

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ  
ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΣΕ ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ  
III-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ»

ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΟΦΙΚΙΤΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY

PhD THESIS

«DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS AND  
BIOSENSORS BASED ON HETEROSTRUCTURES AND  
NANOSTRUCTURES OF III-NITRIDES»

NIKOLETTA G. SOFIKITI

HERAKLIO 2009

*Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου ΠΕΝΕΔ 2003, με κωδικό 03ΕΔ436 και τίτλο: «Ανάπτυξη μικροσυστημάτων βιοαισθητήρων για τηλεμέτρηση τοξικών ουσιών».*

## ***ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ***

**Χανιωτάκης Νίκος (Επιβλέπων Καθηγητής)**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Μιχαλόπουλος Νίκος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Αναστασιάδης Σπύρος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Τρικαλίτης Παντελής**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Γεωργακίλας Αλέξανδρος**

Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

**Πελεκάνος Νίκος**

Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών  
Πανεπιστημίου Κρήτης

**Βαμβακάκη Μαρία**

Επίκουρος Καθηγήτρια Τμήματος Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών  
Πανεπιστημίου Κρήτης

## ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ν. Χανιωτάκη, για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα διατριβή. Ιδιαίτερα, όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Α. Γεωργακίλα, Ε. Ηλιόπουλο και Γ. Τσιακατούρα, από το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λείζερ (ΙΤΕ), για τα επίπεδα δείγματα που μου διέθεσαν, καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά τους, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο. Επίσης, από την ίδια ομάδα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Κ. Τσαγκαράκη για τη λήψη κάποιων φωτογραφιών SEM. Όσον αφορά τα δείγματα κρυσταλλικών νανοκολόνων, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους συνεργάτες μας από το Πολυτεχνείο της Μαδρίτης, και συγκεκριμένα τους E. Calleja, M. A. Sánchez-García, J. Grandal και M. Utrera.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους συναδέλφους Μαίρη Φουσκάκη και Βίκη Βαμβακάκη για την πραγματικά πολύτιμη συνεισφορά τους στην εργασία αυτή, αλλά και για την ουσιαστική συμπαράστασή τους στις δύσκολες περιόδους αυτής της διαδικασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας με τα οποία είχα τη χαρά να συνεργαστώ κατά τη διάρκεια των χρόνων αυτών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση και τη συνεχή στήριξη όλο αυτό το διάστημα.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>ABSTRACT</i>	1
<i>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</i>	5
<i>1. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ</i>	9
1.1 <i>Εισαγωγή</i>	9
1.2 <i>Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων</i>	12
1.3 <i>Βιοαισθητήρες</i>	17
1.4 <i>Χαρακτηριστικά Ποιότητας Χημικών Αισθητήρων</i>	23
<i>Βιβλιογραφία</i>	27
<i>2. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ</i>	29
2.1 <i>Ποτενσιομετρία</i>	29
2.2 <i>Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ISEs)</i>	31
<i>Βιβλιογραφία</i>	37
<i>3. ΕΝΖΥΜΙΚΟΙ ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ</i>	38
3.1 <i>Αρχή λειτουργίας</i>	38
3.2 <i>Κινητική ενζυμικών αντιδράσεων</i>	40
3.3 <i>Εξέλιξη ενζυμικών αμπερομετρικών βιοαισθητήρων</i>	42
3.4 <i>Υλικά κατασκευής ηλεκτροδίου εργασίας</i>	44
<i>Βιβλιογραφία</i>	46
<i>4. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΑ</i>	47
4.1 <i>Ιδιότητες και εφαρμογές των ημιαγωγών ΙΙΙ-νιτρίδια</i>	47
4.2 <i>Κρυσταλλική Δομή των ΙΙΙ-νιτριδίων – Δομή Βουρτζίτη</i>	51
4.3 <i>Κρυσταλλικές κατευθύνσεις και πεδία πόλωσης</i>	54
4.4 <i>Κρυσταλλικές νανοκλώνες ΙΙΙ-νιτριδίων</i>	58
4.5 <i>Εφαρμογές των ΙΙΙ-νιτριδίων σε χημικούς αισθητήρες</i>	61
<i>Βιβλιογραφία</i>	63
<i>5. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ &amp; ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ</i> <i>ΕΠΙΠΕΔΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ</i>	66
5.1 <i>Εισαγωγή</i>	66

5.2	Επίδραση της κρυσταλλικής κατεύθυνσης και της ηλεκτραρνητικότητας του μεταλλικού ατόμου στην ποτενσιομετρική απόκριση των ΙΙΙ-νιτριδίων	68
5.3	Ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων βασιζόμενων σε επίπεδους κρυστάλλους ΙΙΙ-νιτριδίων	88
	Βιβλιογραφία	96
6.	ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ & ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΝΑΝΟΚΟΛΟΝΕΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ	97
6.1	Εισαγωγή	97
6.2	Μελέτη της ποτενσιομετρικής απόκρισης κρυσταλλικών νανοκολώνων GaN και InN	99
6.3	Ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων βασιζόμενων σε κρυσταλλικές νανοκολόνες ΙΙΙ-νιτριδίων	107
	Βιβλιογραφία	113
7.	ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟΥΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ	114
7.1	Εισαγωγή	114
7.2	Διερεύνηση της χρήσης επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων ΙΙΙ-νιτριδίων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης	117
7.3	Ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης βασιζόμενων σε δομές ΙΙΙ-νιτριδίων	126
	Βιβλιογραφία	132
	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	133
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	135
	ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	136

## **ABSTRACT**

Chemical sensors are significant analytical instruments used for the determination of a wide variety of analytes. In comparison with other analytical methods, chemical sensors excel mainly because of their ability to monitor the analyte continuously and without destroying the sample. Additionally, due to their small size, they can be easily incorporated in automated systems, such as continuous flow systems, and perform real-time monitoring. These characteristics are very important since they account for the use of chemical sensors in field analysis and in vivo monitoring. Because of that, up to now, chemical sensors have been implemented in food and water quality control, in medical diagnosis, in environmental monitoring e.t.c. Still, the applications and the interest in the market of analytical instruments are continuously increasing, revealing the intense research activity in the field which is directly related with the great significance of chemical sensors in instrumental analysis.

The use of new materials for the development of chemical sensors with improved or novel characteristics is one of the main research activities in the field. In this framework, new semiconductor materials have been studied in the last few years, for the development of chemical sensors, including the group of III-nitrides. These materials are mainly used for the development of high power and high frequency electronic devices, while they are also used in optoelectronics, since they are the only semiconductors that emit light in the blue and ultraviolet region of the spectrum. Moreover, in the last few years, this group of semiconductor materials, due to their excellent chemical inertness and also mechanical and thermal stability, has attracted great interest for their use in the development of chemical sensors.

The scope of this project is to explore the use of planar and nanostructured III-nitride crystals for the development of chemical sensors and biosensors. More specifically, in addition to the most extensively studied +c-plane GaN, it is aimed to expand the research to different crystal directions, such as the non polar a-plane GaN, and to other III-nitride materials, such as the InN and InGaN



alloys. Moreover, the use of III-nitride nanocolumns for the development of chemical sensors and biosensors is also explored for the first time.

