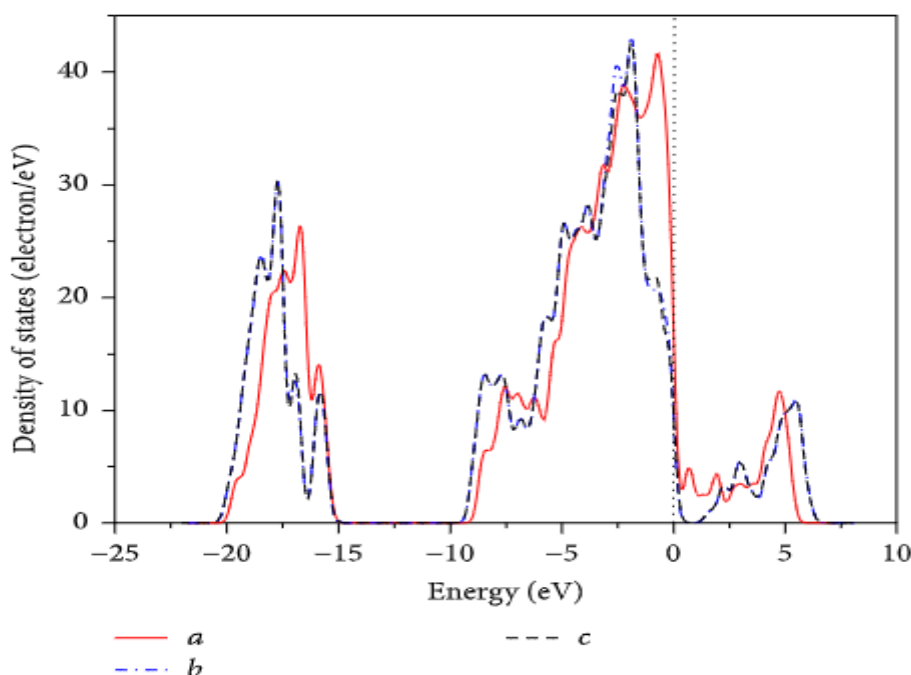


Εικόνα 5. Μηχανισμός αλληλεπίδρασης  $H_2$  με τα προσροφημένα είδη οξυγόνου στην επιφάνεια του  $SnO_2$  (1 1 0). Με λευκό χρωματισμό παρουσιάζεται το  $H_2$ , με κόκκινο το  $O_2$  και γκρι ο Sn.

### 2.10.2 Ενίσχυση αισθητήρα $SnO_2$ με πρόσμιξη με χαλκό(Cu) για την ανίχνευση Υδρογόνου

Για την βελτίωση της ευαισθησίας του  $SnO_2$  στην ανίχνευση υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκε ως πρόσμιξη ο χαλκός. Μελετήθηκε ο μηχανισμός προσρόφησης του υδρογόνου στην ενισχυμένη με χαλκό (Cu) επιφάνεια του  $SnO_2(110)$  [Cu-doped], χρησιμοποιώντας τη θεωρία της συναρτησοειδούς πυκνότητας και υπολογίστηκε η ενέργεια προσρόφησης και αναλύθηκε η ηλεκτρονική δομή του  $SnO_2$ , με ανάλυση φορτίου με τη μέθοδο Mulliken [58]. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι το οξυγόνο γέφυρας είναι η ιδανικότερη θέση προσρόφησης για το υδρογόνο, τόσο σε ανόθευτες όσο και επιφάνειες με πρόσμιξη Cu [59]. Ο χαλκός δίνει μια πρόσθετη θέση προσρόφησης στο πλέγμα και μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της ανίχνευσης του αερίου. Με την εισαγωγή των ηλεκτρονίων της d στιβάδας του χαλκού στο ενεργειακό διάκενο του  $SnO_2$ , η ζώνη αγωγιμότητας μετακινείται σε χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες και το ενεργειακό διάκενο στην επιφάνεια μικραίνει (Εικόνα 6). Έτσι το ντοπάρισμα με χαλκό επιταχύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα ένας αυξημένος αριθμός ηλεκτρονίων να μεταφέρεται από το υδρογόνο  $H_2$  στο  $SnO_2$ . Αυτά τα ηλεκτρόνια εισχωρούν στην επιφάνεια και μετά μεταφέρονται πίσω στη ζώνη αγωγιμότητας,

οδηγώντας στη μείωση της αντίστασης και την ενίσχυση της ευαισθησίας ως προς το  $H_2$ . Συνοπτικά, η ευαισθησία του αισθητήρα  $SnO_2$  ως προς το  $H_2$  έχει ενισχυθεί σημαντικά με το ντόπινγκ του χαλκού στο πλέγμα της δομής του  $SnO_2$  [59].



Εικόνα 6. Πυκνότητα καταστάσεων (TDOS) στην επιφάνεια του  $SnO_2$  : α) ανόθευτη επιφάνεια β) ανόθευτη επιφάνεια με προσρόφηση  $H_2$  σε  $O_{2c}$  γ) ντοπαρισμένη με χαλκό (cu) επιφάνεια με προσρόφηση  $H_2$  σε  $O_{2c}$  [59].

### 2.10.3 Ανίχνευση Μονοξειδίου του άνθρακα CO με αισθητήρα $SnO_2$

Το μονοξείδιο, είναι ένα επικίνδυνο περιβαλλοντικό τοξικό αέριο, το οποίο σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας καθώς και καταστροφή του περιβάλλοντος [60]. Το μεγαλύτερο ποσοστό αερίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων λόγω της ατελούς καύσης, καθώς και από την απεριόριστη καύση διαφόρων υλικών με ενώσεις του άνθρακα. Η ανίχνευση της περιεκτικότητας του CO στην ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντική, ώστε να είναι δυνατός ο συνεχής έλεγχος της ποιότητας του αέρα [61].

Η προσρόφηση του CO στο  $SnO_2$  έχει αποδοθεί στον μηχανισμό προσρόφησης ΜνΚ (Marw-van-Krevelen) [62], όπου το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το οξυγόνο του  $SnO_2$ . Αρχικά σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα-  $CO_2$  και ακολούθως δεσμεύεται  $O_2$  από το περιβάλλον στην κενή θέση. Η προσρόφηση του CO μελετήθηκε σε

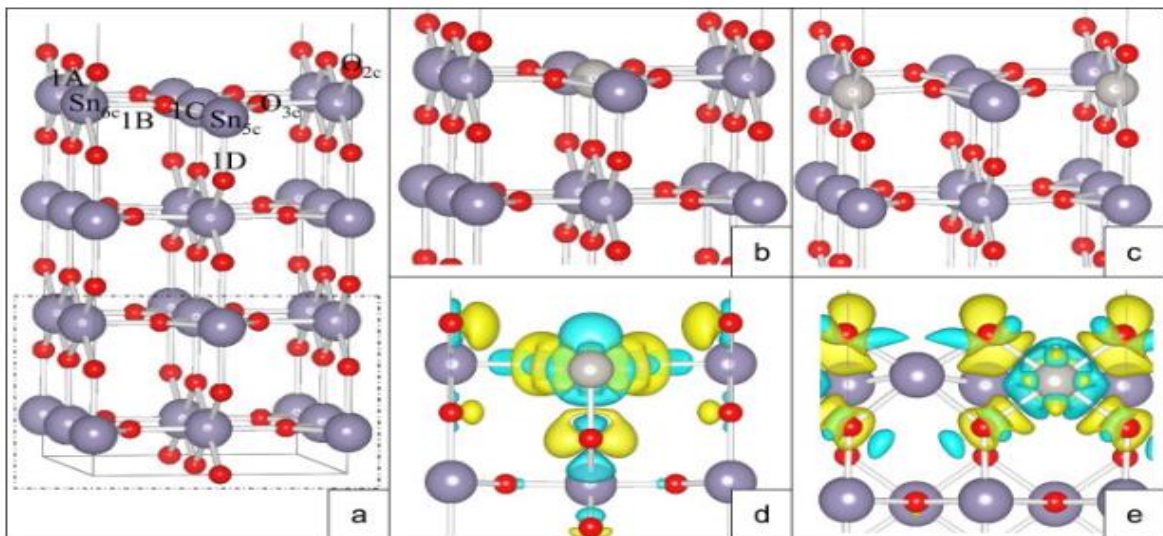
διάφορους επιφανειακούς προσανατολισμούς του  $SnO_2$ , δηλαδή (101), (110), (100), (001), με την χρήση της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT). Συγκρίθηκε η αποτελεσματικότητα του κάθε επιφανειακού προσανατολισμού ως προς τον επηρεασμό της ευαισθησίας, του χρόνου απόκρισης κ.λπ. των αισθητήρων. Αποδείχθηκε ότι για τις επιφανειακές διατάξεις (110) και (100), η προσρόφηση του CO ακολουθεί τον μηχανισμό MnK και σχηματίζεται  $CO_2$ , ενώ στις επιφάνειες (101), (001) το άτομο του άνθρακα του μορίου CO παραμένει καθ' όλη την διάρκεια συνδεδεμένο με το άτομο του οξυγόνου και δεν είναι σύμφωνο με τον μηχανισμό MnK [62]. Επιπλέον παρατηρήθηκε, ότι στην επιφάνεια με προσανατολισμούς (110) και (100), η αγωγιμότητα της επιφάνειας αυξάνεται αφού το ενεργειακό διάκενο μειώνεται, λόγω της μεταφοράς φορτίου μεταξύ της επιφάνειας και του CO, το οποίο μετρήθηκε να είναι 1.7 eV και 1.6 eV αντίστοιχα. Στην επιφάνεια (101) και (001) η αγωγιμότητα αυξάνεται και πάλι και το ενεργειακό διάκενο μειώνεται λόγω της μεταφοράς φορτίου από το μόριο CO και είναι 1.9eV και 2eV αντίστοιχα [61]. Συμπεραίνεται ότι η μεταφορά του φορτίου στις επιφάνειες (101) και (001) είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τις επιφάνειες (110), (100), άρα τα μόρια CO αντιδρούν καλύτερα με την επιφάνεια του αισθητήρα  $SnO_2$  στις διατάξεις (001) και (101) και φαίνεται να παρέχουν μεγαλύτερη ευαισθησία [61].

#### 2.10.4 Ενίσχυση αισθητήρα $SnO_2$ με Λευκόχρυσο (Pt), με Ίνδιον (In), με Μόλυβδο (Pd), για την ανίχνευση Μονοξειδίου του άνθρακα

Εκτός από την νόθευση με χαλκό του  $SnO_2$  για την ανίχνευση υδρογόνου, έχει μελετηθεί επιπλέον και ο μηχανισμός προσρόφησης και ενεργοποίησης του μονοξειδίου του άνθρακα στο  $SnO_2(110)$ , σε σύγκριση με τον μηχανισμό κατόπιν ενίσχυσης του  $SnO_2(110)$  με καταλύτη λευκόχρυσο (Pt) [63]. Χρησιμοποιήθηκε η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) και μελετήθηκαν οι αλλαγές της δομής και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του  $SnO_2$  από την χρήση Pt στο πλέγμα (Εικόνα 7). Ο Pt προτιμά αντικατάσταση του επιφανειακού ατόμου  $Sn_6c$  (six fold tin) και έτσι εισάγονται νέες ηλεκτρονικές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi, κάτι το οποίο μειώνει την ηλεκτρική αντίσταση. Αποδείχθηκε και πάλι, ότι το ντοπάρισμα με Pt βελτιώνει την κινητικότητα και την δραστηριότητα των ιόντων οξυγόνου,

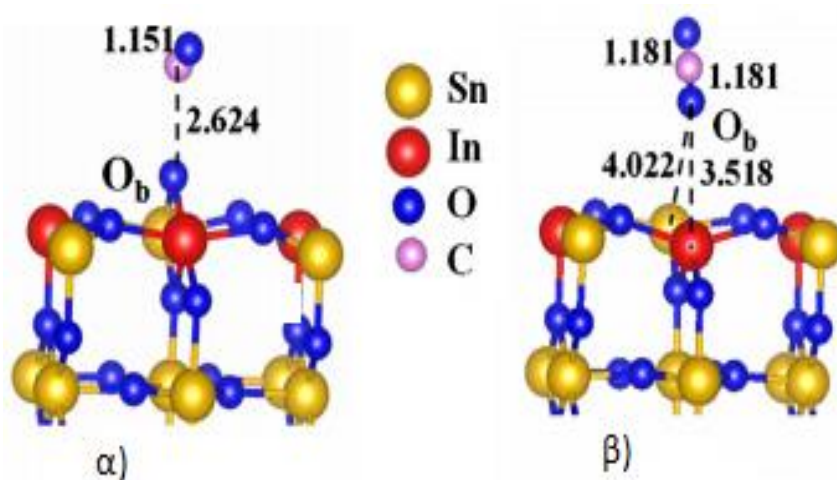


σχηματίζοντας κενές θέσεις οξυγόνου, με αποτέλεσμα την αύξηση της δραστηριότητας του οξυγόνου και κατ' επέκταση την οξειδωση του CO [63]. Η προσρόφηση του CO αυξάνεται και πλέον το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο πλέγματος και δημιουργείται διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2^-$ ), με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξημένη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του  $SnO_2$ -Pt από το CO, σε σύγκριση με την ανόθευτη επιφάνεια και κατά συνέπεια αύξηση της ευαισθησίας του αισθητήρα. Επίσης συμπεραίνεται ότι όταν γίνει οξειδωση του CO από το πλέγμα  $O^-$  στο  $Pt_{6c}/SnO_2$ , δημιουργείται μια ενδοθερμική αντίδραση, όπου σχηματίζεται και πάλι κενή θέση οξυγόνου η οποία συμβάλλει στην περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων στον ντοπαρισμένο αισθητήρα. Τέλος ο σχηματισμός του μορίου του  $CO_2$ , κατόπιν της προσρόφησης  $O_2$  στην κενή θέση οξυγόνου στην αναγωγική επιφάνεια  $Pt_{6c}/SnO_2$  και της αντίδρασης με το CO, αποδείχτηκε ότι οδηγεί στην ανάκτηση του [63].



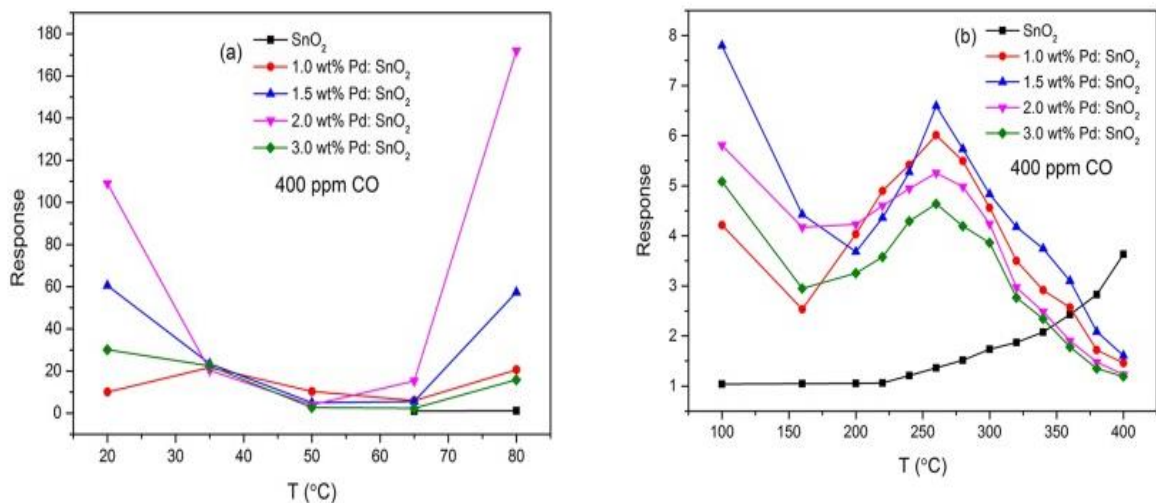
Εικόνα 7. Μοντέλα επιφάνειας  $SnO_2$  (1 1 0) με και χωρίς ντοπάρισμα με Pt: (a)  $SnO_2$  (1 1 0) χωρίς ντοπάρισμα. b)  $Pt_{5c}/SnO_2$ : ένα άτομο Pt αντικαθιστά ένα άτομο επιφάνειας  $Sn_{5c}$ . c)  $Pt_{6c}/SnO_2$ : ένα άτομο Pt αντικαθιστά ένα άτομο επιφάνειας  $Sn_{6c}$ . d) Η διαφορά πυκνότητας φόρτισης (CDD) για  $Pt_{5c}/SnO_2$ . e) Η διαφορά πυκνότητας φόρτισης (CDD) για  $Pt_{6c}/SnO_2$ . Τα άτομα Sn, O, Pt παρουσιάζονται με μωβ, κόκκινο και γκρίζο χρώμα αντίστοιχα και οι γαλάζιες και κίτρινες περιοχές αντιπροσωπεύουν την μείωση και συσσώρευση ενέργειας αντίστοιχα. [63]

Σε μία άλλη μελέτη οι ερευνητές χρησιμοποίησαν το Ίνδιον (In) [64] ως παράγοντα ενίσχυσης του  $\text{SnO}_2(110)$ , ώστε να επιτευχθεί αύξηση της προσρόφησης του CO στην επιφάνεια του  $\text{SnO}_2(110)$ . Με την χρήση και πάλι της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT), μελετήθηκαν οι αλλαγές της δομής του  $\text{SnO}_2(110)$ . Έγινε αντικατάσταση στο μόριο δύο ιόντων  $\text{Sn}^{4+}$  με δύο  $\text{In}^{3+}$  ώστε, να δημιουργηθεί μια κενή θέση οξυγόνου γύρω από τα άτομα του In. Μελετήθηκαν οι ενέργειες σε 4 πιθανές διαφορετικές θέσεις [65]. Από τις μετρήσεις κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ντοπάρισμα με In μπορεί να τροποποιήσει τοπικά την δομή της επιφάνειας και ότι ο πιο εύκολος σχηματισμός κενής θέσης οξυγόνου επιτυγχάνεται στο πάνω στρώμα της επιφάνειας του  $\text{SnO}_2(110)$ , στο σημείο γέφυρας οξυγόνου ( $\text{O}_b$ ) [64]. Παράλληλα η ενέργεια σχηματισμού της κενής θέσης αυξάνεται με την μετακίνηση της από την επιφάνεια στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Παρατηρήθηκε ότι η χημική προσρόφηση του οξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται στην θέση γέφυρας οξυγόνου της ντοπαρισμένης επιφάνειας του  $\text{SnO}_2(110)$  και οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μόνο φυσική προσρόφηση παρατηρείται στην μη επεξεργασμένη επιφάνεια του  $\text{SnO}_2$  (Εικόνα 8). Επιπλέον παρατηρήθηκε, ότι για την ενεργοποίηση της οξείδωσης του CO τον σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η κενή θέση του οξυγόνου παρά το In. Καταληκτικά ο ρόλος του ντοπαρίσματος με In είναι η παραγωγή κενών θέσεων οξυγόνου, οι οποίες μπορούν να ενεργοποιήσουν την οξείδωση του CO και κατ' επέκταση την ευαισθησία του ανιχνευτή ως προς το CO [64].



Εικόνα 8. α) Δομή της φυσικής προσρόφησης CO στην επιφάνεια  $\text{SnO}_2(110)$  με πρόσμιξη In, στις θέσεις μακράς γέφυρας L- $\text{O}_b$  και β) Δομή προσρόφησης του  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια  $\text{SnO}_2(110)$  με πρόσμιξη In, στις θέσεις  $\text{O}_b$ .

Μελετήθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα των αισθητήρων μονοξειδίου του άνθρακα σε επιφάνεια  $\text{SnO}_2$  ντοπαρισμένη με μόλυβδο - Pd, με τη θεωρία της συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT) [66]. Στόχος ήταν ο προσδιορισμός της ιδανικότερης θερμοκρασίας για την βελτιστοποίηση της απόκρισης του ντοπαρισμένου με μόλυβδο αισθητήρα  $\text{SnO}_2$ , σε συνδυασμό με διαφορετικές περιεκτικότητες προσμίξεων Pd. Το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο ο ανιχνευτής εκτέθηκε κυμαινόταν από την θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 400 °C. Λόγω της φυσικής απορρόφησης του αερίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες η απόκριση του ανιχνευτή μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε ψηλότερες θερμοκρασίες η απόκριση του ντοπαρισμένου ανιχνευτή αυξανόταν μέχρι τους 260 °C και εν συνεχεία μειωνόταν. Διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη απόκριση/ευαισθησία του ντοπαρισμένου ανιχνευτή ( $\text{Pd-SnO}_2$ ) ως προς το CO, για συγκέντρωση CO στην ατμόσφαιρα τα 400 ppm, παρουσιάστηκε στην περίπτωση που το διοξείδιο του κασσιτέρου ενισχυόταν με Pd σε περιεκτικότητα 1,5wt.% και εκτιόταν στους 260°C (Εικόνα 9) [66].



Εικόνα 9. Η απόκριση του ημιαγωγού  $\text{SnO}_2$  (110) σε συγκέντρωση 400 ppm CO, ως προς την θερμοκρασία α) από 20-80°C και β) 100-400°C, για διαφορετικά επίπεδα πρόσμιξης με Pd.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3. ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΟΕΙΔΟΥΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ – DFT

#### 3.1 Εισαγωγή

Η σύγχρονη υπολογιστική μοντελοποίηση υλικών από την αρχή της μελέτης της βασίζεται σε μια ποικιλία θεωρητικών και υπολογιστικών τεχνικών. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτών των τεχνικών είναι ότι βασίζονται κατά κύριο λόγο στην συναρτησιοειδή θεωρία της πυκνότητας. Στην πράξη, το DFT είναι μια πολύ αποτελεσματική τεχνική μελέτη μορίων, νανοδομών, στερεών, επιφανειών κ.λπ.

Ανατρέχοντας πίσω στο 1964 δημοσιοποιήθηκε ένα χειρόγραφο, με τίτλο «Ανομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων » που εκδόθηκε για πρώτη φορά από τον Hohenberg και Kohn σχετικά με το DFT [67]. Το 1998 η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας τιμήθηκε με το Νόμπελ Χημείας. Μέσω του DFT, η επιστημονική κοινότητα μπόρεσε να περιγράψει τις φυσικές ιδιότητες ενός πολυατομικού συστήματος με έμφαση στις πυκνότητες ηλεκτρονίων του συστήματος. Ειδικότερα, οι κύριες λειτουργίες του DFT σχετίζονται με τη συμπεριφορά των ατόμων [68]. Ως άτομα, ορίζουμε τους πυρήνες και τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων στο χώρο γύρω από τους πυρήνες. Πολλά άτομα μαζί σχηματίζουν μια κρυσταλλική δομή.

#### 3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η κβαντομηχανική θεωρείται ευρέως ως μία πάρα πολύ σημαντική επιστημονική ανακάλυψη του προηγούμενου αιώνα. Η εξίσωση Schrodinger για την κυματοσυνάρτησης πολλών ηλεκτρονίων [69], μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την ηλεκτρική δομή και τα χαρακτηριστικά των στερεών:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = [\sum_i^N (\frac{-\hbar^2}{2m}) + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_i^N U(\vec{r}_i + \vec{r}_j)] = E\Psi \quad (1)$$

Όπου,  $H$  είναι το Hamiltonian,  $E$  η θεμελιώδης ενέργεια του συστήματος,  $T$  η κινητική ενέργεια κάθε ηλεκτρονίου,  $V$  το δυναμικό που εφαρμόζεται από οποιοδήποτε

εξωτερικό πεδίο λόγω θετικά φορτισμένων πυρήνων και  $U$  η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου.

Η αναλυτική επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για τα υλικά εξακολουθεί να είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης μέχρι και σήμερα. Η πολυπλοκότητα της επίλυσης του συστήματος με την εφαρμογή των νόμων της κβαντικής μηχανικής αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων του συστήματος αυτού. Στην κβαντομηχανική παρουσιάζεται το λεγόμενο πρόβλημα πολλών σωμάτων. Προς τούτο λαμβάνεται υπόψη η εξής υπόθεση «Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι ελαφρύτερα και κινούνται ταχύτερα από τους πυρήνες, οι πυρήνες θεωρείται ότι είναι σταθεροί στο χώρο», η οποία ωστόσο δεν επαρκεί για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, όταν εφαρμόζεται για μεγάλο αριθμό ατόμων, κάτι που είναι σύνηθες για τα στερεά.

### 3.3 Θεωρήματα Hohenberg -Kohn

Η ανάπτυξη της θεωρίας συναρτησιωδούς πυκνότητας (DFT) ξεκίνησε με την εφαρμογή του θεωρήματος Hohenberg -Kohn [70] και σύμφωνα με μια ευρέως υιοθετημένη άποψη το θεώρημα Hohenberg -Kohn διαδραματίζει τον κεντρικό ρόλο στη θεωρία συναρτησιωδούς πυκνότητας [71]. Ο Hohenberg και Kohn διατύπωσαν 2 θεωρήματα. Το πρώτο θεώρημα καθορίζει ότι, σε ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το εξωτερικό δυναμικό που αφορά την πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος ορίζεται μονοσήμαντα [71]. Εφόσον η έκφραση του εξωτερικού δυναμικού είναι γνωστή, τότε και η έκφραση της ενέργειας του συστήματος είναι απόλυτα καθορισμένη και επομένως και οι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος μπορούν να καθοριστούν από την πυκνότητα του φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης. Κατά συνέπεια η συνολική ενέργεια του συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να προσδιοριστεί με βάση μια και μοναδική ποσότητα, την πυκνότητα του φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος [72].

Το δεύτερο θεώρημα ορίζει, ότι η ενέργεια ως συναρτησιωδής της πυκνότητας φορτίου εξαρτάται μόνο από τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος και δεν

επηρεάζεται καθόλου από το εξωτερικό δυναμικό, για το οποίο η πυκνότητα φορτίου της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, μειώνει το συναρτησιοειδές της ενέργειας. Επομένως το συναρτησιοειδές της ενέργειας είναι αρκετό για τον προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος [73].

### 3.4 Οι εξισώσεις Kohn–Sham

Ο Kohn και ο Sham παρείχαν ένα νέο σύνολο εξισώσεων για την επίλυση του προβλήματος της αλληλεπίδρασης πυρήνων και ατόμων στην εξίσωση του Schrödinger, βασισμένοι στα πιο πάνω θεωρήματα.

$$\varepsilon_i \phi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-N} + V_H + V_{xc} \right] * \phi_i(r) \quad (2)$$

Από την παραπάνω εξίσωση το  $V_{e-N}$  είναι το δυναμικό που περιγράφει την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με ένα σύνολο ατομικών πυρήνων, το  $V_H$  θεωρείται το δυναμικό Hartree που περιγράφει την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με αέριο ηλεκτρονίων συνολικής πυκνότητας  $n(r)$  και το οποίο ορίζεται από την εξίσωση :

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' \quad (3)$$

Αντίστοιχα το  $V_{xc}$  ορίζεται από την εξίσωση :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta(E_{xc})}{\delta(n(r))} \quad (4)$$

και είναι το δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού, και είναι παράγωγο της ανταλλαγής-συσχετισμού ενέργειας.

Σε σύγκριση με τους πυρήνες, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον πιο γρήγορα. Για την ανάλυση της προσέγγισης αυτής πρέπει πρώτα να επιλυθεί η εξίσωση Kohn και Sham για σταθερές τοποθετήσεις πυρήνων, εν συνεχεία να υπολογιστεί η χαμηλότερη ενεργειακή διαμόρφωση που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση των ηλεκτρονίων, για ένα συγκεκριμένο σύνολο πυκνότητας ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρά με τους πυρήνες μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

αντιμετωπίζει ξεχωριστά το ηλεκτρόνιο και τον πυρήνα. Αρχικά ορίζεται μια δοκιμαστική τιμή για την πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Στην συνέχεια λύνεται η εξίσωση Kohn και Sham για αυτή την προβλεπόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων και εν συνεχεία υπολογίζεται η πυκνότητα ηλεκτρονίων:

$$n_{ks}(r) = \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

Τέλος συγκρίνονται τα αποτελέσματα της προβλεπόμενης τιμής  $n$  με την τιμή του  $n_{ks}$ . Εάν οι δύο πυκνότητες είναι οι ίδιες, τότε επιτυγχάνεται η θεμελιώδης κατάσταση.

Η εύρεση σφαλμάτων στη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας [74], λόγω της υποτίμησης περίπλοκων συστημάτων, έχει μεγάλη σημασία. Ένα από τα μειονεκτήματα της θεωρίας της συναρτησιοειδούς πυκνότητας είναι ότι είναι δύσκολο να προβλεφθεί με ακρίβεια η διασπορά των αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα κατά την χρήση της DFT για την διαμόρφωση της αλληλεπίδρασης δυο μορίων, παρουσιάζεται αδυναμία στον να αντιμετωπιστούν οι πρόσθετες δυνάμεις παράλληλα με τη διασπορά που εμφανίζεται και παρέχονται υποτιμημένα αποτελέσματα. Επιπλέον, επειδή η μη ομοιοπολική σύνδεση είναι ασθενέστερη από την ομοιοπολική, οδηγεί σε σφάλματα.

Οι σημαντικότεροι περιορισμοί/σφάλματα στη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας είναι δυο. Πρώτο είναι το σφάλμα μετατόπισης το οποίο οδηγεί σε μη ακριβή εκτίμηση του ηλεκτρονικού ενεργειακού διάκενου και οφείλεται στην διάσπαση της γραμμικότητας της ενέργειας, η οποία περιγράφεται ως συνάρτηση του κλασματικού φορτίου. Ως δεύτερο σφάλμα αναφέρεται το στατικό σφάλμα συσχέτισης το οποίο ευθύνεται για την διάσπαση των χημικών δεσμών και οφείλεται στην απόκλιση της ενεργειακής σταθερότητας και στις περιστροφές (spins) του συστήματος.

### 3.5 Το συναρτησιοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού

Στην απλοποιημένη της μορφή, η συνολικής ενέργειας ( $E_{total}$ ) στην εξίσωση Kohn-Sham μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα της συνάρτησης της πυκνότητας του φορτίου  $\rho(r)$  με το εξωτερικό δυναμικό  $v(r)$ , της κινητικής ενέργειας ( $T_{ks}$ ), της ενέργειας ανταλλαγής-συσχετισμού ( $E_{xc}$ ), καθώς και της ενέργεια Hartree ( $E_{har}$ ),

$$E_{total} = \int \rho(r)v(r)dr + T_{ks} + E_{xc} + E_{har} \quad (6)$$

Για να υπολογίσουν την ενέργεια Hartree, οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν την θεωρία Thomas-Fermi περιγράφοντας την σχέση αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων σε ένα πεδίο που δεν είναι ομοιόμορφο, όπου  $\rho(r)$  είναι η πυκνότητα του φορτίου και  $\epsilon_0$  η επιτρεπτότητα του ελεύθερου χώρου. Εφόσον η κατανομή της πυκνότητας, δεν είναι ομοιόμορφη τότε δημιουργείται μια μη ομοιόμορφη κατανομή φορτίου ηλεκτρονίων  $\rho(r)$ , η οποία φέρει ενέργεια κουλομπ. Η εξίσωση για την ενέργεια Hartree είναι :

$$E_{har}[\rho(r)] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (7)$$

Τέλος, οι πρόσθετες αλλαγές στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων που προκαλούνται από τις τροποποιήσεις της κυματοσυνάρτησης ενσωματώνονται διαμέσου της ανταλλαγής-συσχετισμού (exchange correlation). Για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας των εξισώσεων Kohn-Sham απαιτούνται εξειδικευμένες προσεγγίσεις, όπως η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) και η προσέγγιση γενικευμένης διαβάθμισης (GGA).

### 3.6 Προσέγγιση τοπικής πυκνότητας

Για να επιλυθούν οι εξισώσεις Kohn-Sham χρειάστηκαν να περάσουν χρόνια μελέτης και προσπαθειών για να υπολογιστούν οι ακριβής ανταλλαγές και συνάμα συναρτησιακές συσχετίσεις. Η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας υπολογίζει την πυκνότητα σε ένα και μόνο ένα σημείο στο χώρο σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Από το πρώτο θεώρημα Hohenberg-Kohn, διατυπώθηκε ότι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού είναι μια μοναδική και καθολική συνάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων [75]. Σε αυτήν την προσέγγιση, το συναρτησιοειδές βασίζεται στην



θεωρία ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Θεωρείται ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι σταθερή σε όλα τα σημεία και έτσι η ενέργεια δίνεται από την σχέση:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)e_{xc}(\rho(r)) dr \quad (8)$$

Το  $E_{xc}$  συμβολίζει τη συσχέτιση ανταλλαγής ανά σωματίδιο ηλεκτρονίων σε ένα συγκεκριμένο χώρο. Εύλογα ακριβή αποτελέσματα παράγονται σε ένα σύστημα όπου η πυκνότητα δεν κυμαίνεται. Ωστόσο, η LDA μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική υποτίμηση του μήκους των δεσμών, των παραμέτρων πλέγματος (lattice parameters) και του ενεργειακού διάκενου.

### 3.7 Προσέγγιση γενικευμένης διαβάθμιση

Η προσέγγιση γενικευμένης διαβάθμισης (κλίσης) είναι παρόμοια με την LDA, αλλά λαμβάνει επιπλέον υπόψη την διαβάθμιση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων γύρω από μια απόσταση  $r$ . Με αυτή την προσέγγιση η ακρίβεια αυξάνεται και αυτό έχει καταστήσει την GGA μια από τις πιο δημοφιλείς προσεγγίσεις DFT, στην επιστήμη των υπολογιστικών υλικών [76]. Γενικά οι συναρτήσεις GGA είναι όλες οι προσεγγίσεις LDA διορθωμένες βαθμιδωτά, με μερικές εξαιρέσεις, όπως το Lee-Yang-Parr που είναι πειραματικά παραγόμενες συναρτήσεις [77]. Αυτές οι συναρτήσεις προέρχονται από ελαφρότερα στοιχεία και μόρια και όταν εφαρμόζονται σε βαρύτερα άτομα δίδουν υποτιμημένα αποτελέσματα. Η δημοφιλέστερη μεταξύ αυτών των συναρτησιοειδών είναι η προσέγγιση Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) [78]. Μέσω της GGA οι δομικές παράμετροι προβλέπονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά το ενεργειακό διάκενο εξακολουθεί να είναι υποτιμημένο.

### 3.8 Υβριδικά συναρτησιοειδή

Η ανάμειξη των παραδοσιακών GGA/LDA, μαζί με τον όρο ανταλλαγής της μη τοπικής προσέγγισης Hartree-Fock, αποτελεί την πιο πρόσφατη προσέγγιση για την επίλυση του προβλήματος της συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού. Η προσέγγιση

Hartree-Fock επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό ανταλλαγής, και το νέο συναρτησιοειδές περιγράφεται ως:

$$E_{XC}^{Hybrid} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_{XC}^{DFT} \quad (9)$$

Όπου  $E_{XC}^{DFT}$  αντιπροσωπεύει ή το GGA ή το LDA

Η θεωρία Hartree-Fock είναι μια προσέγγιση στην οποία η κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων, μετατρέπεται σε πολλές κυματοσυναρτήσεις ενός - ηλεκτρονίου, αγνοώντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων.

Ο τύπος για την ακριβή ανταλλαγή HF είναι:

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (10)$$

Στην συγκεκριμένη εξίσωση το  $r_{12}$  αναφέρεται στην απόσταση των ηλεκτρονίων. Εξετάζοντας και πάλι την εξίσωση  $E_{XC}^{Hybrid}$ , ο δεύτερος όρος αναφέρεται σε ένα από τα κλασικά  $E_{xc}$  που συζητήθηκε προηγουμένως. Για παράδειγμα, το συναρτησιοειδές υβριδικό PBE0 χρησιμοποιεί το 25% του ακριβούς HF και το 75% της κλασικής ανταλλαγής PBE και το 100% της συσχέτισης PBE. Ο τύπος που περιγράφει το λειτουργικό PBE0 δίνεται με εξίσωση:

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (11)$$

Ένα από τα μειονεκτήματά του PBE0 είναι ότι έχει μεγάλο υπολογιστικό κόστος επειδή παρουσιάζει αργή εκτέλεση λόγω της ανταλλαγής αλληλεπιδράσεων στον πραγματικό χώρο. Χρησιμοποιείται δε συχνά για την περιγραφή των οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του  $SnO_2$ .

### 3.9 Επίπεδα κύματα, σημεία-k και ενέργεια αποκοπής

Η θεωρία της συναρτησιοειδούς πυκνότητας εφαρμόζεται σε περιοδικούς κρυστάλλους στους οποίους τα άτομα είναι διατεταγμένα στο χώρο. Ως αποτέλεσμα, σε έναν κρύσταλλο, το δυναμικό των ατόμων θα είναι περιοδικό και θα έχει τη μορφή  $V(r+R)=V(r)$ . Ο Bloch [79] απέδειξε ότι οι λύσεις εξίσωσης Schrödinger σε ένα περιοδικό δυναμικό είναι μόνο «περιοδικές», ως εξής:

$$\psi_k(r) = U_k(r) \exp(ik \cdot r) \quad (12)$$

Αυτή η κυματοσυνάρτηση περιέχει ένα περιοδικό και ένα μη περιοδικό μέρος. Ο όρος  $U_k(r)$  περιέχει την περιοδικότητα της υπερκυψελίδας, ενώ το διάνυσμα-k αντιστοιχεί στη θέση της ζώνης Brillouin.

Ανάλογα με τον κώδικα που χρησιμοποιούμε για τις προσομοιώσεις, το  $U_k$  μπορεί να έχει πολλές διαφορετικές μορφές. Για παράδειγμα, μπορεί να επεκταθεί σε ένα περιοδικό σύστημα σε επίπεδο κύμα και να λάβει την ακόλουθη μορφή:

$$U_k(r) = \sum_G C_G \exp(iG \cdot r) \quad (13)$$

Αν συνδυαστούν οι 2 πιο πάνω εξισώσεις καταλήγουμε στην έκφραση :

$$\psi_k(r) = \sum_G C_G \exp(i(G+k) \cdot r) \quad (14)$$

Όπου G, είναι τα αμοιβαία διανύσματα του εξεταζόμενου πλέγματος. Το άθροισμα επί του G, σύμφωνα με την προσέγγιση επίπεδο-κύμα (plane-wave), περιλαμβάνει έναν άπειρο αριθμό τιμών. Ωστόσο, οι ψηλές ενεργειακές λύσεις δεν έχουν φυσικό νόημα σε σύγκριση με τις χαμηλές ενεργειακές λύσεις, επομένως η εξίσωση  $\psi_k(r)$  πρέπει να συντομευθεί ώστε να περιέχει μόνο χαμηλής κινητικής ενέργειας λύσεις. Επιπλέον, εισάγεται μια παράμετρος γνωστή ως ενέργεια αποκοπής ( $E_{cut}$ ), η οποία έχει ως εξής :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e} \quad (15)$$

Και τελικά η κυματοσυνάρτηση εκφράζεται ως:

$$\psi_k(r) = \sum_G^{G < G_{max}} C_G \exp(i(G + k) \cdot r) \quad (16)$$

Η Ecut, ειδικότερα, θα πρέπει να είναι σε θέση να περιγράψει τη κυματοσυνάρτηση και να παρέχει ικανοποιητικό αριθμό επιπέδων κυμάτων για να περιγράψει το σύστημα. Ένας από τους βασικούς στόχους του DFT είναι να καθορίσει εάν το σύστημα συγκλίνει πλήρως ή όχι.