In more detail, the first part of this work concerns a comparison study between the potentiometric response to different anions and pH of an a-plane GaN, a +c-plane GaN and a +c-plane InN. From the obtained results, it is concluded that the reduced electronegativity of the In atom, compared with that of the Ga atom, improves the ability of the polar +c-plane III-N to sense anions. On the other hand, the crystal direction does not influence the sensing ability of these materials in a great degree. Because of that, the +c-plane InN exhibits the highest sensitivity to anions and thus is the material of choice for such applications, while the +c-plane GaN is better for pH sensing. The a-plane GaN exhibits an interesting high sensitivity for the zwitterionic MES compound, which is most probably attributed to multi-dentate interaction between MES and the crystal surface, since the a-plane GaN bears both Lewis bases (Ga) and Lewis acids (N) on its surface. In the same section, the immobilization of enzyme urease through physical adsorption, on planar +c- and a-plane GaN crystals, is explored for the development of urea biosensors. The obtained results reveal that the crystal direction does not influence the sensitivity and the lifetime of the corresponding urea biosensor.

In the second part of this work, the potentiometric response of GaN and InN nanocolumns to ions and pH is examined. Moreover, the stability of these nanocolumns in strong acidic environments is also tested. The obtained results reveal that GaN and InN nanocolumns respond to anions as their corresponding planar crystals, but with a much lower sensitivity. On the other hand, their sensitivity to pH is quite high and very similar to that of their planar counterparts, although both kinds of nanocolumns are found to be more vulnerable to HCl etching compared to the corresponding flat crystals. This fact allows the use of these nanocolumns as pH sensors only under mild conditions, such as in biosensing systems. To confirm that, potentiometric urea biosensors based on GaN and InN nanocolumns are developed. For comparison reasons, similar urea biosensors based on GaN and InN planar crystals are also

developed. The obtained results reveal that the urea biosensors based on nanocolumnar samples exhibit higher sensitivity and longer lifetime than the biosensors based on the corresponding planar crystals.

In the last part of this work, the use of planar and nanocolumnar III-nitride crystals for the development of amperometric biosensors, is explored. More specifically, besides GaN and InN crystals, also  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  alloys are examined. First, the ability to monitor the oxidation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at the surface of these crystals is tested. The results show that only the materials with small energy gap, meaning the InN crystals and the InGaN alloys with low percentage of Ga, are suitable for this purpose. Moreover, it is revealed that nanocolumnar samples exhibit much higher sensitivity than the planar counterparts. Then, these crystals that are able to monitor the oxidation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , are used for the development of amperometric glucose biosensors. Based on the performance of these biosensors, it is concluded that nanocolumnar biosensors clearly excel the planar ones due to their higher sensitivity and prolonged lifetime.

In conclusion, the results of this work show that, as far as the potentiometric sensors are concerned, the electronegativity of the metal atom, and also the crystal direction, influence the sensing abilities of the III-nitride crystal. Moreover, although III-nitride nanocolumns are more vulnerable to HCl etching compared to the corresponding flat crystals, they can be used as transducers for the development of potentiometric biosensors, because of their high pH sensitivity. The increased active surface, together with the fact that the space between the nanocolumns can act as nanocavities for the stabilization of the adsorbed enzyme, account for the superior performance of the nanocolumnar biosensors, compared with those based on the corresponding planar crystals. As far as the amperometric biosensors are concerned, the results reveal that nanocolumns are not only better stabilizing material for the enzyme, but also better signal transducers. More specifically, it is shown that it is possible to control the conductivity of the sample by changing two parameters, the content of the alloy and the dimensions of the nanocolumns. This fact broadens the possibilities to grow nanocolumns with the desirable characteristics for each

case. This advantage, along with the superior optical properties of the III-nitride nanocolumns, make these materials very promising candidates for the development of novel and more sophisticated biosensors.

**Keywords:** Chemical Sensor, Solid State Ion Selective Electrodes (ISEs), III-nitride Semiconductors, GaN, InN, Nanostructures, Nanocolumns, Potentiometric Urea Biosensor, Amperometric Glucose Biosensor.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι χημικοί αισθητήρες είναι σημαντικά όργανα ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό μεγάλης ποικιλίας αναλυτών. Τα όργανα αυτά υπερτερούν έναντι πολλών άλλων ενόργανων τεχνικών ανάλυσης, κυρίως εξαιτίας της ικανότητάς τους να παρέχουν πληροφορίες για τον αναλύτη συνεχώς και χωρίς να καταστρέφουν το προς ανάλυση δείγμα. Επιπλέον, λόγω του μικρού μεγέθους κατασκευής τους επιδέχονται εύκολα αυτοματοποίηση, για παράδειγμα εισαγωγή σε συστήματα συνεχούς ροής, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα μέτρησης σε πραγματικό χρόνο (real-time monitoring). Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά διότι καθιστούν εφικτή τη χρήση των χημικών αισθητήρων σε αναλύσεις πεδίου (field analysis) ή στην παρακολούθηση ουσιών in vivo. Έτσι, οι χημικοί αισθητήρες βρίσκουν εφαρμογή σε αναλύσεις τροφίμων, νερού, βιοτεχνολογικές διεργασίες, καθώς και σε κλινικές, περιβαλλοντικές και βιομηχανικές αναλύσεις. Ωστόσο, το πεδίο εφαρμογών τους διευρύνεται ολοένα και περισσότερο, ενώ επίσης, το μερίδιο που καταλαμβάνουν στην αγορά αναλυτικών οργάνων αυξάνεται συνεχώς. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει τη μεγάλη τους σπουδαιότητα, αλλά και την έντονη ερευνητική δραστηριότητα που υπάρχει στο πεδίο.

Η χρήση νέων υλικών για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων, είναι μια από τις τάσεις που επικρατούν στην έρευνα του πεδίου, με σκοπό όχι μόνο τη βελτίωση των χημικών αισθητήρων για τις ήδη υπάρχουσες εφαρμογές, αλλά και τη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογών τους. Στο πλαίσιο αυτό, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μία σημαντική προσπάθεια για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων που να βασίζονται σε νέα ημιαγώγιμα υλικά. Οι ημιαγωγοί της ομάδας των III-νιτριδίων χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων υψηλής ισχύος και υψηλών συχνοτήτων, καθώς και στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής, λόγω της ικανότητάς τους να εκπέμπουν φως με μικρό μήκος κύματος (μπλε - υπεριώδες). Τα τελευταία, όμως, χρόνια, εξαιτίας της εξαιρετικής χημικής αδράνειας, καθώς και της μηχανικής και

θερμικής αντοχής που εμφανίζουν, η συγκεκριμένη οικογένεια ημιαγωγών έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται και για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων ΙΙΙ-νιτριδίων για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων. Πιο συγκεκριμένα, βασικός στόχος είναι η διεύρυνση της έρευνας και σε υλικά πέραν του πολικού κρυστάλλου +c-plane GaN που είναι ο πλέον μελετημένος από όλα τα ΙΙΙ-νιτρίδια, συμπεριλαμβάνοντας και άλλα μέλη της ομάδας (π.χ. το InN), καθώς και άλλες μη πολικές κρυσταλλικές κατευθύνσεις (π.χ. το a-plane GaN). Επιπλέον, για πρώτη φορά, πρόκειται να μελετηθεί η χρήση κρυσταλλικών νανοκολόνων ΙΙΙ-νιτριδίων, με σκοπό την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων.