Η ισορροπία μεταξύ της αποδοτικότητας και του υπολογιστικού κόστους που χρησιμοποιείται για έναν υπολογισμό, προκαλεί εδώ και πολύ καιρό μεγάλη ανησυχία στους ερευνητές. Το διάνυσμα-k είναι μια αθροιστική παράμετρος πάνω από τη ζώνη Brillouin, η οποία ορίζεται ως η αρχική κυψελίδα στον αμοιβαίο χώρο. Δεδομένου του ότι η κυματοσυνάρτηση αξιολογείται μόνο για ένα σύνολο σημείων-k υψηλής συμμετρίας, οι Monkhorst και Pack [80] έχουν κατορθώσει να μειώσουν επιτυχώς το υπολογιστικό κόστος σε ένα υποφερτό επίπεδο.

### 3.10 Πυκνότητα καταστάσεων (DOS)

Η πυκνότητα καταστάσεων (DOS) είναι ένας συνήθης τρόπος χαρακτηρισμού της ηλεκτρονικής δομής ενός υλικού και επιτρέπει τη βελτιστοποίηση και τον χαρακτηρισμό της συνεισφοράς των τροχιακών των ατόμων εντός ενός κρυστάλλου, που συνθέτουν το ενεργειακό διάκενο. Το συνολικό DOS (tDOS) αναφέρεται στο άθροισμα της συνεισφοράς όλων των τροχιακών σε μια δεδομένη ιδιοτιμή, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με την ενσωμάτωση του ενεργειακού διακενου. Ο αριθμός των καταστάσεων ηλεκτρονίων σε ένα δεδομένο διάστημα (E, dE), καθορίζεται ως tDOS και αντιπροσωπεύει τις καταστάσεις ανά μονάδα όγκου. Το DOS μπορεί να αναλυθεί σε μερικό DOS (pDOS) για τον προσδιορισμό της ειδικής ατομικής συνεισφοράς ή της συμβολής ορισμένων τροχιακών. Πολλές πειραματικές διαδικασίες μπορούν να συγκριθούν με το DOS και ακόμη να δώσουν πληροφορίες που είναι παρόμοιες. Το DOS παρέχει επίσης την τιμή του ενεργειακού διακενου των δομών.

### 3.11 Υπολογισμοί CASTEP

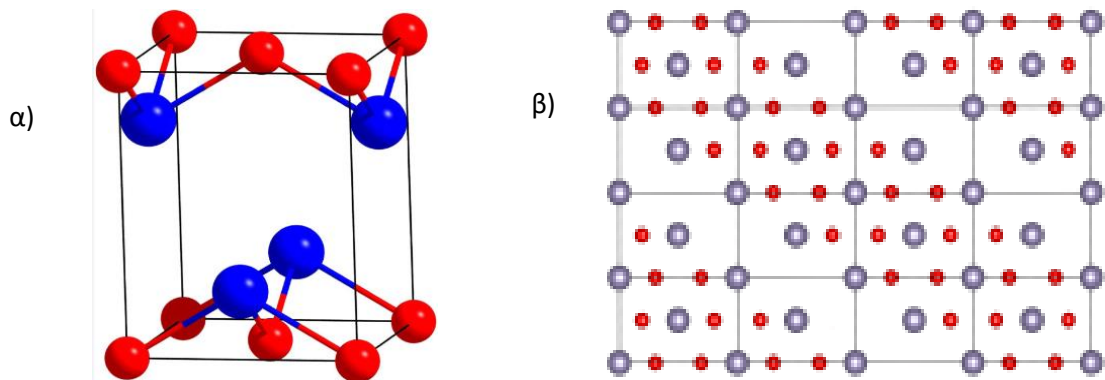
Η συναρτησιοειδής πυκνότητα επίπεδο-κύμα, CASTEP [81,82], χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς αυτής της πτυχιακής. Η συνάρτηση Perdew, Burke και Ernzerhof (PBE) με ultrasoft ψευδοδυναμικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας κάθε δομής στο πλαίσιο της GGA [79,83]. Τα ψευδοδυναμικά αντιπροσωπεύουν την πυκνότητα των ηλεκτρονίων από ένα επιλεγμένο σύνολο πυρήνων ηλεκτρονίων, αγνοώντας κάποιες αλληλεπιδράσεις από τους πυρήνες. Οι δομικές ιδιότητες της μοναδιαίας κυψελίδας υπολογίζονται με ακρίβεια χρησιμοποιώντας ultrasoft ψευδοδυναμικό, ωστόσο το ενεργειακό χάσμα υποτιμάται δραστικά. Για την επίλυση του προβλήματος για το  $\text{SnO}_2$ , χρησιμοποιήσαμε το συναρτησιοειδές υβριδικό PBE0 [84,85].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4. ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ $SnO_2$

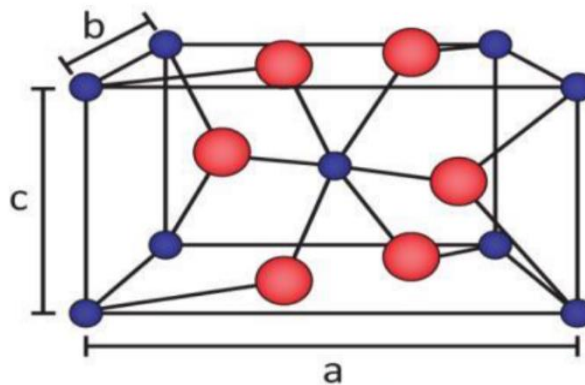
#### 4.1 Επισκόπηση του ενδογενούς και εξωγενούς ντοπαρισμένου $SnO_2$

Το διοξείδιο του κασσιτέρου ( $SnO_2$ ), λόγω της μεγάλης απόκρισης του σε πολλά αέρια, της εύκολης κατασκευής αλλά και του χαμηλού κόστους, είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά στους αισθητήρες αερίων [86]. Το  $SnO_2$ , το οποίο συνδυάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και οπτική διαφάνεια, χρησιμοποιείται επίσης σε πολλές οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των φωτοβολταϊκών και των διόδων εκπομπής φωτός [87]. Με βάση τον κασσίτερο υπάρχουν δύο κοινά πολύμορφα, το μονοξείδιο του κασσιτέρου ( $SnO$ ) (Εικόνα 10α), και το διοξείδιο του κασσιτέρου ( $SnO_2$ ) (Εικόνα 11). Ωστόσο, μπορούν επίσης να κατασκευαστούν και άλλες μορφές κασσιτέρου, όπως το  $Sn_3O_4$  (Εικόνα 10β), οι οποίες όμως είναι λιγότερο σταθερές [87].



Εικόνα 10. α)Κρυσταλλική δομή του  $SnO$  β) Κρυσταλλική δομή του  $Sn_3O_4$ . Με κόκκινο χρωματίζονται τα άτομα οξυγόνου και με μωβ/μπλε τα άτομα κασσίτερου.

Η πιο διαδεδομένη μορφή, το  $\text{SnO}_2$ , κρυσταλλώνεται σε μορφή ρουτίλιου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Η μοναδιαία κυψελίδα του είναι τετραγωνικής μορφής με συμμετρία ομάδας χώρου  $P4_2/mnm$  [88]. Το  $\text{SnO}_2$  είναι ένας ημιαγωγός τύπου n ο οποίος έχει ευρύ ενεργειακό διάκενο, στα 3.6eV. Εκτός από τη χρήση του σε αισθητήρες αερίου, το  $\text{SnO}_2$  χρησιμοποιείται συχνά σε καταλύτες, μπαταρίες ιόντων λιθίου, καθώς και σαν πρόδρομη ουσία για υμένα οξειδίου του ινδίου-κασσιτέρου (ITO), οι οποίες χρησιμοποιούνται ως διαφανή ηλεκτρόνια [89,90].



Εικόνα 11. Κρυσταλλική δομή του  $\text{SnO}_2$ . Τα κόκκινα άτομα είναι τα οξυγόνο και τα μωβ είναι κασσίτερος.

Παρόλο που έχει παρατηρηθεί ότι οι εφαρμογές του οξειδίου του κασσιτέρου ποικίλλουν σε πολλούς τομείς, η στοιχειομετρία του προκαλεί χαμηλή ενδογενή συγκέντρωση φορέα και χαμηλή κινητικότητα φορτίου [91]. Είναι γνωστό ότι τα ελαττώματα των κρυστάλλων κατέχουν θεμελιώδη ρόλο στην προέλευση των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων των υλικών. Έτσι και η δομή των οξειδίων των μετάλλων (MOS) συνήθως αποκλίνει από την τέλεια ατομική διάταξη, δηλαδή τη στοιχειομετρική [92]. Τα μη στοιχειομετρικά αυτά ελαττώματα, είναι ευνοϊκά για το σχηματισμό περισσότερων φορέων φορτίου. Τέτοια ελαττώματα, συμπεριλαμβανομένων των κενών θέσεων (vacancies), των ενδοπλεγματικών ατόμων (interstitials) και των προσμείξεων υποκατάστασης, μπορούν να συμβάλλουν στην αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Αυτά τα ελαττώματα μπορεί να είναι είτε ενδογενή (intrinsic) σε καθαρό υλικό, είτε εξωγενή (extrinsic) λόγω της προσθήκης προσμείξεων (dopants) [93]. Πάνω απ' όλα, τα ελαττώματα μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και τις ηλεκτρονικές δομές των MOS (π.χ. τύπος φορέα, συγκέντρωση, κινητικότητα, ενεργειακό διάκενο (band gap) [94]. Τέλος, τα περισσότερα ελαττώματα μπορούν να λειτουργήσουν ως ενεργές θέσεις, κάτι που

είναι ευνοϊκό για τη λειτουργικότητα ενός άλλου συστατικού σε υλικά ξενιστή και την ενεργοποίηση συνεργιστικών επιδράσεων.

## 4.2 Ενδογενή ελαττώματα $SnO_2$ και επιδράσεις σε δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Τα ενδογενή ελαττώματα του του  $SnO_2$  έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον στην ερευνητική κοινότητα. Με την ανάπτυξη της συναρτησοειδούς θεωρίας της πυκνότητας (DFT) η μελέτη των κρυσταλλικών δομών γίνεται πιο αποτελεσματική και λεπτομερής και ως εκ τούτου μεγάλος αριθμός ερευνών πραγματοποιείται για την διερεύνηση του σχηματισμού των ελαττωμάτων της δομής του  $SnO_2$ , αλλά και της επίδρασης τους στις ιδιότητες του. Πιο κάτω παρατίθενται παραδείγματα μελετών.

Η διαφανής αγωγιμότητα, δηλαδή η συγκριτικά χαμηλή απορρόφηση φωτός του  $SnO_2$ , συνδέεται με την παρουσία επιφανειακών επιπέδων δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, τα οποία δημιουργούνται από μια αφθονία κενών θέσεων οξυγόνου. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί πρώτων αρχών των ενεργειών σχηματισμού και των ηλεκτρικών επιπέδων, λαμβάνοντας υπόψη διάφορα ενδογενή ελαττώματα, και πιο συγκεκριμένα την ποσότητα των κενών θέσεων οξυγόνου ( $V_o$ ), των ενδοπλεγματικών ατόμων του κασσίτερου ( $Sn_i$ ), του μονοξειδίου του κασσίτερου  $SnO$ , των κενών θέσεων κασσίτερου ( $V_{sn}$ ) και των ενδοπλεγματικών ατόμων οξυγόνου ( $O_i$ ) σε διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης και υπό διαφορετικές συνθήκες χημικού δυναμικού στο  $SnO_2$  [95]. Συμπεραίνεται ότι λόγω του πολλαπλού σθένους του Sn, τα  $Sn_i$  και  $V_o$  κυριαρχούν στη ελαττωματική δομή του  $SnO_2$ . Τα επιφανειακά επίπεδα δότη οδηγούν σε αγωγό τύπου n. Το  $SnO_2$  μπορεί να έχει υψηλή συγκέντρωση φορέα με μικρές επιπτώσεις στη διαφάνειά του [96].

Στην επιφάνεια του  $SnO_2$  παρατηρείται, το φαινόμενο των λεγόμενων «γεφυρών» των ατόμων του οξυγόνου. Η ενέργεια, των χαλαρών ιοντικών θέσεων και της ηλεκτρονικής δομής των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του  $SnO_2$  (110), επηρεάζεται από τις κενές θέσεις ατόμων οξυγόνου γεφύρωσης, εντός επιπέδου (in-plane) και υπογεφύρωσης. Οι ερευνητές με την χρήση DFT πραγματοποίησαν υπολογισμούς για



μια σειρά από συγκεντρώσεις κενών θέσεων ( $\theta$ ) και για δυο διαφορετικές γεωμετρίες (bridging vacancies και in-plan vacancies), προκειμένου να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κενών θέσεων σχηματισμού [97]. Συγκρίνοντας τις περιπτώσεις μέτρησης της ενέργειας σχηματισμού των κενών θέσεων ( $E_{vac}$ ) γεφύρωσης, (Πίνακας 1) με την ενέργεια σχηματισμού κενών θέσεων εντός επιπέδου (Πίνακας 2), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις οι κενές θέσεις είναι πιο σταθερές στην περίπτωση γεφύρωσης οξυγόνου (bridging vacancies) παρά στην εντός επιπέδου (in-plane) [98]. Η διαφορά αυτή σημαίνει ότι θα προκληθεί μικρού βαθμού αναγωγή αποκλειστικά από την δημιουργία κενών θέσεων γεφύρωσης. Αντίθετα σε υψηλές συγκεντρώσεις, που αντιστοιχούν στην περίπτωση έντονα αναγωγικής επιφάνειας οι ενέργειες σχηματισμού των κενών θέσεων της γέφυρας και των κενών θέσεων εντός επιπέδου είναι σχεδόν οι ίδιες. Γενικά αποδείχθηκε ότι υπάρχει μια σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των κενών θέσεων και κυρίως για την διάταξη εντός επιπέδου [99].

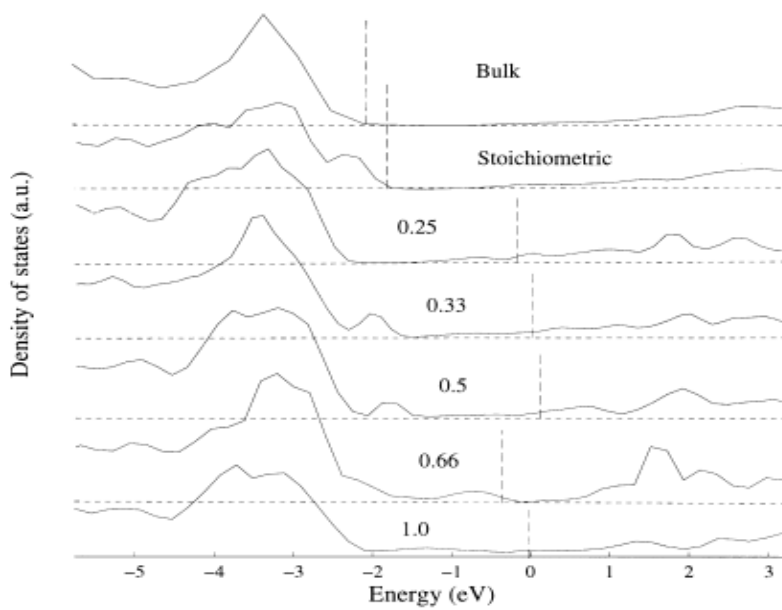
Πίνακας 1. Η ενέργεια σχηματισμού  $E_{vac}$  της γεφύρωσης κενών θέσεων O για διαφορετικές συγκεντρώσεις και γεωμετρίες.

Geometry	Energy (eV)
1.0 A	2.29
1.0 B	2.60
0.5 A	3.13
0.5 B	3.06
0.5 C	2.82
0.5 D	2.45
0.25 A	3.02
0.25 B	3.11

Πίνακας 2. Η ενέργεια σχηματισμού  $E_{vac}$ , των κενών θέσεων εντός επιπέδου O για διαφορετικές συγκεντρώσεις και γεωμετρίες.

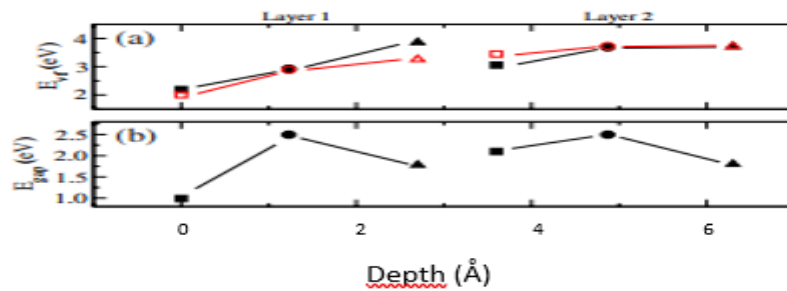
Geometry	Energy (eV)
1.0	2.27
0.66	2.34
0.5 A	2.60
0.5 B	2.17
0.5 C	2.65
0.33 A	2.43
0.33 B	2.46
0.25 A	2.33
0.25 B	2.29

Οι πιο πάνω παρατηρήσεις σχετικά με την ενέργεια αποδεικνύουν σε όλες τις περιπτώσεις την χαλαρή δομή του κρυσταλλικού υλικού. Για όλες δε τις περιπτώσεις, η χαλάρωση των ιόντων που περιβάλλουν τις κενές θέσεις είναι μικρή, συνήθως 0.1Å ή και λιγότερο. Υπολογίστηκε επίσης η ηλεκτρονική πυκνότητα των καταστάσεων για τις κενές θέσεις γεφύρωσης και για τις εντός επιπέδου, για διαφορετικές συγκεντρώσεις κενών θέσεων (Εικόνα 12). Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των κενών θέσεων, σχηματίζεται μια ξεχωριστή κορυφή στο κάτω μέρος του ενεργειακού διάκενου, ενώ στο πάνω μέρος δημιουργείται μια ευρεία κατανομή καταστάσεων. Στην περίπτωση αυξημένης συγκέντρωση κενών θέσεων ( $\theta=1$ ), η ξεχωριστή κορυφή αποδυναμώνεται και η ευρεία κατανομή καλύπτει ολόκληρο το διάκενο. Η εξέταση της μερικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS), κατέδειξε ότι η ξεχωριστή κορυφή σχετίζεται με τα οξυγόνα γεφύρωσης, ενώ η ευρεία κατανομή σχετίζεται με τα αναγόμενα επιφανειακά ιόντα  $Sn^{2+}$ . Αυτό επεξηγεί την αποδυνάμωση της ξεχωριστής κορυφής και την ενίσχυση της ευρείας κατανομής όταν η συγκέντρωση κενών θέσεων αυξάνει.



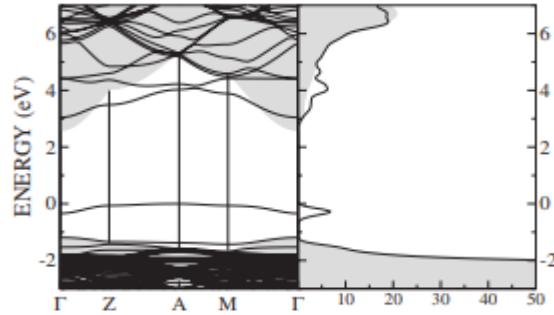
Εικόνα 12. Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων για το κρυσταλλικό υλικό του  $\text{SnO}_2$ , τη στοιχειομετρική επιφάνεια (110) και τις κενές θέσεις γεφύρωσης οξυγόνου στις συγκεντρώσεις  $\theta=0.25, 0.33, 0.5, 0.66$  και  $1.0$ .

Οι διαφορετικές κενές θέσεις γεφύρωσης, υπογεφύρωσης και εντός επιπέδου για το  $\text{SnO}_2$  [101], εξετάστηκαν από τους Shixiong Zhang et al. [102], ως προς τις αλλαγές που προκαλούν στην παραγομένη ενέργεια καθώς και στο ενεργειακό διάκενο, λόγω της μετακίνηση τους από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του κρυσταλλικού υλικού (bulk) μέχρι τα 3.42eV, σε διαφορετικό βάθος (depth). Όσο αφορά την Ενέργεια σχηματισμού ( $E_{vf}$ ) (Εικόνα 13α) φαίνεται ότι αυξάνεται, όταν οι κενές θέσεις μετακινούνται από την επιφάνεια στα ενδότερα στρώματα του κρυστάλλου. Το δε ενεργειακό διάκενο ( $E_{gap}$ ) (Εικόνα 13β) επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών που περιβάλλουν την κενή θέση, ενώ παρατηρείται ότι υπάρχει αμελητέα εξάρτηση της κενής θέσης από το βάθος, με εξαίρεση την περίπτωση του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται στην εξωτερική γέφυρα και του οποίου η αφαίρεση οδηγεί σε χαμηλότερη τιμή του ενεργειακού διακένου, λόγω του σχηματισμού πολλών καταστάσεων εντός του χάσματος [101].



Εικόνα 13. α) Ενέργεια σχηματισμού κενών θέσεων, β) Ενεργειακό διάκενο. Τα τετράγωνα περιγράφουν την περίπτωση της γεφύρωσης, οι κύκλοι την εντός επιπέδου και τα τρίγωνα της υπογεφύρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου. Τα κόκκινα σύμβολα αφορούν υπολογισμούς με την χρήση διαφορετικού πακέτου.

Οι κενές θέσεις οξυγόνου  $SnO_2$  στην κρυσταλλική δομή μελετήθηκαν επίσης από τους M. Causa et al. στο πλαίσιο της θεωρίας της συναρτησιοειδούς πυκνότητας με τη χρήση των μεθόδων Gaussian και της προσέγγισης επιπέδου-κύματος (plane-wave), εστιάζοντας στις επιδράσεις στα ενεργειακά επίπεδα κοντά στην ενέργεια Fermi [102], ως προς τις παραμέτρους πλέγματος, το ενεργειακό διάκενο, και τις πραγματικές μάζες της ζώνης αγωγιμότητας του υλικού του ρουτιλίου  $SnO_2$ . Σημαντικά συμπεράσματα εξήχθησαν από τη σύγκριση κρυστάλλων με και χωρίς ελαττώματα. Παρουσιάζεται μια σχεδόν επίπεδη κατειλημμένη ζώνη που βρίσκεται περίπου 1 eV πάνω από την ανώτερη ζώνη σθένους του ιδανικού κρυστάλλου, η οποία προκαλείται από τις κενές θέσεις οξυγόνου [102]. Η αντίστοιχη κορυφή στο DOS φαίνεται στο δεξιό μέρος της Εικόνας 14, η οποία παρουσιάζει μια στενή καλά καθορισμένη κατανομή. Για δε τη μη κατειλημμένη ζώνη, παρατηρούνται καταστάσεις που σχετίζονται με τις κενές θέσεις οξυγόνου και συντονίζονται με τη ζώνη αγωγιμότητας. Το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας ωθείται σε υψηλότερη ενέργεια από την αλληλεπίδραση μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και του επιπέδου συντονισμού που εντοπίζεται στην κενή θέση.



Εικόνα 14. Η δομή ζώνης του υλικού (bulk)  $SnO_2$  με κενές θέσεις οξυγόνου γέφυρας και το DOS του υλικού  $SnO_2$  στο δεξί πλαίσιο. Η αναμενόμενη δομή ζώνης και το DOS της ιδανικής κρυσταλλικής δομής, αναπαρίστανται από τις σκιασμένες περιοχές.

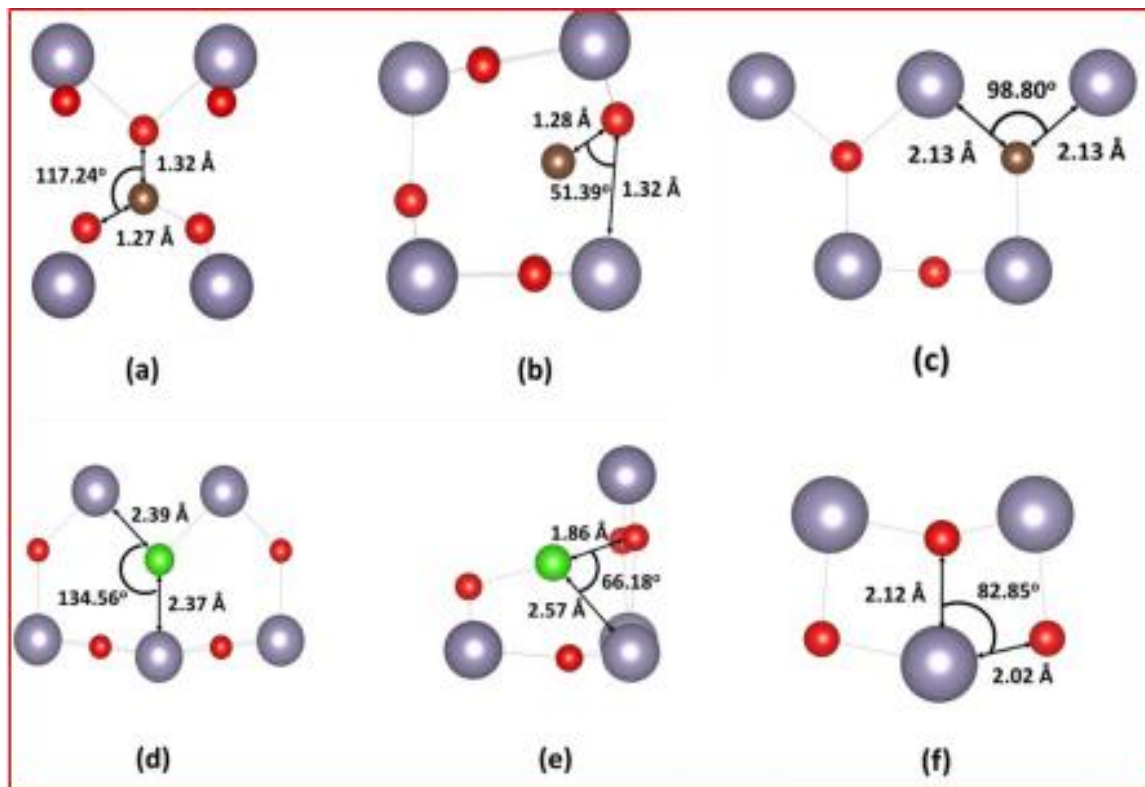
### 4.3 Κατασκευή υμενίων $SnO_2$

Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων του  $SnO_2$  στην ευαισθησία έχει αποτελέσει αντικείμενο πολυάριθμων ερευνών [103,104]. Τα υμένια οξειδίου του κασσιτέρου σχηματίζονται σε βιομηχανική κλίμακα με αρκετούς τρόπους. Μπορούν να σχηματιστούν με ψεκασμό ή με χημική εναπόθεση ατμών υπό πίεση αέρα (APCVD), είτε με οξείδωση ατμών  $SnCl_4$  με ατμούς νερού ή/και αλκοόλης ή τέλος με τη μέθοδο επίστρωσης sol-gel. Σε αυτή την τεχνική, οι χημικές ουσίες φέρονται στο θερμαινόμενο υπόστρωμα ως ατμοί και σχηματίζεται η μεμβράνη οξειδίου. Η θερμοκρασία χημικής εξάτμισης των υμένων, σχετίζεται στενά με την κινητική των αντιδράσεων και των χημικών απωλειών. Η μεθανόλη και το νερό είναι οι δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ουσίες στην παραγωγή του  $SnO_2$  [104,105] και οδηγούν στο σχηματισμό υμενίων  $SnO_2$  με υψηλή διαφάνεια. Οι ερευνητικές μελέτες όμως έχουν αποδείξει, ότι η αλκοόλη ενισχύει περισσότερο την αγωγιμότητά. Αυτή η βελτιωμένη αγωγιμότητα σχετίζεται με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων που παρουσιάζουν οι υμένες που αναπτύσσονται με αλκοόλη. Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής του  $SnO_2$ , δυνατόν να παρουσιάζονται δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές επιδράσεις στο μόριο του, που οφείλονται στα ιόντα άνθρακα (C) της αλκοόλης, τα οποία αντικαθιστούν ιόντα κασσιτέρου (Sn) και δημιουργούν ενδοπλεγματικά άτομα C (interstitial). Επιπλέον οι περισσότερες πρόδρομες ουσίες για την κατασκευή του  $SnO_2$ , όπως το  $SnCl_4$  και το  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , περιέχουν χλώριο [106]. Το άτομο του Cl μπορεί και πάλι να αντικαταστήσει άτομα Sn και να δημιουργήσει ενδοπλεγματικά άτομα Cl. Οι πιο

πάνω περιπτώσεις ενδογενών ατελειών, λόγω ακούσιου ντοπαρίσματος του  $SnO_2$  με C και Cl καθώς και οι επιπτώσεις τους στις ιδιότητες του, εξετάστηκαν από τους Filirpatos et al. [107] με την συναρτησιοειδή θεωρία της πυκνότητας (DFT).

#### 4.4 Δομικές, ηλεκτρονικές ιδιότητες υμενίων $SnO_2$

Το  $SnO_2$  κρυσταλλώνεται σε τετραγωνική μορφή ρουτιλιού (rutile). Οι υπολογισμένες παράμετροι πλέγματος, που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα του Filirpatos et al. [108], είναι  $a=b=4.717 \text{ \AA}$  και  $c=3.189 \text{ \AA}$  και είναι σύμφωνες με ανάλογες τιμές που έχουν καθοριστεί από άλλες πειραματικές μελέτες [109]. Σύμφωνα με τους Hong et al. [110], ο άνθρακας σε συγκέντρωση 2% παρέχει υμένια υψηλής ποιότητας και ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε 1 άτομο άνθρακα και 1 άτομο χλωρίου σε 48 άτομα  $SnO_2$ , για να παραχθεί πρόσμιξη 2%. Διαπιστώθηκε ότι τα άτομα άνθρακα ενσωματώνονται στο υλικό και την επιφάνεια του υλικού είτε ως αντικαταστάτες θέσεων Sn, είτε ως ενδοπλεγματικά άτομα. Στην συνέχεια στην περίπτωση του  $C_{sn}$ :  $SnO_2$  υπολογίστηκε : α) η απόσταση αντικατάστασης από το πλησιέστερο άτομο οξυγόνου ( $1.27 \text{ \AA}$ ), β) η πλησιέστερη απόσταση ενδοπλεγματικού ατόμου C από το O ( $1.28 \text{ \AA}$ ) και γ) η απόσταση από τα πλησιέστερα άτομα Sn, όπου το O μπορεί να αντικατασταθεί από το άτομο του C ( $2.13 \text{ \AA}$ ). Όσον αφορά το ντόπινγκ με Cl υπολογίστηκε και πάλι: α) η απόσταση του πλησιέστερου ατόμου Sn που αντικαθίσταται από Cl ( $2.37 \text{ \AA}$ ) και β) για τα ενδοπλεγματικά άτομα η απόσταση του πλησιέστερου O ( $1.86 \text{ \AA}$ ) και του πλησιέστερου ατόμου Sn ( $2.57 \text{ \AA}$ ). Τέλος υπολογίστηκε η θέση του ενδοπλεγματικού ατόμου Sn στη δομή ( $2.02 \text{ \AA}$ ), όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 15.

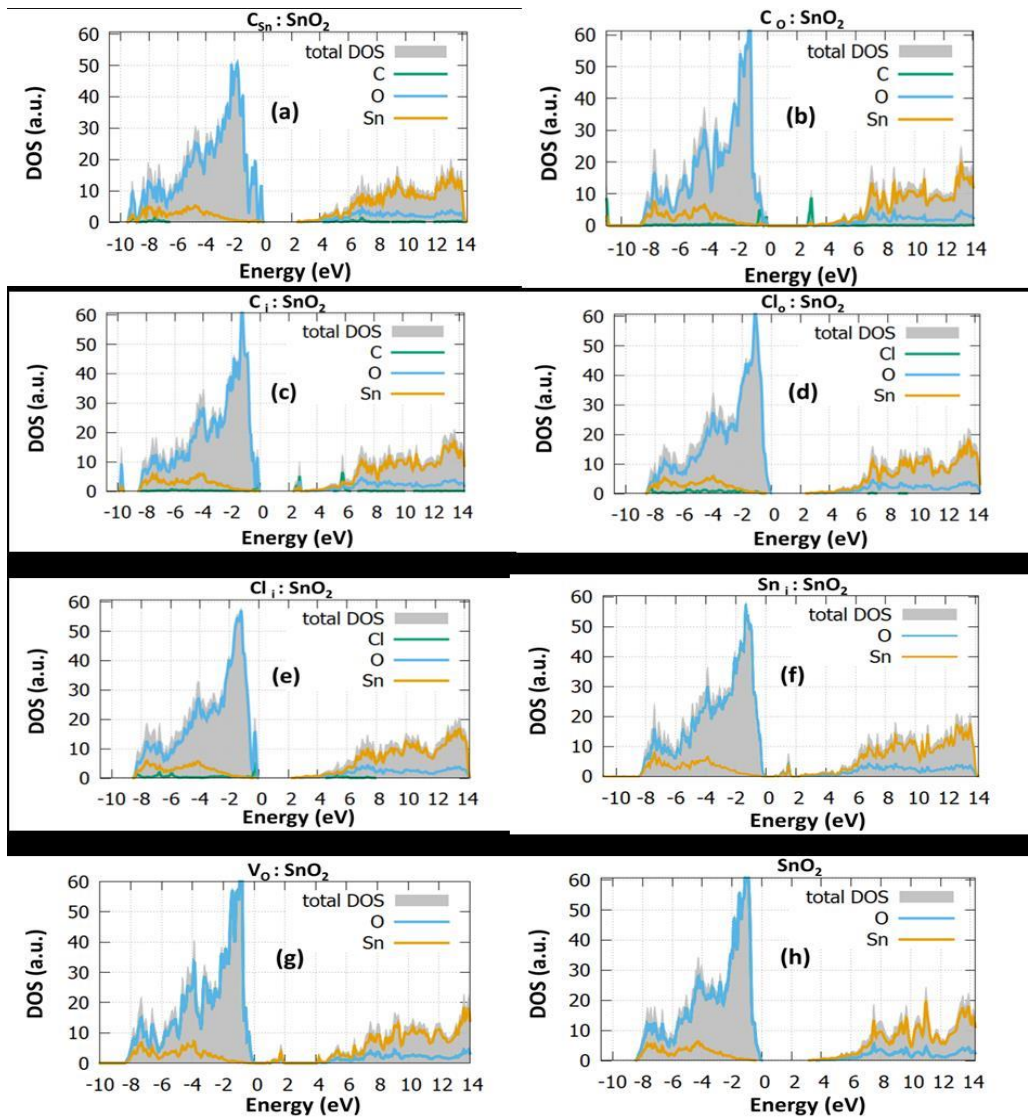


Εικόνα 15. Οι εξεταζόμενες περιπτώσεις: α) C στη θέση Sn, (β) ενδοπλεγματικό άτομο C, (γ) C ως υποκατάσταση O, (δ) ενδοπλεγματικό άτομο Cl, (ε) Cl ως υποκατάσταση O και (στ) ενδοπλεγματικό άτομο Sn.

Η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) και του PDOS προσδιορίστηκε για κάθε κατάσταση ελαττώματος (ατέλειες) και παρουσιάζονται στην Εικόνα 16. Χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση PBE0 Hybrid, η οποία απέδωσε ένα ενεργειακό διάκενο 3.35 eV για το μη ντοπαρισμένο  $SnO_2$ , το οποίο είναι σε εξαιρετική συμφωνία με την πειραματική τιμή που καθορίστηκε (3.4 eV). Η μείωση του διακένου προκαλείται από την ενσωμάτωση άνθρακα, αφού δημιουργούνται επιπλέον θέσεις ενέργειας κοντά στη ζώνη σθένους. Το διάκενο εκτιμάται κοντά στα 2.9 eV. Στα οξείδια ευρείας ζώνης, η υποκατάσταση του άνθρακα οδηγεί γενικά στη δημιουργία νέων καταστάσεων κοντά στη ζώνη σθένους [111]. Παρομοίως, το ενδοπλεγματικό άτομο άνθρακα (C interstitial) δημιουργεί επιπλέον ελεύθερες καταστάσεις κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, χωρίς όμως να μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή του ενεργειακού χάσματος. Επιπλέον, προβλέπεται ότι ορισμένες θέσεις ενέργειας θα σχηματιστούν κοντά στο μέγιστο της ζώνης σθένους (VBM).

Το χλώριο είναι επίσης μια κοινή πρόσμιξη στις περισσότερες πρόδρομες ουσίες κασσίτερου και επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μεμβρανών [112]. Η παρουσία χλωρίου στις πρόδρομες ουσίες του οξειδίου του κασσίτερου υποστηρίζει το μοντέλο ημιαγωγών ελεγχόμενου σθένους, όπου τα κατιόντα χλωρίου καταλαμβάνουν θέσεις οξυγόνου και παράγουν ελεύθερα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το τροχιακό 5-s του ατόμου Sn [113]. Η επίδραση του χλωρίου ως υποκατάστατο του οξυγόνου και ως ενδοπλεγματικό άτομο μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας DFT. Το ενεργειακό διάκενο μειώνεται στα 2.8 eV όταν το Cl αντικαθιστά O, ευνοώντας την ανάπτυξη νέων καταστάσεων στη ζώνη σθένους. Η δε ενσωμάτωση ενδοπλεγματικού ατόμου χλωρίου παράγει ενεργειακό διάκενο 2.9 eV, και σε αυτή την περίπτωση οι καταστάσεις εμφανίζονται στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Οι καταστάσεις αυτές δημιουργούνται λόγω του υβριδισμού του O-2p με το Cl-3p. Τέλος, εξετάστηκαν και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ενδογενών ελαττωμάτων του  $SnO_2$ , συμπεριλαμβανομένης της κενής θέσης O και του ενδοπλεγματικού ατόμου Sn. Τα ενδοπλεγματικά άτομα κασσίτερου συχνά οδηγούν σε καταστάσεις κενών θέσεων και μείωση του ενεργειακού διακενου. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι, το χλώριο και ο άνθρακας δεν φαίνεται να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο ενεργειακό διάκενο σε αυτές τις συγκεντρώσεις, παράγουν όμως καταστάσεις γύρω από ζώνη σθένους και την ζώνη αγωγιμότητας, οι οποίες έχουν αντίκτυπο στην αγωγιμότητα του λεπτού υμενίου.



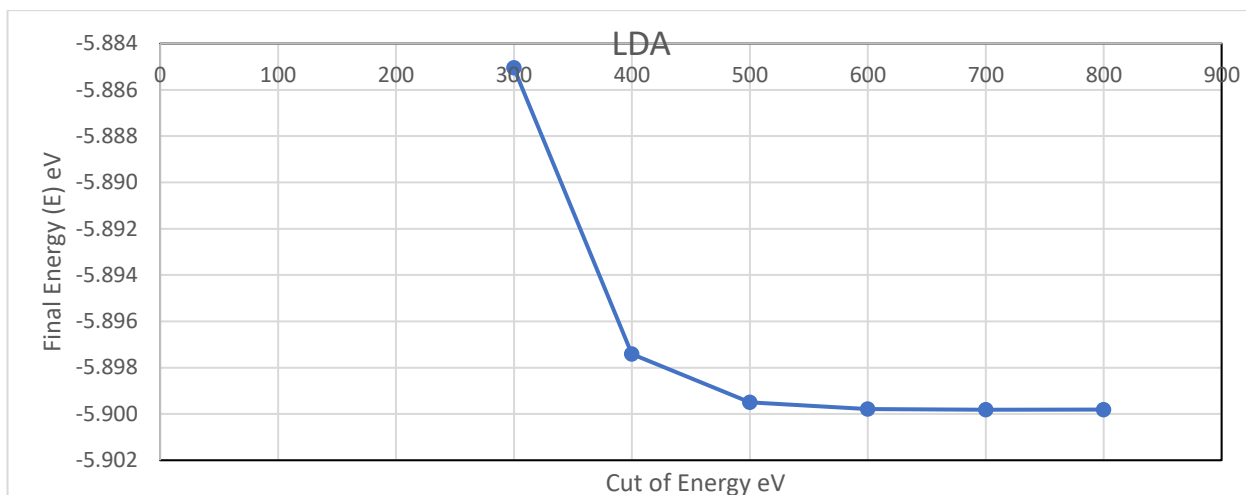


Εικόνα 16. Η συνολική πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) και η προβαλλομένη πυκνότητα των καταστάσεων (PDOS) του (α)  $C_{Sn} : SnO_2$ , (β)  $C_O : SnO_2$ , (γ)  $C_i : SnO_2$  (δ)  $Cl_O : SnO_2$ , (ε)  $Cl_i : SnO_2$ , (στ)  $Sn_i : SnO_2$ , (ζ)  $V_O : SnO_2$  και (η) Ανόθευτο  $SnO_2$ .