Πιο αναλυτικά, στην πρώτη ενότητα της παρούσας εργασίας πραγματοποιείται συγκριτική μελέτη της ποτενσιομετρικής απόκρισης ενός κρυστάλλου a-plane GaN, ενός +c-plane GaN και ενός +c-plane InN, σε διάφορα ανιόντα και στο pH. Από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται διαπιστώνεται ότι η μειωμένη ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου In, σε σχέση με αυτή του ατόμου Ga, βελτιώνει την ικανότητα απόκρισης των πολικών κρυστάλλων +c-plane ΙΙΙ-N, στα ανιόντα, ενώ αντίθετα η κρυσταλλική κατεύθυνση δεν την επηρεάζει σημαντικά. Έτσι, ο κρύσταλλος +c-plane InN εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς τα ανιόντα και επομένως υπερτερεί για τέτοιου είδους εφαρμογές, ενώ αντίθετα ο κρύσταλλος +c-plane GaN είναι καταλληλότερος για αισθητήρας pH. Όσον αφορά το μη πολικό κρύσταλλο a-plane GaN, αυτός επιδεικνύει μια ιδιαίτερη ευαισθησία ως προς το διπολικό ανιόν MES, που πολύ πιθανόν να σχετίζεται με την παρουσία στην επιφάνειά του, τόσο ατόμων που λειτουργούν ως βάσεις κατά Lewis (Ga), όσο και ατόμων που λειτουργούν ως οξέα κατά Lewis (N). Επίσης, στην ίδια ενότητα εξετάζεται η δυνατότητα ακινητοποίησης του ενζύμου ουρεάση μέσω φυσικής προσρόφησης, στην επιφάνεια επίπεδων κρυστάλλων +c- και a-plane GaN, με σκοπό την ανάπτυξη ποτενσιομετρικού βιοαισθητήρα ουρίας. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ότι η κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού δεν επηρεάζει την ευαισθησία και το χρόνο ζωής του τελικού βιοαισθητήρα.

Στη δεύτερη ενότητα, εξετάζεται η ικανότητα ποτενσιομετρικής απόκρισης κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN, στα ιόντα και στο pH, καθώς και η σταθερότητά τους κάτω από ισχυρά όξινες συνθήκες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν παρόμοια ανιοντική απόκριση, όπως και οι αντίστοιχοι επίπεδοι κρύσταλλοι, αλλά με πολύ μικρότερη ευαισθησία. Ωστόσο, η ευαισθησία τους ως προς το pH είναι εξίσου υψηλή με αυτή των επίπεδων κρυστάλλων, παρότι, σε αντίθεση με αυτούς, οι ίδιες είναι ευάλωτες στη χημική διάβρωση σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Το γεγονός αυτό καθιστά τις κρυσταλλικές νανοκολόνες ακατάλληλες για χρήση σε ακραίες συνθήκες pH, αλλά κατάλληλες για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων, εφόσον σε αυτά τα συστήματα οι συνθήκες pH είναι συνήθως ήπιες. Έτσι, βάσει των αποτελεσμάτων αυτών πραγματοποιείται ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας που βασίζονται, τόσο σε κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN, όσο και σε αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους, για λόγους σύγκρισης. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής δείχνουν ότι οι βιοαισθητήρες ουρίας που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά και όσον αφορά την ευαισθησία, αλλά και όσον αφορά το χρόνο ζωής.

Στην τρίτη και τελευταία ενότητα της παρούσας εργασίας, εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης κρυσταλλικών νανοκολόνων και επίπεδων κρυστάλλων GaN και InN, καθώς και κραμάτων της μορφής  $Ga_xIn_{1-x}N$ , για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά εξετάζεται η ικανότητα παρακολούθησης της οξειδωσης  $H_2O_2$  στην επιφάνεια αυτών των κρυστάλλων, υπό συνήθεις συνθήκες λειτουργίας βιοαισθητήρων. Οι κρύσταλλοι που επιτυγχάνουν να λειτουργήσουν υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες είναι αυτοί που έχουν μικρό ενεργειακό χάσμα, δηλαδή ο κρύσταλλος InN και InGaN, μικρής περιεκτικότητας σε Ga. Επίσης, διαπιστώνεται ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία, σε σχέση με τους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους. Στη συνέχεια, οι κρύσταλλοι αυτοί χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης, μέσω φυσικής προσρόφησης. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη

μελέτη αυτή είναι ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες υπερτερούν έναντι των επίπεδων κρυστάλλων όχι μόνο όσον αφορά την ευαισθησία, αλλά και όσον αφορά το χρόνο ζωής του βιοαισθητήρα.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση ποτενσιομετρικής ανίχνευσης ανιόντων και pH, η μεταβολή της ηλεκτρारνητικότητας του μεταλλικού ατόμου, καθώς και της κρυσταλλικής κατεύθυνσης, είναι δυνατόν να μεταβάλλουν την ευαισθησία του κρυστάλλου III-N. Επίσης, συμπεραίνεται ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες III-νιτριδίων υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων όσον αφορά την ανάπτυξη βιοαισθητήρων, παρότι είναι πιο ευάλωτες σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην ικανότητά τους να ακινητοποιούν μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου στην επιφάνειά τους, αλλά και να τη διατηρούν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό πιθανόν να σχετίζεται με το ότι τα διάκενα μεταξύ των νανοκολόνων μπορούν να λειτουργήσουν ως νανοκοιλότητες (nanocavities) για το ακινητοποιημένο ένζυμο, εξασφαλίζοντάς του μεγαλύτερη σταθερότητα. Επιπλέον, όσον αφορά την περίπτωση των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες λειτουργούν ως καλύτεροι μεταλλάκτες σήματος, σε σχέση με τους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους. Μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι μεταβάλλοντας τη σύσταση και τις διαστάσεις των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι δυνατόν να μεταβάλλεται ελεγχόμενα η αγωγιμότητά τους. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες III-νιτριδίων εμφανίζουν βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες σε σχέση με τους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους, τις καθιστά ιδανικούς υποψήφιους για την ανάπτυξη νέων, εξελιγμένων και πιο σύνθετων βιοαισθητήρων.

**Λέξεις Κλειδιά:** Χημικός Αισθητήρας, Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων Στερεάς Κατάστασης, Ημιαγωγοί III-νιτρίδια, GaN, InN, Νανοδομές, Κρυσταλλικές Νανοκολόνες, Ποτενσιομετρικός Βιοαισθητήρας Ουρίας, Αμπερομετρικός Βιοαισθητήρας Γλυκόζης.