## 4.5 Εφαρμογή προσεγγίσεων LDA, PBE

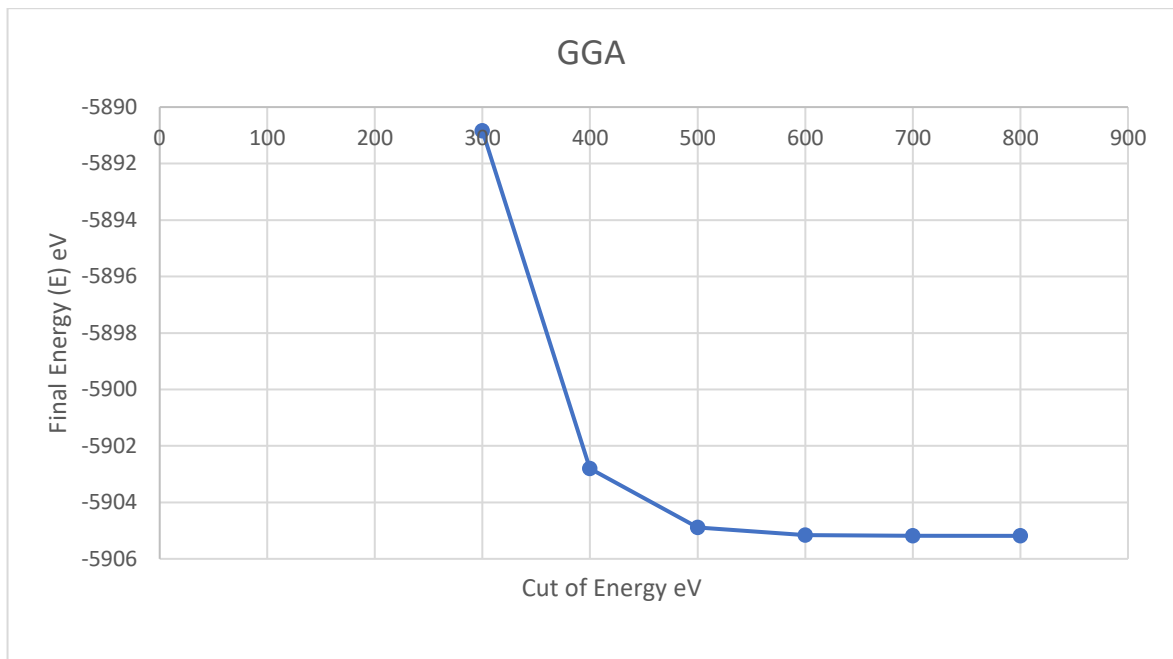
Στην παρούσα εργασία, όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συναρτησοειδούς της πυκνότητας (DFT) με τον κώδικα Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) χρησιμοποιώντας την κυματοσυνάρτηση σε επίπεδο-κύμα [137]. Χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος BFGS, όπως εφαρμόζεται στο CASTEP και χρησιμοποιεί την υπόθεση, ότι το δυναμικό είναι τετραγωνικό για τον καθορισμό ενός βέλτιστου μήκους βήματος ανά επανάληψη [138]. Εάν δεν εφαρμόζεται το πιο πάνω, ο αλγόριθμος BFGS έχει μειωμένη απόδοση και η βελτιστοποίηση της δομής πραγματοποιείται πολύ αργά. Ο αλγόριθμος BFGS είναι ο συνιστάμενος αλγόριθμος για την βελτιστοποίηση των δομικών ιδιοτήτων του  $SnO_2$ . Σαν ανοχή σύγκλισης συνολικής ενέργειας θέτουμε τα  $0.2000E-04$  eV/atom. Σαν μέγιστη ανοχή ιοντικής δύναμης ορίζεται τα  $0,5000E-01$  eV/Å και ως μέγιστη ανοχή ιοντικής μετατόπισης τα  $0,1000E-02$  Å, αντίστοιχα.

Για να περιγράψουμε το συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχετισμού (Exchange-Correlation Functionals) χρησιμοποιήσαμε την προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA), για την μελέτη των δομικών ιδιοτήτων. Διαπιστώθηκε ότι η ενέργεια αποκοπής είχε επίδραση στη σύγκλιση των υπολογισμών μας, οπότε ερευνήσαμε την εξάρτηση της συνολικής ενέργειας από την ενέργεια αποκοπής. Οι μετρήσεις μας ξεκίνησαν με αρχική ενέργεια αποκοπής (Ecut-off) τα 300 eV και η τελική μέτρηση λήφθηκε στα 800 eV. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 17, για το ρουτίλιο  $SnO_2$ . Φαίνεται ότι για καθορισμένο πλέγμα k-σημείων, σταθεροποιημένο στα  $7 \times 7 \times 7$ , υπάρχει μεταβολή στην ολική ενέργεια της τάξεως του 0,013 eV, όταν η ενέργεια αποκοπής αυξάνεται από 300 eV σε 600 eV. Όσον αυξάνεται περαιτέρω η ενέργεια αποκοπής, η συνολική ενέργεια φαίνεται να σταθεροποιείται. Λαμβάνοντας υπόψη το υπολογιστικό κόστος, επιλέγουμε την ενέργεια αποκοπής στα 600 eV.



Εικόνα 17. Γραφική παράσταση LDA για την συνολική ενέργεια έναντι της ενέργειας αποκοπής.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η γενικευμένη προσέγγιση κλίσης (GGA) του Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Το PBE0 είναι το προεπιλεγμένο συναρτησιοειδές ανταλλαγής, για την μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του  $\text{SnO}_2$ . Συνιστάται ιδίως, για μελέτες μορίων που αλληλεπιδρούν με μεταλλικές επιφάνειες, αν και θεωρείται επίσης αρκετά αξιόπιστο για υπολογισμούς στον υλικό (bulk) του  $\text{SnO}_2$  [139]. Χρησιμοποιήθηκε ανοχή ενεργειακής σύγκλισης  $0.2000\text{E-}04$  eV/atom και μέγιστη ιονική μετατόπιση (max ionic displacement tolerance)  $0.1000\text{E-}02$  Å, όπως και στις προηγούμενες μας μετρήσεις. Συνεπώς υπολογίστηκε εκ νέου η συνολική ενέργεια σε σχέση με εύρος τιμών ενέργειας αποκοπής από 300 eV – 800 eV (Εικόνα 18). Λαμβάνοντας υπόψη το υπολογιστικό κόστος, επιλέγουμε και πάλι ως ενέργεια αποκοπής τα 600 eV.



Εικόνα 18. Γραφική παράσταση GGE /PBE για την συνολική ενέργεια βάση της ενέργειας αποκοπής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### 5. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΝΤΟΠΑΡΙΣΜΕΝΟ ΜΕ ΑΛΟΓΟΝΑ $SnO_2$

#### 5.1 Εισαγωγή

Το μη ντοπαρισμένο  $SnO_2$  μπορεί να παρουσιάσει μερικά χαρακτηριστικά για την ανίχνευση αερίων όταν παρασκευάζεται με την μέθοδο του sol gel. Συγκεκριμένα, σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας, παρατηρήθηκε μείωση της αντίστασης του υλικού όταν εκτέθηκε σε υδρογόνο. Αυτό οφείλεται στη εξάρτηση της δομής της ζώνης (band structure) από τη θερμοκρασία καθώς και από την κινητική των ελαττωμάτων, τα οποία μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά του  $SnO_2$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι σημαντικότερες αλλαγές παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των θερμικών κύκλων. Η ικανοποιητική λειτουργία των αισθητήρων αερίου  $SnO_2$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος θα πρέπει να βελτιωθεί, καθώς ως «ιδανικός» αισθητήρας αερίου χαρακτηρίζεται ο αισθητήρας που κατά την λειτουργία του καταναλώνει χαμηλή ενέργεια.

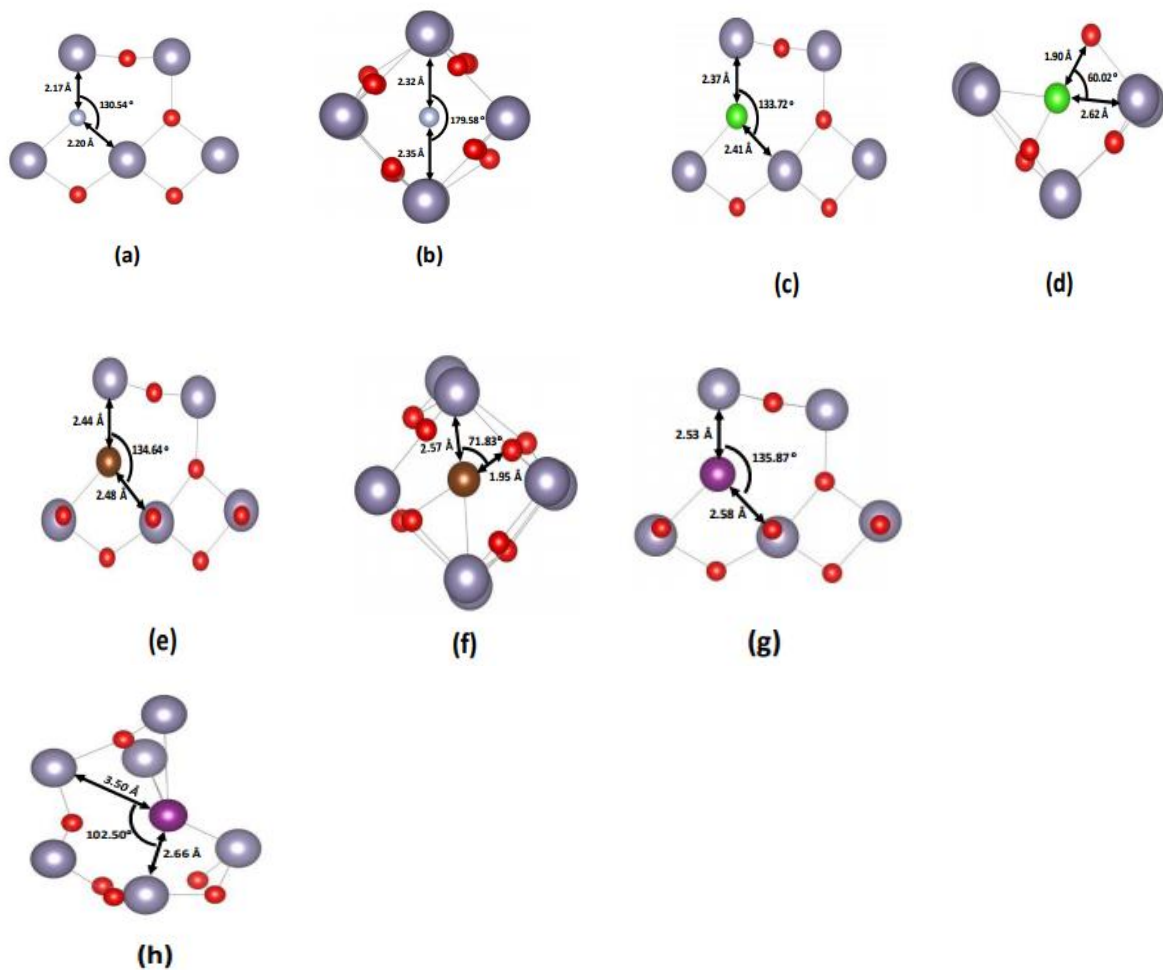
Λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και του συγκριτικά μικρότερου αποτυπώματος  $CO_2$ , η χρήση του οικονομικού υδρογόνου θα είναι επωφελής [114,115]. Ωστόσο, το υδρογόνο είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί, καθώς είναι δύσκολο να αποθηκευτεί, θεωρείται πολύ εύφλεκτό και εκρηκτικό και τέλος είναι εύκολο να διαχυθεί μέσω πολλών υλικών, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει θραύση στα μέταλλα των δοχείων [116]. Λόγω της έλλειψης χρώματος, γεύσης και οσμής, είναι δύσκολο να ανιχνευθεί. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντικό να δημιουργηθούν αισθητήρες που είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι, ενεργειακά αποδοτικοί και απλοί στην κατασκευή [117]. Οι κύριες κατηγορίες αισθητήρων αερίου είναι οπτικοί, θερμοηλεκτρικοί και αγωγιμομετρικοί [118, 119,120]. Λόγω της κρυσταλλικής τους δομής και άλλων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών, τα οξείδια των μετάλλων χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως σε εφαρμογές ανίχνευσης [121,122,123].

Το  $\text{SnO}_2$ , ένα ημιαγωγικό υλικό με ενεργειακό διάκενο 3.7 eV και αγωγιμότητα τύπου η, χρησιμοποιείται συχνά ως υλικό ανίχνευσης [124]. Συγκεκριμένες ιδιότητες του  $\text{SnO}_2$  περιορίζουν την πρακτική χρήση και την εμπορική εφαρμογή των αισθητήρων υδρογόνου, όπως η χαμηλή επιλεκτικότητα, ο αργός χρόνος απόκρισης και η υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Πολλές διαδικασίες, όπως η παθητικοποίηση της επιφάνειας με τη χρήση ευγενών μετάλλων (Pt, Pd) [125,126], έχουν χρησιμοποιηθεί για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα.

Για τους αισθητήρες αερίου, η εναπόθεση λεπτού υμενίου έχει διάφορα οφέλη [119]. Μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων εναπόθεσης η μέθοδος spin-coating /sol-gel, έχει πολλά πλεονεκτήματα για την παραγωγή υψηλής ποιότητας δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων ασφαλών και απλών διαδικασιών με χαμηλό κόστος [127,128]. Τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του υλικού και της επιφάνειας του  $\text{SnO}_2$ , καθώς και οι αλλαγές που επιφέρουν οι προσμίξεις με αλογόνα, έχουν μελετηθεί [107] χρησιμοποιώντας τη συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας (DFT), στην  $\text{SnO}_2$  (110) επιφάνεια. Από θεωρητικής άποψη, εξετάζεται το πώς μεταβάλλεται το ενεργειακό διάκενο και πώς συσχετίζεται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

## 5.2. Θεωρητικές προσομοιώσεις σε ντοπαρισμένο με αλογόνο $\text{SnO}_2$

Οι υπολογισμοί DFT, εκτελούνται σε υπερκυψελίδα που αποτελείται από 72 άτομα. Οι υπολογισμένες παράμετροι πλέγματος ( $a= 4.717$  και  $c=3.189$ ) [129] είναι κοντά στις πειραματικές παραμέτρους πλέγματος ( $a= 4.737$  και  $c=3.142$ ) οι οποίοι μελετήθηκαν από τους Filippatos et al. [113]. Διερευνήθηκε η προσομοιωμένη δομή (Εικόνα 19) για διαφορετικές διαμορφώσεις, ώστε να επιλεγεί η χαμηλότερη ενεργειακά δομή για τη δομική και ηλεκτρονική ανάλυση.

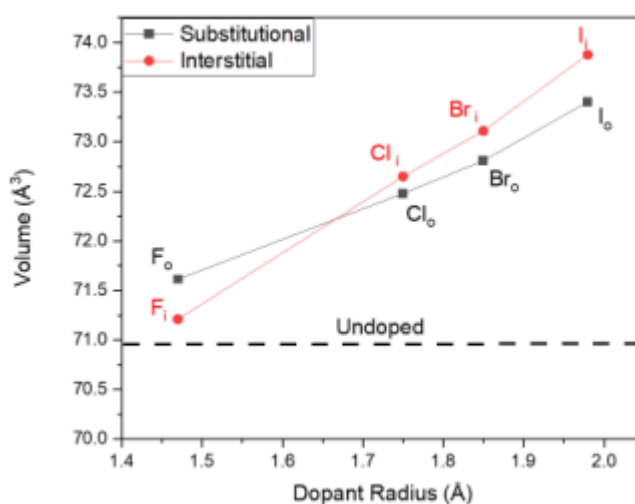


Εικόνα 19. Βελτιστοποιημένες δομές (α)  $F_o: SnO_2$ , (β)  $F_i: SnO_2$ , (γ)  $Cl_o: SnO_2$ , (δ)  $Cl_i: SnO_2$ , (ε)  $Br_o: SnO_2$ , (φ)  $Br_i: SnO_2$ , (ζ)  $I_o: SnO_2$ , (η)  $I_i: SnO_2$ .

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι προβλεπόμενες παράμετροι πλέγματος των πιο πάνω δομών με την χρήση της γεωμετρικής χαλάρωσης.

Πίνακας 3. Υπολογιζόμενα χαρακτηριστικά πλέγματος και όγκοι κυψελίδων για κάθε περίπτωση ντοπαρίσματος.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Vol(Å <sup>3</sup> )
<i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.717	4.717	3.189	70.956
<i>F</i> <sub>i</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.730	4.715	3.193	71.210
<i>F</i> <sub>o</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.729	4.729	3.202	71.613
<i>Cl</i> <sub>i</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.784	4.748	3.200	72.650
<i>Cl</i> <sub>o</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.754	4.754	3.207	72.479
<i>Br</i> <sub>i</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.784	4.783	3.195	73.106
<i>Br</i> <sub>o</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.763	4.763	3.210	72.809
<i>I</i> <sub>i</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.841	4.743	3.218	73.883
<i>I</i> <sub>o</sub> : <i>SnO</i> <sub>2</sub>	4.778	4.778	3.215	73.403



Εικόνα 20. Ο όγκος για την ενσωμάτωση στο πλέγμα και την υποκατάσταση για κάθε ντοπαρισμένο αλογόνο.

Παρατηρήθηκε ότι ο όγκος της υπερκυψελίδας αυξάνεται με το ντοπάρισμα αλογόνου, όπως υποδεικνύεται στον Πίνακα 3 και στην Εικόνα 20, καθώς αντικαθίσταται το άτομο του οξυγόνου με ένα αλογόνο, το οποίο συνήθως έχει μεγαλύτερη τιμή ατομικής ακτίνας και ως εκ τούτου αυξάνει τον κατελειμμένο χώρο



στην κυψελίδα. Όσο αφορά τα ενδοπλεγματικά αλογόνα παρατηρήθηκε και πάλι το ίδιο αποτέλεσμα, αφού το ενδοπλεγματικό ντοπάρισμα απωθεί τα άτομα οξυγόνου αυξάνοντας τον όγκο της υπερκυψελίδας [108].

Για να εκτιμηθεί η ενέργεια που απαιτείται για την κατασκευή των δομών με αλογόνα, υπολογίστηκε η ενέργεια σχηματισμού ( $H_f$ ). Λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές δεξαμενές της δομής, η ενέργεια σχηματισμού παρέχει την ενέργεια που απαιτείται για την κατασκευή της δομής. Η εξίσωση για τον υπολογισμό του  $\Delta H_f$  είναι:

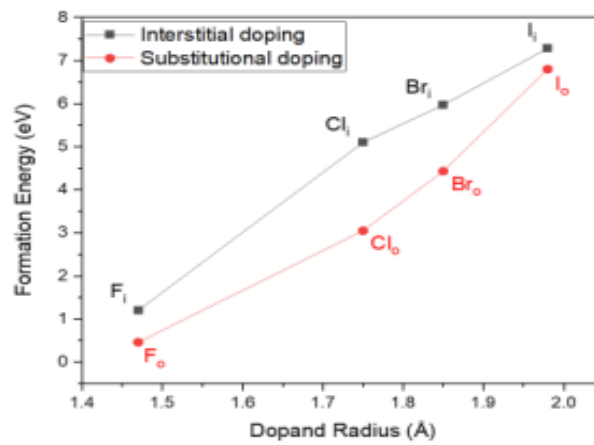
$$\Delta H_f^{(D,q)} = (E^{D,q} - E^H) + \sum_i n_i * \mu_i + q(E_f + \epsilon_{VBM}^H) \quad (21)$$

Όπου  $E^H$  είναι η αρχική ενέργεια της μη ντοπαρισμένης υπερκυψελίδας,  $E^{D,q}$  η συνολική ενέργεια της ατελής υπερκυψελίδας ενώ το ελάττωμα βρίσκεται σε κατάσταση φόρτισης  $q$ ,  $\mu_i$  το χημικό δυναμικό του αφαιρεμένου ή εισαγόμενου ατόμου. Το  $E_f$  αντιπροσωπεύει την ενέργεια fermi του συστήματος σε σχέση με τη μέγιστη ζώνη σθένους (VBM), η οποία διαθέτει ενέργεια  $\epsilon_{VBM}^H$ .

Η ενέργεια σχηματισμού των ουδέτερων προσμίξεων (dopants) αλογόνων ( $q=0$ ) παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 και στην Εικόνα 21. Αυτά τα ευρήματα καταδεικνύουν ότι, σε χαμηλές δόσεις ντοπαρίσματος, η αντικατάσταση του οξυγόνου με αλογόνα είναι προτιμότερη από την ενσωμάτωση του στο πλέγμα. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν αποδεικτική και πειραματικά [130]. Αν και δεν υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις σχετικά με την ενέργεια σχηματισμού του ντοπαρισμένου  $SnO_2$  με αλογόνα, η ενέργεια σχηματισμού του F:  $SnO_2$  προβλέφθηκε να είναι 3 eV για τα ενδοπλεγματικά αλογόνα και 2.5 eV για την υποκατάσταση οξυγόνου, σε περιβάλλον 800K και 1atm, από τους Williamson et al. [131]. Σύμφωνα δε με τους Behtash et al. [132] η προβλεπόμενη ενέργεια σχηματισμού που απαιτείται για την αντικατάσταση οξυγόνου με ιώδιο, I:  $SnO_2$ , κυμαίνεται από 5-7.5 eV ανάλογα με το πώς ορίζεται το χημικό δυναμικό του οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας το συναρτησιοειδές υβριδικό PBE για τα δομικά χαρακτηριστικά και το HSE06 για τους ηλεκτρονικούς υπολογισμούς, οι Cheng et al. [133] διερεύνησαν επίσης το ντοπάρισμα με αλογόνα του  $SnO_2$  και τα αποτελέσματά τους δείχνουν καλή συμφωνία με τις αναμενόμενες ενέργειες σχηματισμού.

Πίνακας 4. Ενέργεια σχηματισμού ουδέτερων προσμίξεων(dopants) αλογόνων σε θέσεις οξυγόνου και ενδοπλεγματικά.

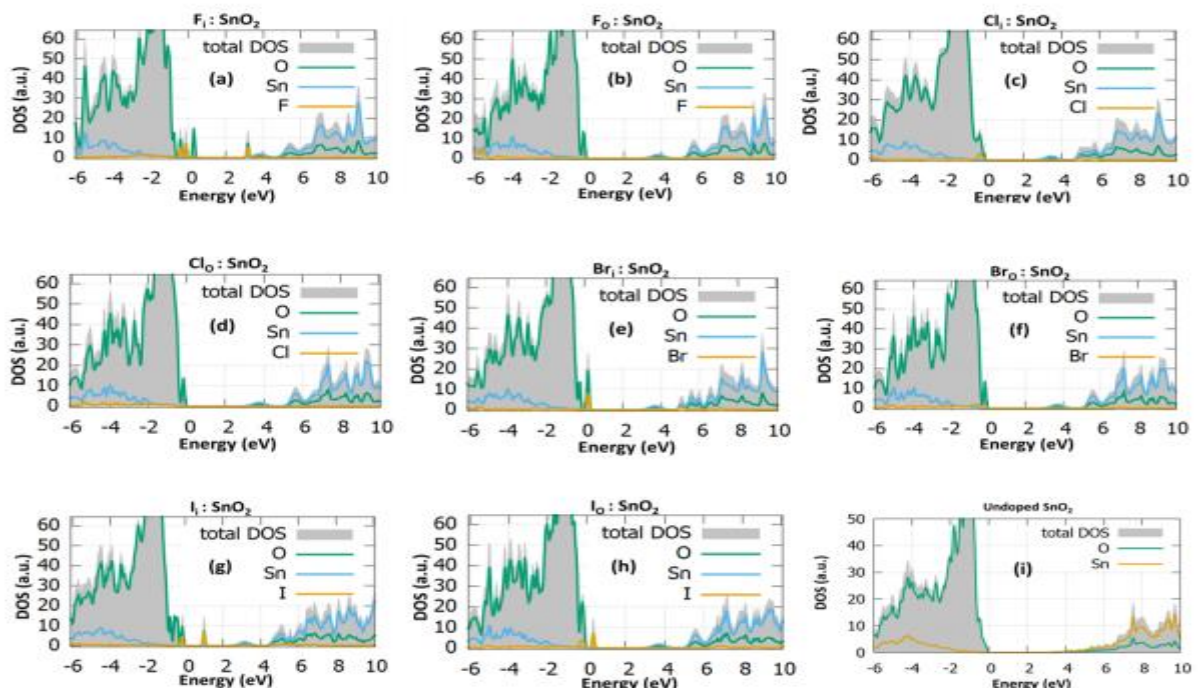
Defect case	Formation Energy (eV)
$F_i:SnO_2$	1.20
$F_o:SnO_2$	0.46
$Cl_i:SnO_2$	5.10
$Cl_o:SnO_2$	3.05
$Br_i:SnO_2$	5.97
$Br_o:SnO_2$	4.43
$I_i:SnO_2$	7.28
$I_o:SnO_2$	6.80



Εικόνα 21. Ενέργεια σχηματισμού αλογόνων για υποκατάσταση και ενδοπλεγματική ενσωμάτωση.

### 5.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής του υλικού (Bulk)

Η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) πριν και μετά το ντοπάρισμα με αλογόνα έχει υπολογιστεί [107] προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα η επίδραση των αλογόνων και οι αλλαγές στη δομή ζώνης του  $\text{SnO}_2$ . Ένα άτομο αλογόνου προστίθεται για κάθε 72 άτομα  $\text{SnO}_2$ , για αναλογία ντόπινγκ 1.38%. Το ενεργειακό διάκενο του  $\text{SnO}_2$  υπολογίστηκε στα 3.35 eV, με την χρήση της συνάρτησης ανταλλαγής - συσχετισμού PBE0 για τον υπολογισμό των ηλεκτρονικών χαρακτηριστικών του και είναι σε καλή συμφωνία με το πειραματικό διάκενο (3.7eV) [134]. Παρατηρείται ότι το ενδοπλεγματικό φθόριο στο  $\text{SnO}_2$  παράγει επιπλέον επίπεδα ενέργειας μέσα στο ενεργειακό διάκενο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 22a, λόγω του υβριδισμού του τροχιακού F-2p με το κοντινό τροχιακό O-2p (Εικόνα 23a). Μετά την προσθήκη του  $F_i$ , καθώς και την προσθήκη του F στη θέση υποκατάστασης O, το ενεργειακό διάκενο μειώνεται στα 3.00 eV και στις δυο περιπτώσεις και παράγονται και πάλι επιπλέον καταστάσεις κοντά στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

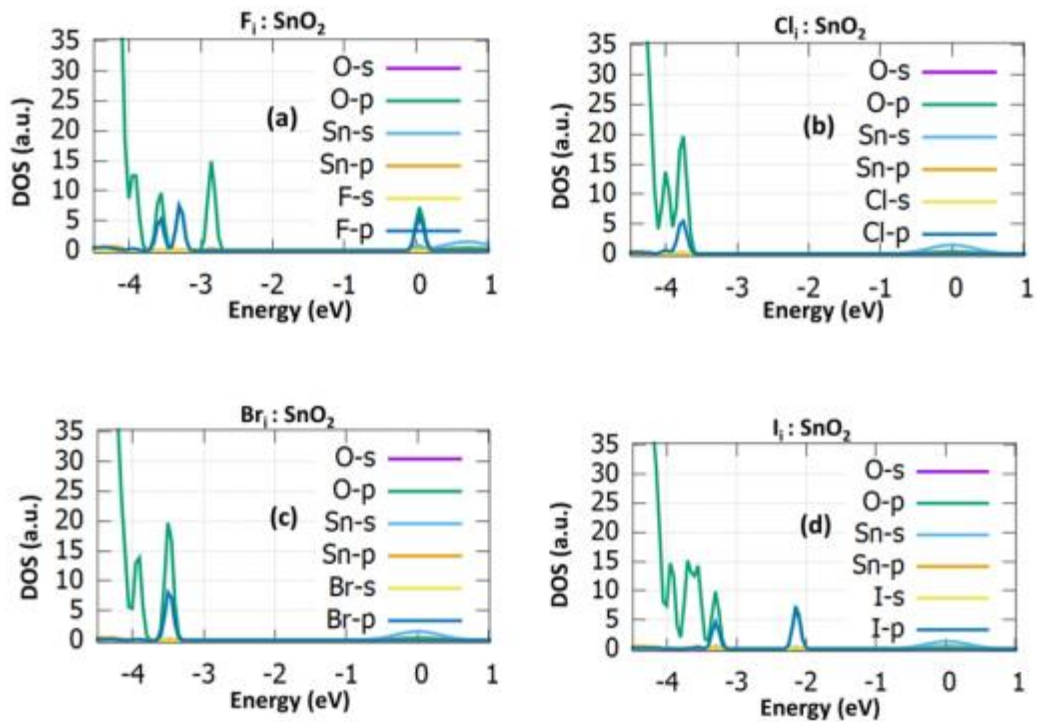


Εικόνα 22. Το προβλεπόμενο DOS για χαμηλή συγκέντρωση: (a)  $F_i: \text{SnO}_2$ , (b)  $F_o: \text{SnO}_2$ , (c)  $Cl_i: \text{SnO}_2$ , (d)  $Cl_o: \text{SnO}_2$ , (e)  $Br_i: \text{SnO}_2$  και (f)  $Br_o: \text{SnO}_2$ , (g)  $I_i: \text{SnO}_2$ , (h)  $I_o: \text{SnO}_2$  και (i) μη ντοπαρισμένο  $\text{SnO}_2$ .

Στην περίπτωση του ντοπαρίσματος με χλώριο, το ενεργειακό διάκενο μειώνεται στα 2.54 eV για την ενδοπλεγματική ενσωμάτωση (Εικόνα 22c) και λόγω του υβριδισμού των τροχιακών Cl-p και O-p (Εικόνα 23b) παράγονται καταστάσεις διάκενου στο VBM. Το διάκενο φτάνει σε τιμή 2.90 eV, όταν το Cl τοποθετείται σε θέση υποκατάστασης O ( $Cl_0$ ). Για την ενδοπλεγματική ενσωμάτωση βρωμίου ( $Br_i$ ) το ενεργειακό διάκενο ανέρχεται στα 2.91 eV (Εικόνα 22e) και τα τροχιακά Br-p και O-p (Εικόνα 23e) παράγουν έντονες καταστάσεις. Το δε ενεργειακό διάκενο για το ελάττωμα  $Br_0$  φτάνει την τιμή 2.84 eV. Είναι σαφές ότι το ντοπαρίσμα με Br ή με Cl, προκαλεί την ίδια μείωση ενεργειακού διάκενου, ως προς την ηλεκτρική δομή. Όσον αφορά το Ιώδιο το διάκενο μειώνεται στα 2.45 eV για τη ενδοπλεγματική ενσωμάτωση ( $I_I$ ) και 2.75 eV για την υποκατάσταση ( $I_0$ ) αντίστοιχα, ενώ παρουσιάζονται και πάλι καταστάσεις κοντά στη ζώνη σθένους. Η τιμή του ενεργειακού διάκενου για το υποκατάστατο ντόπινγκ σε αυτήν την περίπτωση, είναι χαμηλότερη από αυτή της ενδοπλεγματικής ενσωμάτωσης. Αυτό εξηγείται από τις καταστάσεις που παράγονται στην άκρη της ζώνης σθένους ως αποτέλεσμα του υβριδισμού των τροχιακών 5p του ιωδίου με τα τροχιακά 2p του πλησιέστερου ατόμου οξυγόνου. Ακόμη και στη θέση υποκατάστασης τα τροχιακά του ιωδίου αναμειγνύονται με το παρακείμενο άτομο οξυγόνου, λόγω του ότι είναι μεγαλύτερα από τα άλλα αλογόνα και παράγουν καταστάσεις κοντά στη ζώνη σθένους.

Από τα πιο πάνω αποδεικνύεται ότι, το ενδοπλεγματικό ντοπαρίσμα με αλογόνα του  $SnO_2$ , δρα ως απλός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι τέτοιες καταστάσεις κενών θέσεων κοντά στην μέγιστη ζώνη σθένους και στην ζώνη αγωγιμότητας, δρουν ως ρηχοί και βαθιοί αποδέκτες αντίστοιχα. Ως εκ τούτου η απόδοση του ντοπαρισμένου  $SnO_2$  ενισχύεται. Επιπλέον οι αλλαγές στο ενεργειακό διάκενο μπορούν να βοηθήσουν τον αισθητήρα αερίου να λειτουργήσει ακόμα καλύτερα, εφόσον έναν μικρότερο ενεργειακό διάκενο διευκολύνει τις μεταβάσεις του φορέα φόρτισης, οι οποίες μπορεί να είναι επωφελείς για την προσρόφηση οξυγόνου. Επιπλέον η αύξηση της ενέργειας Fermi επηρεάζει τις ιδιότητες αγωγιμότητας της επιφάνειας του υλικού και τέλος οι καταστάσεις μεσαίου διάκενου, μπορεί να είναι πλεονεκτικές για εφαρμογές ανίχνευσης, επειδή παγιδεύουν ηλεκτρόνια που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν από το προσροφημένο οξυγόνο και επιταχύνουν τη διαδικασία ανίχνευσης όταν εισάγονται μόρια αερίου [107].

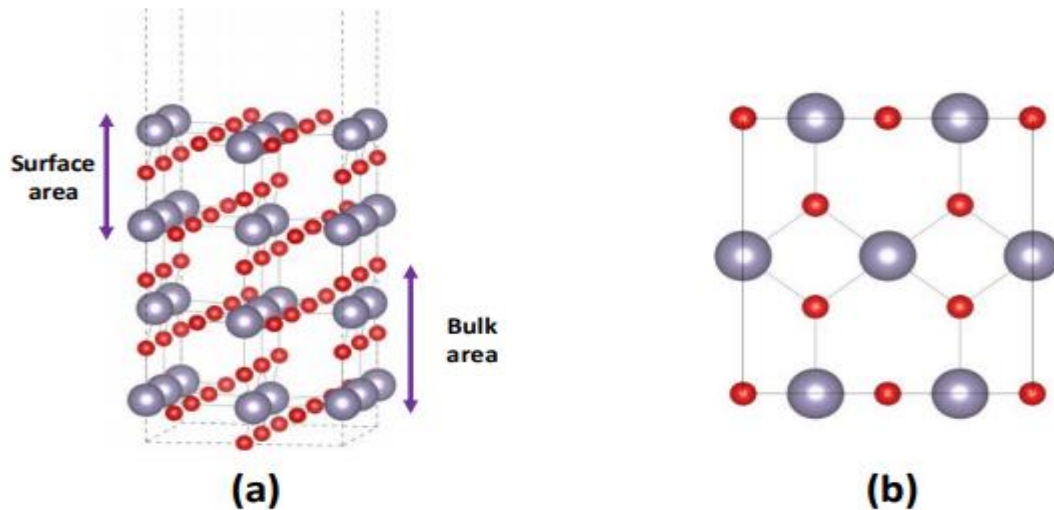


Εικόνα 23. Καταστάσεις διάκενου: (a)  $F_i: SnO_2$ , (b)  $Cl_i: SnO_2$ , (c)  $Br_i: SnO_2$ , και (d)  $I_i: SnO_2$ .

#### 5.4. Ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας

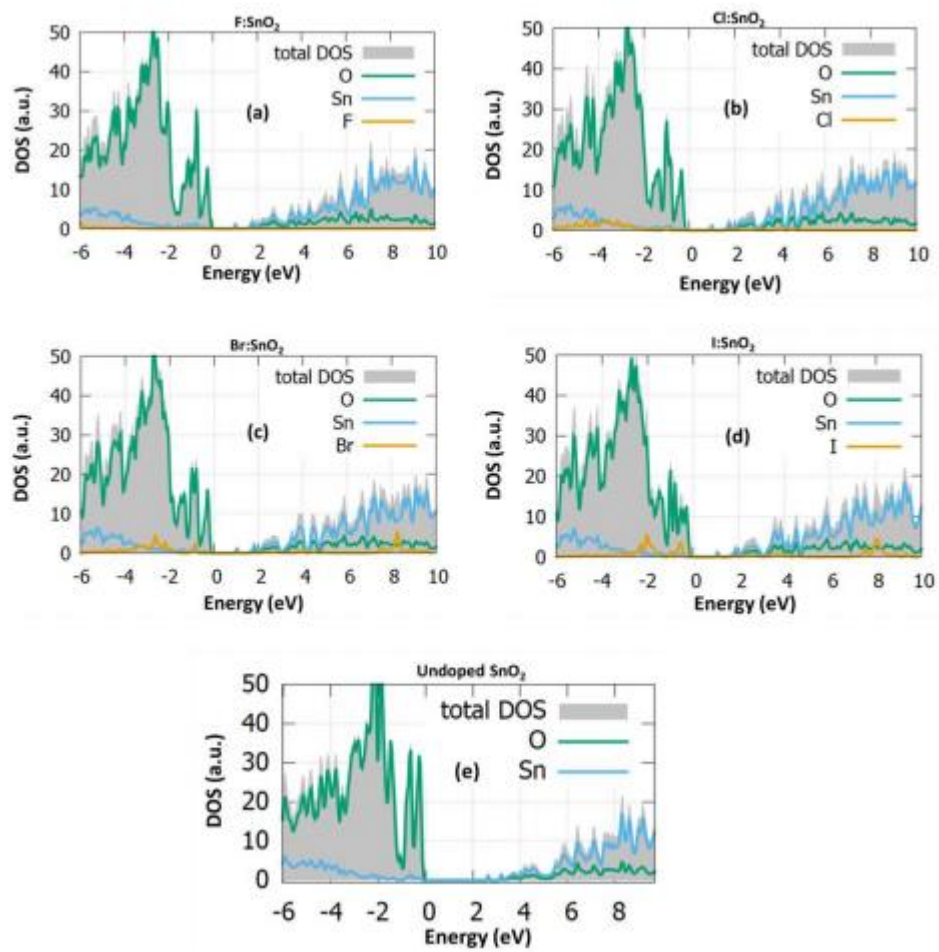
Η επίδραση της ντοπαρισμένης επιφάνειας του  $SnO_2$  με διάφορα άτομα θα πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου η απόκριση και η ευαισθησία των υλικών ανίχνευσης να αυξηθεί. Σε σύγκριση με τις προσομοιώσεις των επιδράσεων του ντοπαρίσματος στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του υλικού του συστήματος (bulk) του  $SnO_2$ , οι θεωρητικές προσομοιώσεις του επιφανειακού συστήματος πραγματοποιούνται σπανιότερα. Για την εξέταση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας τόσο πριν όσο και μετά το ντοπαρίσμα με αλογόνα, έγινε προσομοίωση της επιφάνειας με προσανατολισμό (110) (Εικόνα 24), όπου τα δύο πάνω στρώματα αντιπροσωπεύουν την επιφάνεια και είναι εντελώς χαλαρά, ενώ τα δύο κάτω στρώματα αντιπροσωπεύουν μια περιοχή bulk και διατηρήθηκαν σταθερά. Η πιο σταθερή

επιφάνεια χαμηλού δείκτη θεωρείται η όψη  $SnO_2(110)$  και γι' αυτό χρησιμοποιείται συχνά σε προσομοιώσεις ιδιοτήτων επιφάνειας  $SnO_2$  [135].