# 1. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

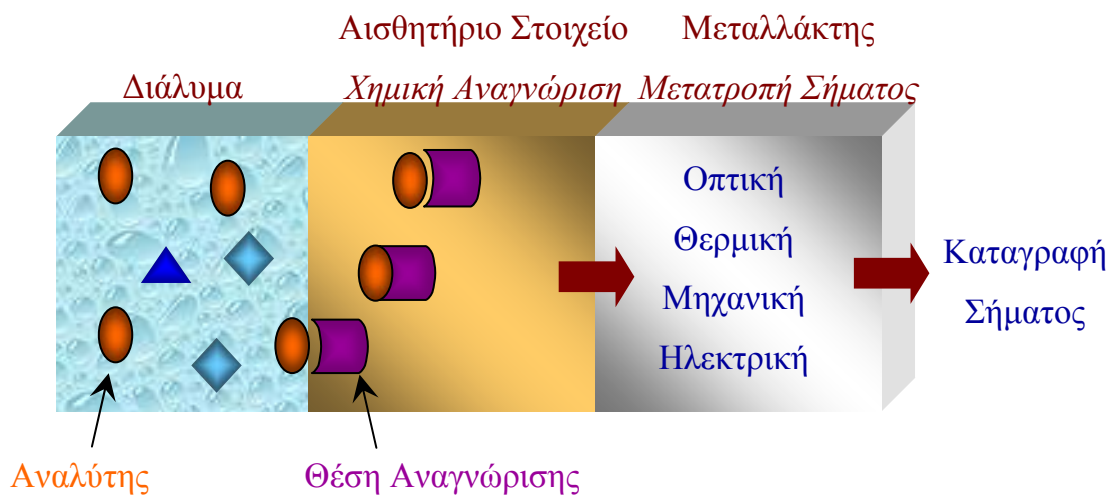
## 1.1 Εισαγωγή

Ως αισθητήρας χαρακτηρίζεται μια συσκευή που μετατρέπει μια φυσική ή χημική πληροφορία σε αναλυτικό σήμα, το οποίο μπορεί να μετρηθεί και να καταγραφεί από κάποιο όργανο. Οι αισθητήρες μπορούν να χωριστούν σε δύο επιμέρους κατηγορίες, τους φυσικούς και τους χημικούς. Οι πρώτοι χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση και την παρακολούθηση ενός φυσικού μεγέθους όπως η πίεση, η θερμοκρασία κ.α., ενώ οι χημικοί αισθητήρες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ή της ενεργότητας μιας χημικής ουσίας στην υγρή ή την αέρια φάση. Εκτός, όμως, από τις δύο αυτές βασικές κατηγορίες, υπάρχει και μία σημαντική υποκατηγορία των χημικών αισθητήρων, οι λεγόμενοι βιοαισθητήρες. Στους βιοαισθητήρες, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους χημικούς αισθητήρες, η αναγνώριση της προς ανάλυση ουσίας γίνεται με τη χρήση βιολογικών μορίων. Ο συνδυασμός της βιολογικής αναγνώρισης με τη φυσικοχημική μετάλλαξη του σήματος δίνει τη δυνατότητα στους βιοαισθητήρες να παρέχουν την ευαισθησία των χημικών αισθητήρων και ταυτόχρονα την πολύ καλή επιλεκτικότητα των βιολογικών αναγνωριστικών μηχανισμών.

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ως χημικός αισθητήρας (chemical sensor) ορίζεται το αναλυτικό όργανο που μετατρέπει μια χημική πληροφορία σε αναλυτικό σήμα<sup>1</sup> (Εικόνα 1.1). Η χημική πληροφορία είναι συνήθως η ενεργότητα, ή η συγκέντρωση όταν πρόκειται για αραιά διαλύματα, μιας χημικής ουσίας (αναλύτης) στο προς ανάλυση δείγμα. Η χημική πληροφορία προκύπτει μέσω της χημικής αναγνώρισης<sup>2</sup> της προς ανάλυση ουσίας (ανόργανη ή οργανική, φορτισμένη ή ουδέτερη) από το αισθητήριο στοιχείο (sensing element) του χημικού αισθητήρα. Το αισθητήριο στοιχείο<sup>3</sup> περιέχει την ενεργό ουσία που είναι υπεύθυνη για την επιλεκτική αναγνώριση του αναλύτη και



καθορίζει, ουσιαστικά, τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Όταν η ενεργός ουσία είναι ένα χημικό μόριο τότε ο αισθητήρας χαρακτηρίζεται ως χημικός αισθητήρας, ενώ όταν η ενεργός ουσία είναι κάποιο βιολογικό μόριο, όπως για παράδειγμα ένζυμο ή αντίσωμα, ο αισθητήρας χαρακτηρίζεται ως βιοαισθητήρας. Η διαδικασία της χημικής αναγνώρισης (chemical recognition), σε ορισμένες περιπτώσεις, περιλαμβάνει απλά και μόνο την επιλεκτική αλληλεπίδραση του αναλύτη με τα μόρια της ενεργούς ουσίας, ενώ σε κάποιες άλλες περιπτώσεις η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει και κάποια χημική ή βιοχημική αντίδραση / μετατροπή. Η χημική αναγνώριση είναι δυνατόν να πραγματοποιείται, είτε αποκλειστικά στη διεπιφάνεια μεταξύ διαλύματος και αισθητήριου στοιχείου, είτε και στο εσωτερικό αυτού. Τέλος, μέσω κάποιου μεταλλάκτη (transducer) η χημική πληροφορία μετασχηματίζεται σε αναλυτικό σήμα π.χ. ηλεκτρικό, οπτικό κ.α., το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται και καταγράφεται.



**Εικόνα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση Χημικού Αισθητήρα.

Γενικά, οι χημικοί αισθητήρες και βιοαισθητήρες παρουσιάζουν κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα ως συσκευές ενόργανης ανάλυσης. Καταρχήν, τα όργανα αυτά έχουν την ικανότητα για συνεχή και άμεση εξαγωγή πληροφοριών που αφορούν τη χημική σύσταση ενός δείγματος. Επιπλέον, με βάση τα

κατασκευαστικά χαρακτηριστικά τους πλεονεκτούν των σύγχρονων ενόργανων τεχνικών ανάλυσης λόγω του μικρού μεγέθους κατασκευής τους. Εξαιτίας αυτών των δύο χαρακτηριστικών, οι χημικοί αισθητήρες είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε αναλύσεις πεδίου (field analysis) ή στην παρακολούθηση ουσιών in vivo. Επιπλέον, λόγω του μικρού μεγέθους τους επιδέχονται εύκολα αυτοματοποίηση στη χρήση τους, για παράδειγμα εισαγωγή σε συστήματα συνεχούς ροής, με αποτέλεσμα την ικανότητα μέτρησης σε πραγματικό χρόνο (real-time monitoring), σε περιπτώσεις που η συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων του αναλύτη καθίσταται αναγκαία, όπως για παράδειγμα σε κλινικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις.

## 1.2 Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων

Οι χημικοί αισθητήρες κατηγοριοποιούνται με πολλούς και διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα με βάση το είδος της διαδικασίας χημικής αναγνώρισης, με βάση το είδος της φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η χημική αναγνώριση, ή με βάση το ηλεκτρικό φορτίο της ουσίας που προσδιορίζεται, καθώς και πολλούς άλλους.<sup>4</sup> Ένας, όμως, από τους πλέον διαδεδομένους τρόπους κατηγοριοποίησης των χημικών αισθητήρων είναι με βάση το είδος του μετατροπέα σήματος που χρησιμοποιείται. Έτσι, σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση αυτή, και όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2, οι αισθητήρες διακρίνονται σε Βαρυμετρικούς, Θερμικούς, Οπτικούς και Ηλεκτροχημικούς.<sup>1,2,5,6,7,8,9</sup>

**Πίνακας 1.2:** Κατηγοριοποίηση χημικών αισθητήρων με βάση το είδος του μετατροπέα σήματος.

Αισθητήρας	Μετρούμενη Παράμετρος
Βαρυμετρικός	Μεταβολές στη μάζα
Θερμικός	Έκλυση-απορρόφηση θερμότητας
Οπτικός	Οπτικές ιδιότητες (απορρόφηση, φθορισμός, χημειοφωταύγεια, κ.λ.π.)
Ηλεκτροχημικός	
α. Αγωγιμομετρικός	Αγωγιμότητα
β. Ποτενσιομετρικός	Δυναμικό
γ. Αμπερομετρικός	Ρεύμα – φορτίο

Πιο αναλυτικά, οι **Βαρυμετρικοί** αισθητήρες διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, τους πιεζοηλεκτρικούς (Piezoelectric) και τους ακουστικούς επιφανειακών κυμάτων (Surface Acoustic Wave - SAW). Οι πιεζοηλεκτρικοί βασίζονται στη μέτρηση της μεταβολής της χαρακτηριστικής συχνότητας συντονισμού των κρυστάλλων από τους οποίους αποτελούνται, λόγω μεταβολής

της ολικής μάζας στην επιφάνειά τους, που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία της χημικής αναγνώρισης. Έτσι, η μέτρηση της μεταβολής της ολικής μάζας συσχετίζεται με τη συγκέντρωση της προς ανάλυση ουσίας στο δείγμα. Στους ακουστικούς αισθητήρες, η αλλαγή της ολικής μάζας των κρυστάλλων του αισθητήρα, ανιχνεύεται μετρώντας αλλαγές στη συχνότητα συντονισμού ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου κύματος το οποίο περνά διαμέσου της επιφάνειας του αισθητήρα.