Εικόνα 24. Αναπαράσταση της επιφάνειας  $SnO_2$  (110): (α) εμπρόσθια όψη και (β) επάνω όψη.

Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι οι θέσεις υποκατάστασης οξυγόνου μπορούν να δεχτούν ντοπάρισμα αλογόνου. Στην Εικόνα 25, παρουσιάζεται το DOS για κάθε υπερκυψελίδα και στην Εικόνα 25e το DOS της μη ντοπαρισμένης υπερκυψελίδας, για λόγους αναφοράς. Η ηλεκτρική δομή του  $SnO_2$  έχει προβλεφθεί με ακρίβεια χρησιμοποιώντας το συναρτησιοειδές υβριδικό PBE0. Η τιμή του ενεργειακού διάκενου της μη ντοπαρισμένης επιφάνειας υπολογίστηκε στα 2.5 eV, η οποία είναι σε καλή συμφωνία με άλλες σχετικές έρευνες DFT [136]. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι όλα τα σενάρια ντοπαρίσματος με αλογόνα είχαν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη τιμή ενεργειακού διάκενου, σε αυτό το επίπεδο υψηλής ενέργειας, με τιμή 1.43 eV. Όλα τα προαναφερθέντα ευρήματα αποκαλύπτουν ότι το ντοπάρισμα αλογόνου στο  $SnO_2$  έχει ευνοϊκά χαρακτηριστικά για χρήση σε αισθητήρες [107].



Εικόνα 25. Ηλεκτρονική δομή : (a) F: SnO<sub>2</sub>, (b) Cl: SnO<sub>2</sub>, (c) Br: SnO<sub>2</sub>, (d) I: SnO<sub>2</sub> και (e) μη ντοπαρισμένο SnO<sub>2</sub>. [107].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σημαντικό πλεονέκτημα των MOS αποτελεί η ευαισθησία και η επιλεκτικότητα τους. Στόχος των επιστημόνων είναι η περαιτέρω βελτίωση των πιο πάνω χαρακτηριστικών. Διαχρονικά έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μέθοδοι προς τον σκοπό αυτό, με επικρατέστερη την μέθοδο ντοπαρίσματος. Η ατελής μορφή του  $SnO_2$ , καθώς και τα θετικά αποτελέσματα από το ντοπαρίσμα του με διαφορετικά στοιχεία, έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον στην ερευνητική κοινότητα.

Στην παρούσα πτυχιακή μελετήθηκε η επίδραση της ακούσιας υπολειμματικής παρουσίας άνθρακα και χλωρίου στο  $SnO_2$ , που οφείλονται είτε στην μέθοδο κατασκευής του είτε στις πρόδρομες οσίες, στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του, χρησιμοποιώντας υπολογισμούς DFT. Συνάγεται ότι, το χλώριο και ο άνθρακας δεν φαίνεται να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο ενεργειακό διάκενο σε αυτές τις συγκεντρώσεις, παράγουν όμως καταστάσεις γύρω από ζώνη σθένους και την ζώνη αγωγιμότητας, οι οποίες έχουν αντίκτυπο στην αγωγιμότητα του λεπτού υμενίου. Ως εκ τούτου οι εν λόγω προσμίξεις, μπορούν να επηρεάσουν την ηλεκτρική τους αντίσταση των υμενίων και κατ' επέκταση την αποτελεσματικότητα του αισθητήρα αερίου με βάση το  $SnO_2$ .

Εν συνεχεία, για την περιγραφή της συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού, έγινε χρήση του λογισμικού CASTEP. Για δε την μελέτη των δομικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA) και για την μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων το υβριδικό PBE0. Μελετήσαμε την εξάρτηση της συνολικής ενέργειας για το ρουτίλιο  $SnO_2$  από την ενέργεια αποκοπής (Ecut), και επιλέγηκε ως ιδανικότερη ενέργεια αποκοπής τα 600 eV.

Κατόπιν, εξετάστηκε η αλληλεπίδραση του ντοπαρισμένου με αλογόνα  $SnO_2$  και του υδρογόνου. Η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση των αλλαγών στις δομικές, θερμοδυναμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του  $SnO_2$ , λόγω της πρόσμιξης αλογόνου. Η πυκνότητα των καταστάσεων (DOS) πριν



και μετά το ντοπάρισμα με αλογόνα έχει υπολογιστεί προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των αλογόνων και οι αλλαγές στη δομή ζώνης του  $SnO_2$ . Παρατηρείται ότι η ενδοπλεγματική ενσωμάτωση αλογόνων (F, Cl, Br, I) στο  $SnO_2$  καθώς η προσθήκη αλογόνων στη θέση υποκατάστασης O, προκαλεί μείωση του ενεργειακού διάκενου και στις δυο περιπτώσεις και επιπλέον παράγονται καταστάσεις κοντά στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Από τα πιο πάνω αποδεικνύεται ότι, το ενδοπλεγματικό ντοπάρισμα με αλογόνα του  $SnO_2$ , δρα ως απλός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι τέτοιες καταστάσεις κενών θέσεων κοντά στην μέγιστη ζώνη σθένους και στην ζώνη αγωγιμότητας, δρουν ως ρηχοί και βαθιοί αποδέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Ως εκ τούτου η απόδοση του ντοπαρισμένου  $SnO_2$  ενισχύεται. Η δε μείωση στο ενεργειακό διάκενο μπορεί να βοηθήσει τον αισθητήρα αερίου να λειτουργήσει ακόμα καλύτερα, εφόσον έναν μικρότερο ενεργειακό διάκενο διευκολύνει την μετάβαση του φορέα φόρτισης, η οποία μπορεί να είναι επωφελής για την προσρόφηση οξυγόνου. Επιπλέον η αύξηση της ενέργειας Fermi επηρεάζει τις ιδιότητες αγωγιμότητας της επιφάνειας του υλικού και τέλος οι καταστάσεις μεσαίου διάκενου, μπορεί να είναι πλεονεκτικές για εφαρμογές ανίχνευσης, επειδή παγιδεύουν ηλεκτρόνια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το προσροφημένο οξυγόνο και επιταχύνουν τη διαδικασία ανίχνευσης όταν εισάγονται μόρια αερίου. Καταληκτικά, η πρόσμιξη αλογόνων στην δομή του  $SnO_2$  μπορεί να έχει ευνοϊκά χαρακτηριστικά για χρήση σε αισθητήρες.

## 6.1 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Η πρόοδος και η εξέλιξη σύγχρονων εργαλείων μάς επιτρέπει ουσιαστικά να κρυφοκοιτάξουμε βαθύτερα ακόμη και στη διαμόρφωση πολύπλοκων μορίων. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι ερευνητές έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο στην κατανόηση της θεμελιώδους φύσης των νανοϋλικών. Με τη βοήθεια εξελιγμένων πακέτων προσομοίωσης και οπλισμένοι με υπολογιστές υψηλής απόδοσης έχουν μελετήσει εκτενώς την κρυσταλλική γεωμετρία, τις δομές ζωνών και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες πολυάριθμων υλικών. Τις επόμενες μέρες η νανοτεχνολογία θα πρέπει να ασχοληθεί με τη βελτίωση του τρόπου ζωής των απλών ανθρώπων ώστε να είναι πιο άνετος και πιο ασφαλής. Η νανοτεχνολογία προσφέρει τον έλεγχο των πρωταρχικών

δομικών στοιχείων των υλικών και την επακόλουθη συναρμολόγησή τους σε συσκευές για προηγμένες εφαρμογές. Με αυτό το ευρύ υπόβαθρο, η έρευνα για το  $SnO_2$ , βασίζεται στην αξιοποίηση των χαρακτηριστικών του σε μη συμβατικές και ανανεώσιμες ενεργειακές συσκευές, προσαρμοσμένους καταλύτες κ.α., τα οποία ενδεικτικά αναφέρονται πιο κάτω.

Το οξείδιο κασσίτερου / ινδίου (ΙΤΟ) θα συνεχίσει να αποτελεί σημαντικό παράγοντα στις φωτοβολταϊκές συσκευές. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες επιφυλάξεις σχετικά με το ρόλο του στις οθόνες αφής και στις πιθανές κυλιόμενες οθόνες επόμενης γενιάς, αν και η αγωγιμότητας του ΙΤΟ προηγείται σε σχέση με άλλα υλικά. Η σμίκρυνση των συσκευών στη νανοκλίμακα θα προσφέρει πρόσθετο πλεονέκτημα στην υπάρχουσα τεχνολογική δυνατότητα των εργαλείων ανίχνευσης αερίων και pH (πεχά) με βάση το  $SnO_2$ . Στην πραγματικότητα, η σμίκρυνση των αισθητήρων pH είναι ζωτικής σημασίας σε πολλές βιοχημικές, χημικές ή βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH. Για τις μπαταρίες αποθήκευσης ιόντων λιθίου υψηλής χωρητικότητας οι προκλήσεις είναι η ανάπτυξη φθηνών, φιλικών προς το περιβάλλον καθόδων και ανόδων. Η ανάπτυξη νέων υλικών υποδοχής με υψηλή ηλεκτροχημική χωρητικότητα και ενεργειακή πυκνότητα, διατηρώντας παράλληλα καλή δομική και χημική σταθερότητα που απαιτείται για μακροχρόνιες κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, είναι απαραίτητη. Αυτές οι ιδιότητες θα υλοποιηθούν με εξελιγμένες νανοτεχνολογίες που βασίζονται στην αυτοσυναρμολόγηση και σε πολύ εξελιγμένες διατάξεις σε μοτίβα. Οι βιομηχανικές εφαρμογές τέτοιων συσκευών θα φέρουν σε επαφή επιστήμονες υλικών, ηλεκτρονικούς, μηχανολόγους μηχανικούς και θεωρητικούς. Ο προσεκτικός έλεγχος της επιφάνειας, της διεπιφάνειας και της γεωμετρικής διαμόρφωσης των υλικών θα φέρει μια νέα εποχή στην πρακτική εφαρμογή της νανοτεχνολογίας. Οι αισθητήρες με βάση το οξείδιο του κασσίτερου και άλλα οξείδια έχουν την ιδιαίτερη ικανότητα επαναχρησιμοποίησης για άπειρες περιπτώσεις.

Τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής, τα οποία αποδεικνύουν ότι τα ηλεκτρονικά και οπτικά χαρακτηριστικά του  $SnO_2$  δυνατό να βελτιωθούν με την πρόσμιξη αλογόνων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν από την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη

των πιο πάνω πιθανών εφαρμογών και να ενθαρρύνουν την έρευνα για εναλλακτικές προσμίξεις που μπορούν να βελτιώσουν περαιτέρω την απόδοση των διατάξεων  $SnO_2$ .

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mirzaei, S. G. Leonardi, και G. Neri. 2016. 'Detection of Hazardous Volatile Organic Compounds (VOCs) by Metal Oxide Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review'. *Ceramics International* 42(14): 15119–41.
- [2] Heilig, A. κ.ά. 1997. 'Gas Identification by Modulating Temperatures of SnO<sub>2</sub>-Based Thick Film Sensors'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 43(1): 45–51.
- [3] Sharma, S. and Madou, M., 2012. A new approach to gas sensing with nanotechnology. 'A new approach to gas sensing with nanotechnology | Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences'.
- [4] 'Gas Sensor - an overview | ScienceDirect Topics'.
- [5] Manisalidis, Ioannis, Elisavet Stavropoulou, Agathangelos Stavropoulos, και Eugenia Bezirtzoglou. 2020. 'Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review'. *Frontiers in Public Health* 8: 14.
- [6] Alizadeh, Naader, Hoda Jamalabadi, και Farnaz Tavoli. 2020. 'Breath Acetone Sensors as Non-Invasive Health Monitoring Systems: A Review'. *IEEE Sensors Journal* 20(1): 5–31.
- [7] Burgués, Javier, Juan Manuel Jiménez-Soto, και Santiago Marco. 2018. 'Estimation of the Limit of Detection in Semiconductor Gas Sensors through Linearized Calibration Models'. *Analytica Chimica Acta* 1013: 13–25.
- [8] Stetter, Joseph R., και Jing Li. 2008. 'Amperometric Gas Sensors A Review'. *Chemical Reviews* 108(2): 352–66.
- [9] Dey, Ananya. 2018. 'Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors: A Review'. *Materials Science and Engineering: B* 229: 206–17.
- [10] Huang, Jin, και Qing Wan. 2009. 'Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures'. *Sensors* 9(12): 9903–24.
- [11] Liu, Xiao κ.ά. 2012. 'A Survey on Gas Sensing Technology'. *Sensors* 12(7): 9635–65.
- [12] Xu, Lei κ.ά. 2015. 'Micro/Nano Gas Sensors: A New Strategy Towards In-Situ Wafer-Level Fabrication of High-Performance Gas Sensing Chips'. *Scientific Reports* 5(1): 10507.

- [13] Hassan, Hassan Shokry, και Marwa Farouk Elkady. 2020. 'Semiconductor Nanomaterials for Gas Sensor Applications'. Στο Environmental Nanotechnology Volume 3, Cham: Springer International Publishing, 305–55.
- [14] Zhang, Wen-Hui, και Wei-De Zhang. 2008. 'Fabrication of SnO<sub>2</sub>–ZnO Nanocomposite Sensor for Selective Sensing of Trimethylamine and the Freshness of Fishes'. Sensors and Actuators B: Chemical 134(2): 403–8.
- [15] D'Amico, A., και C. Di Natale. 2001. 'A Contribution on Some Basic Definitions of Sensors Properties'. IEEE Sensors Journal 1(3): 183–90.
- [16] Fine, George F., Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja, και Russell Binions. 2010. 'Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring'. Sensors 10(6): 5469–5502.
- [17] Bhati, Vijendra Singh, Mirabbos Hojamberdiev, και Mahesh Kumar. 2020. 'Enhanced Sensing Performance of ZnO Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review'. Energy Reports 6: 46–62.
- [18] Morrison, S. Roy. 1981. 'Semiconductor Gas Sensors'. Sensors and Actuators 2: 329–41.
- [19] Korotcenkov, G., και B. K. Cho. 2014. 'Engineering Approaches to Improvement of Conductometric Gas Sensor Parameters. Part 2: Decrease of Dissipated (Consumable) Power and Improvement Stability and Reliability'. Sensors and Actuators B: Chemical 198: 316–41.
- [20] Meng, Gang κ.ά. 2016. 'Nanoscale Thermal Management of Single SnO<sub>2</sub> Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor'. ACS Sensors 1(8): 997–1002.
- [21] Sahm, T., A. Gurlo, N. Bârsan, και U. Weimar. 2006. 'Basics of Oxygen and SnO<sub>2</sub> Interaction; Work Function Change and Conductivity Measurements'. Sensors and Actuators B: Chemical 118(1): 78–83
- [22] Korotcenkov, G κ.ά. 2003. 'Influence of Surface Pd Doping on Gas Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Spray Pirolysis'. Thin Solid Films 436(1): 119–26.
- [23] Di, Stefano, Michele Fabiano, Paolo Prinetto, και Maurizio Carami. 2011. 'Design Issues and Challenges of File Systems for Flash Memories'. Στο Flash Memories, επιμ. Igor Stievano. InTech.

- [24] D'Amico, A., και C. Di Natale. 2001. 'A Contribution on Some Basic Definitions of Sensors Properties'. *IEEE Sensors Journal* 1(3): 183–90.
- [25] Korotcenkov, Ghenadii. 2013. 'Introduction'. Στο *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches, Integrated Analytical Systems*, επιμ. Ghenadii Korotcenkov. New York, NY: Springer, 1–45.
- [26] Ali, Farida Ashraf, Dilip Kumar Mishra, Rasmita Nayak, και Binita Nanda. 2022. 'Solid-State Gas Sensors: Sensing Mechanisms and Materials'. *Bulletin of Materials Science* 45(1): 15.
- [27] Zhang, Wen-Hui, και Wei-De Zhang. 2008. 'Fabrication of SnO<sub>2</sub>–ZnO Nanocomposite Sensor for Selective Sensing of Trimethylamine and the Freshness of Fishes'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 134(2): 403–8.
- [28] Wang, Shurong κ.ά. 2015. 'One-Pot Synthesis of 3D Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures and Their Application for Gas Sensor'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 207: 83–89.
- [29] Nicoletti, S, L Dori, G. C Cardinali, και A Parisini. 1999. 'Gas Sensors for Air Quality Monitoring: Realisation and Characterisation of Undoped and Noble Metal-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Sensing Films Deposited by the Pulsed Laser Ablation'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 60(2): 90–96.
- [30] Godinho, Kate G., Aron Walsh, και Graeme W. Watson. 2009. 'Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub>'. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(1): 439–48.
- [31] Jia, Xiangrui κ.ά. 2023. 'Polyhydroxy Compound Modifying SnO<sub>2</sub> for High-Performance and Stable Perovskite Solar Cells'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 656: 130318.
- [32] Nicoletti, S, L Dori, G. C Cardinali, και A Parisini. 1999. 'Gas Sensors for Air Quality Monitoring: Realisation and Characterisation of Undoped and Noble Metal-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Sensing Films Deposited by the Pulsed Laser Ablation'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 60(2): 90–96.
- [33] Iacchetti, A. κ.ά. 2012. 'Hopping photoconductivity in an exponential density of states'. *Applied Physics Letters* 101(10): 103307.

- [34] Francioso, L. 2014. '5 - Chemiresistor Gas Sensors Using Semiconductor Metal Oxides'. Στο *Nanosensors for Chemical and Biological Applications*, επιμ. Kevin C. Honeychurch. Woodhead Publishing, 101–24.
- [35] Franke, Marion E., Tobias J. Koplin, και Ulrich Simon. 2006. 'Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?' *Small* 2(1): 36–50.
- [36] Williams, David E. 1999. 'Semiconducting Oxides as Gas-Sensitive Resistors'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 57(1): 1–16.
- [37] Sahner, K., και H. L. Tuller. 2010. 'Novel Deposition Techniques for Metal Oxide: Prospects for Gas Sensing'. *Journal of Electroceramics* 24(3): 177–99.
- [38] Kim, Hyo-Joong, και Jong-Heun Lee. 2014. 'Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using P-Type Oxide Semiconductors: Overview'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 192: 607–27.
- [39] Zeng, Qinghao, Yanfa Cui, Lianfeng Zhu, και Youwei Yao. 2020. 'Increasing Oxygen Vacancies at Room Temperature in SnO<sub>2</sub> for Enhancing Ethanol Gas Sensing'. *Materials Science in Semiconductor Processing* 111: 104962.
- [40] Fazio, Enza κ.ά. 2021. 'Metal-Oxide Based Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Their Applications in Electrical and Electrochemical Sensors'. *Sensors* 21(7): 2494.
- [41] Korotcenkov, G. 2008. 'The Role of Morphology and Crystallographic Structure of Metal Oxides in Response of Conductometric-Type Gas Sensors'. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 61(1): 1–39.
- [42] Yamazoe, Noboru, και Kengo Shimano. 2010. 'Theoretical Approach to the Rate of Response of Semiconductor Gas Sensor'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 150(1): 132–40.
- [43] Traversa, Enrico. 1995. 'Ceramic Sensors for Humidity Detection: The State-of-the-Art and Future Developments'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 23(2): 135–56.
- [44] Wang, Chengxiang κ.ά. 2010. 'Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors'. *Sensors* 10(3): 2088–2106.
- [45] Betty, C. A., και Sipra Choudhury. 2016. 'Charge Carrier Transport in Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Thin Film Sensor and Temperature Dependence of Toxic Gas Sensitivity'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 237: 787–94.

- [46] Ahlers, S., G. Müller, και T. Doll. 2005. 'A Rate Equation Approach to the Gas Sensitivity of Thin Film Metal Oxide Materials'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 107(2): 587–99.
- [47] Meñil, F., C. Lucat, και H. Debe´da. 1995. 'The Thick-Film Route to Selective Gas Sensors'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 25(1): 415–20.
- [48] Ivanov, P. κ.ά. 2004. 'Development of High Sensitivity Ethanol Gas Sensors Based on Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Surfaces'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 99(2): 201–6.
- [49] Barbosa, Martin S. κ.ά. 2017. 'Gas Sensor Properties of Ag- and Pd-Decorated SnO Micro-Disks to NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO: Catalyst Enhanced Sensor Response and Selectivity'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 239: 253–61.
- [50] Yamazoe, Noboru. 2005. 'Toward Innovations of Gas Sensor Technology'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108(1): 2–14.
- [51] Tyagi, Punit, Anjali Sharma, Monika Tomar, και Vinay Gupta. 2016. 'Metal Oxide Catalyst Assisted SnO<sub>2</sub> Thin Film Based SO<sub>2</sub> Gas Sensor'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 224: 282–89.
- [52] Lee, Chang-Seop, Jong-Ha Choi, και Young-Ho Park. 2015. 'Development of Metal-Loaded Mixed Metal Oxides Gas Sensors for the Detection of Lethal Gases'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29: 321–29.
- [53] Gao, Hongyu κ.ά. 2018. 'Ultrasensitive and Low Detection Limit of Toluene Gas Sensor Based on SnO<sub>2</sub>-Decorated NiO Nanostructure'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 255: 3505–15.
- [54] Wang, Xiaofeng, Hongwei Qin, Yanping Chen, και Jifan Hu. 2014. 'Sensing Mechanism of SnO<sub>2</sub> (110) Surface to CO: Density Functional Theory Calculations'. *The Journal of Physical Chemistry C* 118(49): 28548–61.
- [55] Tournier, Guy, και Christophe Pijolat. 1999. 'Influence of Oxygen Concentration in the Carrier Gas on the Response of Tin Dioxide Sensor under Hydrogen and Methane'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 61(1): 43–50.
- [56] Hübner, M., R. G. Pavelko, N. Barsan, και U. Weimar. 2011. 'Influence of Oxygen Backgrounds on Hydrogen Sensing with SnO<sub>2</sub> Nanomaterials'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 154(2): 264–69.



- [57] Bârsan, N., M. Hübner, και U. Weimar. 2011. 'Conduction Mechanisms in SnO<sub>2</sub> Based Polycrystalline Thick Film Gas Sensors Exposed to CO and H<sub>2</sub> in Different Oxygen Backgrounds'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 157(2): 510–17.
- [58] Xue, Y. B., και Z. A. Tang. 2009. 'Density Functional Study of the Interaction of CO with Undoped and Pd Doped SnO<sub>2</sub>(110) Surface'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 138(1): 108–12.
- [59] Wang, Feng κ.ά. 2016. 'Adsorption Mechanism of Cu-Doped SnO<sub>2</sub> (110) Surface toward H<sub>2</sub> Dissolved in Power Transformer'. *Journal of Nanomaterials* 2016: e3087491.
- [60] Yamazoe, Noboru. 2005. 'Toward Innovations of Gas Sensor Technology'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108(1): 2–14.
- [61] Zakaryan, Hayk, και V. Aroutiounian. 2017. 'CO Gas Adsorption on SnO<sub>2</sub> Surfaces: Density Functional Theory Study'. *Sensors and Transducers* 212.
- [62] Lu, Zhansheng κ.ά. 2014. 'Direct CO Oxidation by Lattice Oxygen on the SnO<sub>2</sub>(110) Surface: A DFT Study'. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(24): 12488–94.
- [63] Li, Shasha, Zhansheng Lu, Zongxian Yang, και Xingli Chu. 2014. 'The Sensing Mechanism of Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Surface toward CO: A First-Principle Study'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 202: 83–92.
- [64] Yang, Wen-Hua, Wen-Cai Lu, Xu-Yan Xue, και Qin-Jun Zang. 2015. 'A Theoretical Study on CO Sensing Mechanism of In-Doped SnO<sub>2</sub> (110) Surface'. *Computational and Theoretical Chemistry* 1069: 119–24.
- [65] Inerbaev, Talgat M., Yoshiyuki Kawazoe, και Sudipta Seal. 2010. 'Theoretical calculations of hydrogen adsorption by SnO<sub>2</sub> (110) surface: Effect of doping and calcination'. *Journal of Applied Physics* 107(10): 104504.
- [66] Chen, Yanping, Hongwei Qin, και Jifan Hu. 2018. 'CO Sensing Properties and Mechanism of Pd Doped SnO<sub>2</sub> Thick-Films'. *Applied Surface Science* 428: 207–17.
- [67] Giustino, Feliciano. 2014. *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press.
- [68] Zurek, Eva D. 2006. 'Density Functional Theory (DFT) Studies of Solids and Molecules'. : 163.
- [69] Kohn, Walter, και Ann E. Mattsson. 1998. 'Edge Electron Gas'. *Physical Review Letters* 81(16): 3487–90.

- [70] Hohenberg, P., και W. Kohn. 1964. 'Inhomogeneous Electron Gas'. *Physical Review* 136(3B): B864–71.
- [71] Görling, Andreas. 1999. 'Density-Functional Theory beyond the Hohenberg-Kohn Theorem'. *Physical Review A* 59(5): 3359–74.
- [72] Takenaka, Shoichi κ.ά. 2003. 'Pore Size Control of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Prepared by Using Stearic Acid'. *Microporous and Mesoporous Materials* 59(2): 123–31.
- [73] Parrill, Abby L., και Kenny B. Lipkowitz. 2016. *Reviews in Computational Chemistry, Volume 29*. John Wiley & Sons.
- [74] DiLabio, Gino A., και Alberto Otero-de-la-Roza. 2016. 'Noncovalent Interactions in Density Functional Theory'. Στο *Reviews in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 1–97.
- [75] Ceperley, D. M., και B. J. Alder. 1980. 'Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method'. *Physical Review Letters* 45(7): 566–69.
- [76] Burke, Kieron. 2012. 'Perspective on density functional theory'. *The Journal of Chemical Physics* 136(15): 150901.
- [77] Lee, Chengteh, Weitao Yang, και Robert G. Parr. 1988. 'Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density'. *Physical Review B* 37(2): 785–89.
- [78] Perdew, John P., Kieron Burke, και Matthias Ernzerhof. 1996. 'Generalized Gradient Approximation Made Simple'. *Physical Review Letters* 77(18): 3865–68.
- [79] Kittel, Charles. 2005. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley.
- [80] Monkhorst, Hendrik J., και James D. Pack. 1976. 'Special points for Brillouin-zone integrations'. *Physical Review B* 13(12): 5188–92.
- [81] Payne, M. C. κ.ά. 1992. 'Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients'. *Reviews of Modern Physics* 64(4): 1045–97.
- [82] Segall, M. D. κ.ά. 2002. 'First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code'. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717.
- [83] Vanderbilt, David. 1990. 'Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism'. *Physical Review B* 41(11): 7892–95.

- [84] Kiarii, Ephraim M., Krishna K. Govender, Patrick G. Ndungu, και Penny P. Govender. 2017. 'The Generation of Charge Carriers in Semi Conductors – A Theoretical Study'. *Chemical Physics Letters* 678: 167–76.
- [85] Paier, J. κ.ά. 2006. 'Screened hybrid density functionals applied to solids'. *The Journal of Chemical Physics* 124(15): 154709.
- [86] Heilig, A. κ.ά. 1997. 'Gas Identification by Modulating Temperatures of SnO<sub>2</sub>-Based Thick Film Sensors'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 43(1): 45–51.
- [87] Lee, Sang Ho, David M. Hoffman, Allan J. Jacobson, και T. Randall Lee. 2013. 'Transparent, Homogeneous Tin Oxide (SnO<sub>2</sub>) Thin Films Containing SnO<sub>2</sub>-Coated Gold Nanoparticles'. *Chemistry of Materials* 25(23): 4697–4702.
- [88] Batzill, Matthias, και Ulrike Diebold. 2005. 'The Surface and Materials Science of Tin Oxide'. *Progress in Surface Science* 79(2): 47–154.
- [89] Wang, Hongkang, και Andrey L. Rogach. 2014. 'Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications'. *Chemistry of Materials* 26(1): 123–33.
- [90] Takenaka, Shoichi κ.ά. 2003. 'Pore Size Control of Mesoporous SnO<sub>2</sub> Prepared by Using Stearic Acid'. *Microporous and Mesoporous Materials* 59(2): 123–31.
- [91] Degler, David. 2017. 'Spectroscopic Insights in the Gas Detection Mechanism of Tin Dioxide Based Gas Sensors'.
- [92] Ghoshtagore, R. N. 1978. 'Mechanism of CVD Thin Film SnO<sub>2</sub> Formation'. *Journal of The Electrochemical Society* 125(1): 110.
- [93] Seebauer, Edmund G., και Meredith C. Kratzer. 2006. 'Charged Point Defects in Semiconductors'. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 55(3): 57–149.
- [94] Zhang, Wen-Hui, και Wei-De Zhang. 2008. 'Fabrication of SnO<sub>2</sub>-ZnO Nanocomposite Sensor for Selective Sensing of Trimethylamine and the Freshness of Fishes'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 134(2): 403–8.
- [95] Bahmani, Mohammad κ.ά. 2020. 'Electronic Properties of Defective MoS<sub>2</sub> Monolayers Subject to Mechanical Deformations: A First-Principles Approach'. *physica status solidi (b)* 257(5): 1900541.
- [96] Medvedeva, J. E., και A. J. Freeman. 2005. 'Combining High Conductivity with Complete Optical Transparency: A Band Structure Approach'. *Europhysics Letters* 69(4): 583.

- [97] Das, Soumen, και V. Jayaraman. 2014. 'SnO<sub>2</sub>: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors'. *Progress in Materials Science* 66: 112–255.
- [98] Guo, Jian. 2019. 'Two-Dimensional Semiconductor and Heterostructure for Novel Electronics and Optoelectronics'. UCLA.
- [99] Rantala, Tapio T, Tuomo S Rantala, και Vilho Lantto. 2000. 'Electronic Structure of SnO<sub>2</sub> (110) Surface'. *Materials Science in Semiconductor Processing* 3(1): 103–7.
- [100] Oviedo, J, και M. J Gillan. 2000. 'The Energetics and Structure of Oxygen Vacancies on the SnO<sub>2</sub>(110) Surface'. *Surface Science* 467(1): 35–48.
- [101] Batzill, Matthias κ.ά. 2005. 'Gas-Phase-Dependent Properties of Sn O<sub>2</sub> (110), (100), and (101) Single-Crystal Surfaces: Structure, Composition, and Electronic Properties'. *Physical Review B* 72(16): 165414.
- [102] Pi, Li, Shixiong Zhang, Shun Tan, και Yuheng Zhang. 2006. 'Erratum: "Exchange Bias-like Phenomenon in SrRuO<sub>3</sub>" [Appl. Phys. Lett. 88, 102502 (2006)]'. *Applied Physics Letters* 89(3): 039902.
- [103] Causà, M, Michele Pavone, F Trani, και Vincenzo Barone. 2009. 'Computational materials science at work: Density functional based study of structural and optical properties of tin oxide surface'. *Nuovo Cimento B* 123: 1381.
- [104] Xu, Chaonan, Jun Tamaki, Norio Miura, και Noboru Yamazoe. 1991. 'Grain Size Effects on Gas Sensitivity of Porous SnO<sub>2</sub>-Based Elements'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 3(2): 147–55.
- [105] Ponce, M. A., C. M. Aldao, και M. S. Castro. 2003. 'Influence of Particle Size on the Conductance of SnO<sub>2</sub> Thick Films'. *Journal of the European Ceramic Society* 23(12): 2105–11.
- [106] Volintiru, I., A. de Graaf, J. van Deelen, και P. Poodt. 2011. 'The Influence of Methanol Addition during the Film Growth of SnO<sub>2</sub> by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition'. *Thin Solid Films* 519(19): 6258–63.
- [107] Filippatos, Petros-Panagis.' Temperature- and ambient-induced band structure changes in tin oxide to optimize nanosensors for safety applications' (δεν έχει ακόμη δημοσιευθεί)
- [108] Filippatos, Petros-Panagis κ.ά. 2021. 'Defect Processes in Halogen Doped SnO<sub>2</sub>'. *Applied Sciences* 11(2): 551.

- [109] Lu Peng-Fei<sup>1</sup>, Shen Yue. 2012. 'Electronic Structure and Optical Properties of Antimony-Doped SnO<sub>2</sub> from First-Principle Study'. *Communications in Theoretical Physics* 57(1): 145.
- [110] Hoa Hong, Nguyen κ.ά. 2011. 'Ferromagnetism in C-doped SnO<sub>2</sub> thin films'. *Applied Physics Letters* 99(5): 052505.
- [111] Filippatos, Petros-Panagis κ.ά. 2020. 'Atomic structure and electronic properties of hydrogenated X (=C, Si, Ge, and Sn) doped TiO<sub>2</sub>: A theoretical perspective'. *AIP Advances* 10(11): 115316.
- [112] Brousse, T., και D. M. Schleich. 1996. 'Sprayed and Thermally Evaporated SnO<sub>2</sub> Thin Films for Ethanol Sensors'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 31(1): 77–79.
- [113] Vincent, Colin A. 1972. 'The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide'. *Journal of The Electrochemical Society* 119(4): 515.
- [114] Li, Zhong κ.ά. 2018. 'Resistive-Type Hydrogen Gas Sensor Based on TiO<sub>2</sub>: A Review'. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(45): 21114–32.
- [115] Zhong, Hao κ.ά. 2017. 'An One-Step Approach towards Hydrogen Production and Storage through Regeneration of NaBH<sub>4</sub>'. *Energy Storage Materials* 7: 222–28.
- [116] Mohammadfam, Iraj, και Esmaeil Zarei. 2015. 'Safety Risk Modeling and Major Accidents Analysis of Hydrogen and Natural Gas Releases: A Comprehensive Risk Analysis Framework'. *International Journal of Hydrogen Energy* 40(39): 13653–63.
- [117] Vijayalakshmi, K., K. Karthick, P. Deepak Raj, και M. Sridharan. 2014. 'Influence of Thickness of MgO Overlayer on the Properties of ZnO Thin Films Prepared on C-Plane Sapphire for H<sub>2</sub> Sensing'. *Ceramics International* 40(1, Part A): 827–33.
- [118] Li, Yina κ.ά. 2018. 'Optical Hydrogen Sensor Based on PDMS-Formed Double-C Type Cavities with Embedded Pt-Loaded WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 276: 23–30.
- [119] Kim, Seil κ.ά. 2017. 'Fabrication and Characterization of Thermochemical Hydrogen Sensor with Laminated Structure'. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(1): 749–56.
- [120] Drmosh, Q. A., και Z. H. Yamani. 2016. 'Hydrogen Sensing Properties of Sputtered ZnO Films Decorated with Pt Nanoparticles'. *Ceramics International* 42(10): 12378–84.

- [121] Zhang, Zili κ.ά. 2019. 'Optimizing the Gas Sensing Characteristics of Co-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Film Based Hydrogen Sensor'. *Journal of Alloys and Compounds* 785: 819–25.
- [122] Nguyen, Kien κ.ά. 2017. 'Low-Temperature Prototype Hydrogen Sensors Using Pd-Decorated SnO<sub>2</sub> Nanowires for Exhaled Breath Applications'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 253: 156–63.
- [123] Bizhou, Lin κ.ά. 2018. 'Facile Synthesis and Remarkable Hydrogen Sensing Performance of Pt-Loaded SnO<sub>2</sub> Hollow Microspheres'. *Materials Research Bulletin* 106: 403–8.
- [124] Ivanov, P. κ.ά. 2004. 'Development of High Sensitivity Ethanol Gas Sensors Based on Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Surfaces'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 99(2): 201–6.
- [125] Li, Yuxiu κ.ά. 2017. 'Pd Nanoparticles Compositing SnO<sub>2</sub> Microspheres as Sensing Materials for Gas Sensors with Enhanced Hydrogen Response Performances'. *Journal of Alloys and Compounds* 710: 216–24.
- [126] Kang, Jun-gu, Joon-Shik Park, και Hoo-Jeong Lee. 2017. 'Pt-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Film Based Micro Gas Sensors with High Selectivity to Toluene and HCHO'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 248: 1011–16.
- [127] Becker, Th κ.ά. 2001. 'Gas Sensing Properties of Thin- and Thick-Film Tin-Oxide Materials'. *Sensors and Actuators B: Chemical* 77(1): 55–61.
- [128] Al-Jawad, Selma M. H. 2017. 'Influence of Multilayer Deposition on Characteristics of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Thin Films Produce by Sol-Gel Technique for Gas Sensor Application'. *Optik* 146: 17–26.
- [129] Zhang, F. P. κ.ά. 2011. 'Doping Induced Electronic Structure and Estimated Thermoelectric Properties of CaMnO<sub>3</sub> System'. *Physica B: Condensed Matter* 406(6): 1258–62.
- [130] Suffner, Jens, Péter Ágoston, Jens Kling, και Horst Hahn. 2010. 'Chemical Vapor Synthesis of Fluorine-Doped SnO<sub>2</sub> (FTO) Nanoparticles'. *Journal of Nanoparticle Research* 12(7): 2579–88.
- [131] Williamson, Benjamin A. D. κ.ά. 2020. 'Resonant Ta Doping for Enhanced Mobility in Transparent Conducting SnO<sub>2</sub>'. *Chemistry of Materials* 32(5): 1964–73.
- [132] Behtash, Maziar, Paul H. Joo, Safdar Nazir, και Kesong Yang. 2015. 'Electronic structures and formation energies of pentavalent-ion-doped SnO<sub>2</sub>: First-principles hybrid functional calculations'. *Journal of Applied Physics* 117(17): 175101.

- [133] Cheng, Daojian κ.ά. 2014. 'Computer Screening of Dopants for the Development of New SnO<sub>2</sub>-Based Transparent Conducting Oxides'. The Journal of Physical Chemistry C 118(4): 2037–43.
- [134] Cheng, Daojian κ.ά. 2014. 'Computer Screening of Dopants for the Development of New SnO<sub>2</sub>-Based Transparent Conducting Oxides'. The Journal of Physical Chemistry C 118(4): 2037–43.
- [135] Oviedo, J, και M. J Gillan. 2000. 'Energetics and Structure of Stoichiometric SnO<sub>2</sub> Surfaces Studied by First-Principles Calculations'. Surface Science 463(2): 93–101.
- [136] Cui, Shumao κ.ά. 2013. 'Indium-Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticle – Graphene Nanohybrids: Simple One-Pot Synthesis and Their Selective Detection of NO<sub>2</sub>'. Journal of Materials Chemistry A 1(14): 4462–67.
- [137] Ιστοσελίδα Castep 'CASTEP/About CASTEP'. <http://www.castep.org/CASTEP/CASTEP>
- [138] Ιστοσελίδα Castep 'CASTEP Geometry optimization'. <http://www.castep.org/CASTEP/CASTEP>
- [139] Ιστοσελίδα Castep 'Setting the exchange-correlation functional'. <http://www.castep.org/CASTEP/CASTEP>