Οι **Θερμικοί** αισθητήρες βασίζονται στη μέτρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας που είναι απόρροια της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη χημική αναγνώριση του αναλύτη. Η μέτρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας γίνεται συνήθως με τη χρήση πολύ ευαίσθητων θερμομέτρων ηλεκτρικής αντίστασης, τα λεγόμενα θερμίστορ (thermistor). Τα θερμίστορ είναι συνήθως μία αντίσταση 16 kohm (25°C) με συντελεστή  $-3,9\% / ^\circ\text{C}$ , δηλαδή αύξηση της θερμοκρασίας κατά ένα βαθμό Celsius επιφέρει μείωση στην αντίσταση κατά 3,9%. Αυτή η αλλαγή στην αντίσταση μετριέται με τη χρήση μίας γέφυρας wheatstone και έτσι σχετίζεται με τη συγκέντρωση της προς ανάλυση ουσίας.

Οι **Οπτικοί** αισθητήρες βασίζονται στη μέτρηση της μεταβολής μιας οπτικής ιδιότητας, συνήθως απορρόφηση ή φθορισμός, της ενεργούς ουσίας ή του αναλύτη, που προκαλείται κατά τη διαδικασία της χημικής αναγνώρισης και συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του αναλύτη. Πλεονεκτήματα των οπτικών αισθητήρων είναι ότι: α) για τη μέτρηση δε χρειάζεται αναφορικό σύστημα, β) μπορούν να ανιχνευτούν ταυτόχρονα περισσότερες από μία ενώσεις παρακολουθώντας περισσότερα από ένα μήκη κύματος, γ) υπάρχει η δυνατότητα συλλογής πληροφοριών που αφορούν δομικές αλλαγές. Κυριότερο μειονέκτημα, όμως, είναι η δυσκολία χρήσης τους σε θολά ή έγχρωμα διαλύματα. Επιπλέον, λόγω των προϋποθέσεων που ισχύουν, όπως αραιά διαλύματα, απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων, κ.λ.π., το εύρος γραμμικής απόκρισης των οπτικών αισθητήρων είναι συνήθως μικρό.

Οι **Ηλεκτροχημικοί** αισθητήρες συσχετίζουν τη μετρούμενη μεταβολή της αγωγιμότητας (Αγωγιμομετρικοί), του δυναμικού (Ποτενσιομετρικοί), ή της

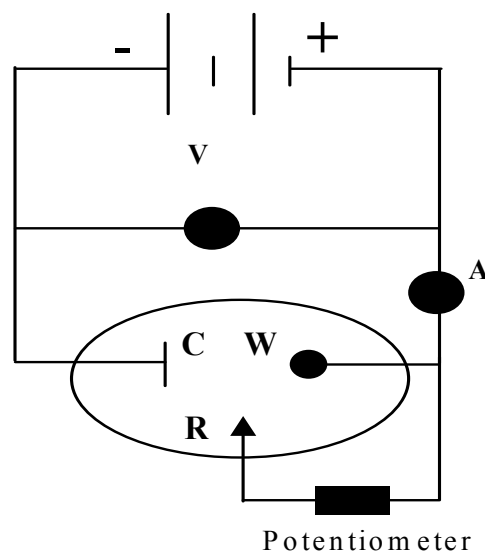
έντασης ηλεκτρικού ρεύματος (Αμπερομετρικοί), που αναπτύσσεται κατά τη διαδικασία της χημικής αναγνώρισης, με τη συγκέντρωση του αναλύτη.

Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τους *αγωγομετρικούς* αισθητήρες, αυτοί χρησιμοποιούνται όταν κατά τη διαδικασία της χημικής αναγνώρισης μεταβάλλεται η αγωγιμότητα του προς ανάλυση διαλύματος. Ως γνωστό, η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι το μέτρο της ευκολίας με την οποία το διάλυμα διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντίστασης του διαλύματος. Έτσι, η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και η αλγεβρική τιμή της εξαρτάται από το φορτίο των ιόντων, την κινητικότητά τους, αλλά και τη σταθερά διάστασής τους. Επομένως, για να χρησιμοποιηθεί αγωγομετρικός αισθητήρας θα πρέπει κατά τη χημική ή βιολογική, εφόσον πρόκειται για βιοαισθητήρες, αναγνώριση να υπάρχει αλλαγή στον αριθμό των ιόντων, το φορτίο τους ή την κινητικότητά τους.

Όσον αφορά τους *ποτενσιομετρικούς* αισθητήρες, οι δύο σημαντικότεροι εκπρόσωποί τους είναι τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (Ion Selective Electrodes - ISEs) και οι αισθητήρες επαγόμενου πεδίου (Field Effect Transistors - FETs). Στα ISEs καταγράφεται το δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια μίας μεμβράνης (στερεής ή υγρής) συναρτήσει ενός συστήματος αναφοράς (ημιστοιχείο με γνωστό και σταθερό δυναμικό), σε συνθήκες μηδενικού ρεύματος ( $I \leq 10^{-12}$  A). Στη διεπιφάνεια μεμβράνης / διαλύματος ανάλυσης, συνήθως, λαμβάνει χώρα μια ισορροπία ανταλλαγής ή ιονανταλλαγής. Το δυναμικό που αναπτύσσεται εξαρτάται κυρίως από τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας διαμέσου της διεπιφάνειας μεμβράνης / διαλύματος ανάλυσης. Παρόμοια, η λειτουργία των αισθητήρων επαγόμενου πεδίου (FETs) βασίζεται στην επιλεκτική αλληλεπίδραση μίας επιφάνειας με ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα. Αυτή η αλληλεπίδραση αλλάζει το δυναμικό της επιφάνειας και μέσω φαινομένων επαγόμενου πεδίου, επηρεάζεται η αντίσταση ενός ημιαγωγού που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση από την επιφάνεια. Το μέγεθος της αλλαγής στην αντίσταση του ημιαγωγού υπολογίζεται από το δυναμικό που χρειάζεται να

εφαρμοστεί κατά μήκος του αγωγού για τη διέλευση σταθερής έντασης ρεύματος. Οι ενζυματικές αντιδράσεις οδηγούν πολύ συχνά στην παραγωγή ιόντων και γι' αυτό το λόγο η χρήση ISEs ή FETs για την παρακολούθηση βιολογικών διεργασιών είναι ευρέως διαδεδομένη. Ωστόσο, για την κατασκευή ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων απαιτείται η ακινητοποίηση του ενζύμου στην επιφάνεια των ISEs ή των FETs.

Τέλος, οι **αμπερομετρικοί** αισθητήρες βασίζονται στην ανίχνευση ηλεκτροχημικά ενεργών ουσιών. Μάλιστα, όταν πρόκειται για αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες, οι ηλεκτροχημικά ενεργές ουσίες που ανιχνεύονται, είτε παράγονται, είτε καταναλώνονται, κατά τη διαδικασία της βιολογικής αναγνώρισης. Ανεξάρτητα, όμως, από το εάν πρόκειται για αμπερομετρικό αισθητήρα ή βιοαισθητήρα, αυτό που καταγράφεται είναι το ρεύμα που παράγεται κατά την οξείδωση ή αναγωγή των ηλεκτρενεργών ουσιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Το κύκλωμα που χρησιμοποιείται στην αμπερομετρία περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



**Εικόνα 1.2:** Σύστημα τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται στην αμπερομετρία (*W*: ηλεκτρόδιο εργασίας, *R*: αναφορικό ηλεκτρόδιο, *C*: βοηθητικό ηλεκτρόδιο).

Εκτός από το ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται ένα αναφορικό και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Σταθερό δυναμικό εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αναφορικού ηλεκτροδίου, μέσω ενός ποτενσιοστάτη. Η τιμή του δυναμικού επιλέγεται έτσι ώστε οι ηλεκτρενεργές ουσίες να μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ρεύμα που παράγεται διαρρέει το κύκλωμα μέσω του βοηθητικού ηλεκτροδίου και συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του αναλύτη.

## 1.3 Βιοαισθητήρες

### 1.3.1 Κατηγορίες Βιοαισθητήρων

Όπως προαναφέρθηκε, οι βιοαισθητήρες αποτελούν υποκατηγορία των χημικών αισθητήρων, στους οποίους η αναγνώριση της προς ανάλυση ουσίας (αναλύτης) πραγματοποιείται με τη χρήση βιολογικών μορίων. Το βιολογικό μόριο είναι ακινητοποιημένο στην επιφάνεια του βιοαισθητήρα και βρίσκεται σε άμεση επαφή τόσο με το προς ανάλυση δείγμα, όσο και με το μεταλλάκτη σήματος. Το βιολογικό μόριο αλληλεπιδρά επιλεκτικά με τον αναλύτη και είτε τον αποικοδομεί, είτε υφίσταται το ίδιο κάποιες μεταβολές στη δομή του, ή στις βιολογικές ή φυσικοχημικές του ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να μετατραπούν σε αναλυτικό σήμα. Ανάλογα, λοιπόν, με το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ βιομορίου και αναλύτη, οι βιοαισθητήρες διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους βιοαισθητήρες συγγένειας και κατάλυσης.<sup>10</sup>

#### **Βιοαισθητήρες συγγένειας**

Οι βιοαισθητήρες συγγένειας βασίζονται στην αλληλεπίδραση βιολογικών μακρομορίων με μόρια του αναλύτη. Τα βιολογικά μόρια που συνήθως χρησιμοποιούνται σε αυτή την κατηγορία είναι τα αντισώματα, τα νουκλεϊκά οξέα και οι υποδοχείς. Η συμπληρωματική δομή των βιολογικών μορίων ως προς τα μόρια του αναλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη δέσμευσή τους και το σχηματισμό ενός συμπλόκου. Η δέσμευση είναι συνήθως μη αντιστρεπτή, καθώς η σταθερά σύμπλεξης του βιολογικού μορίου με τον αναλύτη είναι μεγάλη, γεγονός που καθιστά δυνατή την ανίχνευση πολύ μικρών συγκεντρώσεων του αναλύτη. Ωστόσο η μη αντιστρεπτή διαδικασία δέσμευσης έχει ως αποτέλεσμα οι αντίστοιχοι βιοαισθητήρες να είναι συνήθως μίας μόνο χρήσης.



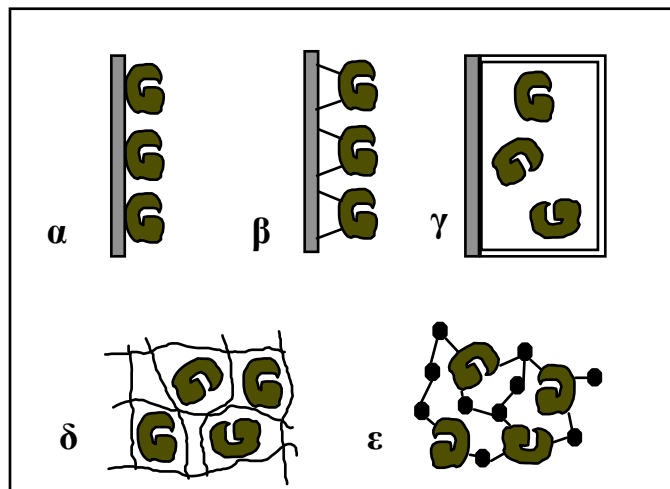
### **Βιοαισθητήρες κατάλυσης**

Στους βιοαισθητήρες κατάλυσης το βιολογικό μόριο καταλύει μία συγκεκριμένη αντίδραση στην οποία ο αναλύτης συμμετέχει ως αντιδρών ή ως προϊόν. Τα βιολογικά μόρια που χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε αυτή την κατηγορία είναι τα ένζυμα. Τα ένζυμα αποτελούν πρωτεΐνες που αναγνωρίζουν και δεσμεύουν εξειδικευμένα ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα καταλύοντας την ταχύτατη μετατροπή του στα αντίστοιχα προϊόντα. Πιο σπάνια χρησιμοποιούνται κύτταρα, ιστοί ή και ολόκληροι μικροοργανισμοί. Στις δομές αυτές η παρουσία ενός μεγάλου εύρους βιολογικών μορίων οδηγεί σε μία πολύπλοκη αλληλουχία αντιδράσεων καθιστώντας δύσκολη την επιλεκτική βιολογική αναγνώριση ενός συγκεκριμένου αναλύτη.

Η αποτελεσματική μετατροπή της βιολογικής αναγνώρισης σε αναλυτικό σήμα είναι σημαντική για τη σωστή λειτουργία ενός βιοαισθητήρα. Η επιλογή του μετατροπέα σήματος εξαρτάται από το αποτέλεσμα της βιολογικής αναγνώρισης και το είδος των αλλαγών που αυτή επιφέρει στο σύστημα, με την προϋπόθεση ότι ο τρόπος που γίνεται η μετατροπή δεν επηρεάζει τη διαδικασία της βιολογικής αναγνώρισης. Η ενέργεια με την οποία λαμβάνεται η πληροφορία και δημιουργείται το σήμα μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με το είδος της σε μηχανική, θερμική, χημική, μαγνητική, ηλεκτρική, ή ηλεκτρομαγνητική (ακτινοβολία).<sup>11</sup> Έτσι, ανάλογα με το είδος της ενέργειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα από τα είδη μεταλλακτών σήματος που αναφέρονται στο Πίνακα 1.2. Ωστόσο, κατά τη βιολογική αναγνώριση είναι δυνατό να μεταβάλλονται ταυτόχρονα διαφορετικές παράμετροι, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα επιλογής και χρήσης διαφόρων μεταλλακτών σήματος. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι μεταλλάκτες σήματος για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων είναι οι οπτικοί και οι ηλεκτροχημικοί.

### 1.3.2 Μέθοδοι ακινητοποίησης ενζύμων

Ένα, επίσης, πολύ σημαντικό στάδιο στην κατασκευή ενός αξιόπιστου βιοαισθητήρα είναι η ακινητοποίηση του βιολογικού μορίου και η επαφή του με το μεταλλάκτη σήματος. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για ένζυμο, η ακινητοποίηση του βιολογικού μορίου σε ένα υλικό στήριξης επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του (διαμόρφωση, σταθερότητα και καταλυτική δράση)<sup>12</sup> με αποτέλεσμα να επηρεάζονται κατ' επέκταση και τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του βιοαισθητήρα. Επομένως, η μέθοδος ακινητοποίησης πρέπει να εξασφαλίζει την υψηλότερη δυνατή ενεργότητα του ενζύμου, τη δυνατότητα πρόσβασης του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο και τη γρήγορη μεταφορά μάζας του υποστρώματος και των προϊόντων προς και διαμέσου του στρώματος ακινητοποίησης.<sup>13</sup> Οι κυριότερες μέθοδοι ακινητοποίησης<sup>14,15,16</sup> περιγράφονται εν συντομία παρακάτω και παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.3<sup>17</sup>.



**Εικόνα 1.3:** Μέθοδοι ακινητοποίησης ενζύμων: α) φυσική προσρόφηση, β) ομοιοπολική δέσμευση, γ) φυσική παγίδευση από ημιπερατή μεμβράνη, δ) φυσική παγίδευση εντός πολυμερικού πλέγματος, και ε) διαμοριακή σύνδεση.

### **Φυσική προσρόφηση**

Η φυσική προσρόφηση είναι η απλούστερη μέθοδος ακινητοποίησης ενζύμων. Μπορεί να επιτευχθεί είτε απευθείας πάνω στο μεταλλάκτη σήματος, είτε πάνω σε ένα βοηθητικό υλικό, που καλείται υλικό στήριξης. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ του ενζύμου και του υλικού στήριξης είναι μη-ομοιοπολικής φύσεως (ιοντικές ή υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, δεσμοί Van der Waals, δεσμοί υδρογόνου). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η απλή διαδικασία, το χαμηλό κόστος και η δυνατότητα αναγέννησης του ενζύμου, διότι εφόσον δεν χρησιμοποιούνται χημικές αντιδράσεις για την ακινητοποίηση, δεν αναμένεται απενεργοποίηση του ενζύμου κατά την προσρόφηση. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου, όμως, είναι ότι εξαιτίας των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ ενζύμου και υλικού στήριξης, είναι πιθανή η σχετικά γρήγορη διαφυγή του ενζύμου προς το διάλυμα.

### **Ομοιοπολική δέσμευση**

Η ακινητοποίηση ενζύμων μέσω ομοιοπολικής δέσμευσης είναι συνήθως ιδιαίτερα σταθερή. Οι δεσμοί είναι ομοιοπολικής φύσεως και σχηματίζονται μεταξύ δραστικών ομάδων, όπως για παράδειγμα καρβοξυλομάδων και αμινομάδων της επιφάνειας του υλικού στήριξης ή του μεταλλάκτη σήματος, και αντίστοιχων δραστικών ομάδων καταλοίπων αμινοξέων, που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια του ενζύμου.<sup>16</sup> Ωστόσο είναι πολύ σημαντικό, η ομοιοπολική δέσμευση να γίνεται μέσω αμινοξέων που δεν επιφέρουν αλλοστερικές αλλαγές στο ενεργό κέντρο του ενζύμου, προκειμένου να μην επηρεάζεται η ενεργότητά του. Επιπλέον, οι αντιδράσεις αυτές πρέπει να γίνονται κάτω από ήπιες συνθήκες (χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλή ιοντική ισχύ, φυσιολογικό pH), για να αποφεύγεται η απενεργοποίηση του ενζύμου.

### **Φυσική παγίδευση από ημιπερατή μεμβράνη**

Η ακινητοποίηση ενζύμων με φυσική παγίδευση από ημιπερατή μεμβράνη επιτρέπει στα μόρια του ενζύμου να κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα του ενζυμικού στρώματος. Αποτέλεσμα αυτής της ελευθερίας είναι τα ένζυμα να διατηρούν την ενεργότητά τους, καθώς και σχεδόν το σύνολο των χαρακτηριστικών τους πριν την ακινητοποίηση. Επιπλέον, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται συνήθως έχουν την ιδιότητα να εμποδίζουν τη διέλευση μεγάλων μορίων, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν τη διέλευση των μικρών. Οι μεμβράνες αυτές κατασκευάζονται κυρίως από νάιλον, οξική κυτταρίνη, ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon).

### **Φυσική παγίδευση εντός πολυμερικού πλέγματος**

Η παγίδευση των ενζύμων επιτυγχάνεται με τη χρήση μονομερών, τα οποία πολυμερίζονται είτε χημικά, είτε ηλεκτροχημικά. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε διάλυμα μονομερών παρουσία ενζύμου, έτσι ώστε το ένζυμο να εγκλωβίζεται εντός του πολυμερικού πλέγματος που σχηματίζεται. Μερικά χαρακτηριστικά μονομερή που πολυμερίζονται χημικά είναι το ακρυλαμίδιο, η πολυβινυλαλκοόλη, και διάφορα σιλοξάνια (sol-gel), ενώ μονομερή που πολυμερίζονται ηλεκτροχημικά είναι κυρίως το πυρρόλιο και διάφορα παράγωγά του, το ακετυλένιο, το θειοφαίνιο, η τυραμίνη, η ανιλίνη και διάφορες φαινόλες.<sup>18,19,20,21,22,23,24,25</sup> Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι γίνεται χρήση ήπιων συνθηκών. Επιπλέον, όμως, ιδιαίτερα σημαντικό είναι και το γεγονός ότι ο ηλεκτροπολυμερισμός δίνει τη δυνατότητα ελεγχόμενης ακινητοποίησης σε μικρές επιφάνειες, για την κατασκευή μικροηλεκτροδίων. Αντίθετα, μειονέκτημα της μεθόδου είναι η χαμηλή σταθερότητα που παρουσιάζουν τα πολυμερικά πλέγματα,<sup>26</sup> αλλά και ο περιορισμός της διάχυσης του υποστρώματος μέσα στο ενζυμικό στρώμα που οδηγεί στην κατασκευή βιοαισθητήρων με χαμηλές ευαισθησίες.

### **Διαμοριακή σύνδεση**

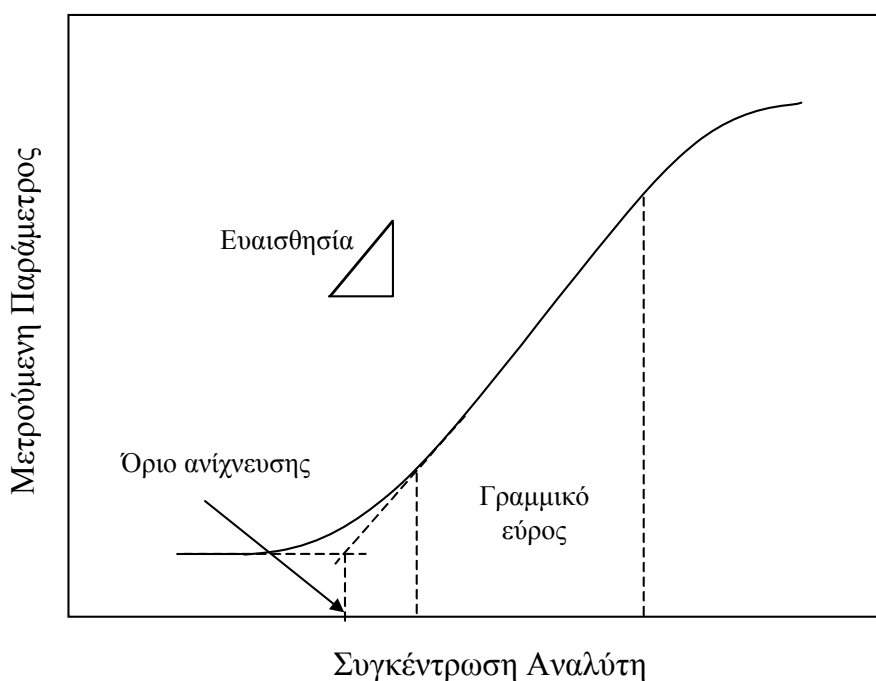
Η ακινητοποίηση ενζύμων μέσω διαμοριακής σύνδεσης συντελεί στην παρασκευή ενζυμικών στρωμάτων που περιέχουν μεγάλη ποσότητα ενζύμου. Για την επίτευξη της ακινητοποίησης τα ένζυμα αντιδρούν με διδραστικά αντιδραστήρια, όπως η γλουτεραλδεΰδη ή το καρβοδιμίδιο, παρουσία ή απουσία αδρανών πρωτεϊνών, όπως η Bovine Serum Albumine (BSA).<sup>27,28,29</sup> Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός πολυμερικού πλέγματος όπου το ένζυμο αποτελεί δομική μονάδα. Ωστόσο, η διαμοριακή σύνδεση μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη απώλεια της ενεργότητας του ενζύμου (~95% της αρχικής ενεργότητας),<sup>30</sup> καθώς και συσσωμάτωση ή καθίζηση του ενζύμου.

## 1.4 Χαρακτηριστικά Ποιότητας Χημικών Αισθητήρων

Σε κάθε τεχνική χρειάζεται να καθιερωθούν κριτήρια που να περιγράφουν τη λειτουργία της τεχνικής και να επιτρέπουν την αξιολόγηση αλλά και τη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών αποτελεσμάτων. Οι κυριότερες παράμετροι, που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά ποιότητας των χημικών αισθητήρων, αναλύονται εν συντομία στη συνέχεια.<sup>14,15,31</sup>

### Καμπύλη Βαθμονόμησης

Είναι η γραφική παράσταση της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του αναλύτη (Εικόνα 1.4). Προκύπτει από τη βαθμονόμηση του αισθητήρα, η οποία πραγματοποιείται είτε με προσθήκη γνωστής ποσότητας του αναλύτη είτε με χρήση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Η καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό αρκετών χαρακτηριστικών ποιότητας του αισθητήρα.



**Εικόνα 1.4:** Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης και χαρακτηριστικά αυτής.

### **Γραμμικό Εύρος**

Είναι η περιοχή εκείνη των συγκεντρώσεων όπου η μεταβολή της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου είναι ευθέως ανάλογη με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλύτη. Το γραμμικό εύρος θεωρείται ικανοποιητικό όταν καλύπτει τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους της συγκέντρωσης του αναλύτη. Εάν το γραμμικό εύρος είναι μικρό απαιτείται η χρήση πιο περίπλοκων μεθόδων ανάλυσης του σήματος για την απόκτηση της αναλυτικής πληροφορίας.

### **Εναισθησία**

Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλύτη, και υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης, στο γραμμικό εύρος. Η αύξηση της εναισθησίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ακρίβειας στον ποσοτικό προσδιορισμό του αναλύτη. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που καθορίζουν την εναισθησία ενός συγκεκριμένου αισθητήρα, όπως το είδος του μετατροπέα σήματος, το μέγεθός του, οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μεταφορά του αναλύτη, όπως για παράδειγμα το πάχος των μεμβρανών που πιθανόν χρησιμοποιούνται, καθώς βεβαίως και εάν πρόκειται για βιοαισθητήρα, η αποτελεσματικότητα της βιολογικής αναγνώρισης.

### **Κάτω Όριο Ανίχνευσης**

Χαρακτηρίζεται ως η μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα του αναλύτη, που μπορεί να προσδιορισθεί με αξιοπιστία. Μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη βαθμονόμησης από το σημείο τομής της προέκτασης των δύο γραμμικών τμημάτων της (δηλαδή την προέκταση του τμήματος που δεν υπάρχει απόκριση και του τμήματος που η απόκριση είναι γραμμική). Συνήθως, όμως, υπολογίζεται ως η συγκέντρωση που δίνει σήμα τριπλάσιο του θορύβου ( $S/N \geq 3$ ). Ουσίες που παρεμποδίζουν τη μέτρηση αυξάνουν το όριο ανίχνευσης, ενώ όλοι οι παράγοντες που ελαττώνουν το θόρυβο επιφέρουν βελτίωση στο όριο ανίχνευσης. Η σπουδαιότητα του ορίου ανίχνευσης εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία σχεδιάζεται ο αισθητήρας και γίνεται

σημαντική παράμετρος όταν η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα είναι μικρή.

### ***Επιλεκτικότητα***

Αποτελεί το μέτρο της ικανότητας ενός αισθητήρα να αποκρίνεται στον αναλύτη παρουσία άλλων παρεμποδίζοντων συστατικών (ορισμένης συγκέντρωσης). Συνήθως μετράται η απόκριση του αισθητήρα στον αναλύτη και συγκρίνεται με την αντίστοιχη απόκριση στις παρεμποδίζουσες ουσίες. Η επιλεκτικότητα εκφράζεται με τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση πιθανών παρεμποδιστών ή το λόγο των συγκεντρώσεων παρεμποδιστή – αναλύτη, για την πρόκληση ορισμένου σφάλματος (συνήθως 5%). Υπάρχουν διάφοροι τρόποι προκειμένου να αποφευχθεί ή να μειωθεί η παρεμπόδιση από αυτές τις ουσίες. Η αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας (pH, δυναμικό), η χρήση μεμβρανών, η ταυτόχρονη χρήση άλλων ουσιών που άρουν αυτές τις παρεμποδίσεις, και οι διαφορικές μετρήσεις είναι μερικοί από τους τρόπους αυτούς.

### ***Αναπαραγωγιμότητα – Επαναληψιμότητα***

Ο όρος χρησιμοποιείται για να εκφράσει τόσο την επαναληψιμότητα μετρήσεων του αισθητήρα όσο και την επαναληψιμότητα στην κατασκευή του. Εκφράζεται από την επί τοις εκατό σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) μεταξύ μετρήσεων του ίδιου αισθητήρα ή μεταξύ διαφορετικών αισθητήρων, αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό της μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ευαισθησία του αισθητήρα, η απόκριση σε συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλύτη ή σπανιότερα κάποιο άλλο από τα χαρακτηριστικά ποιότητας του αισθητήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία αναλυτική μέθοδος ή ένα αναλυτικό όργανο θεωρείται αξιόπιστο μόνο εφόσον η επί τοις εκατό σχετική τυπική απόκλιση είναι μικρότερη από 10%.

### ***Χρόνος ζωής***

Είναι το χρονικό διάστημα στο οποίο ο αισθητήρας διατηρεί ικανοποιητικά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Διακρίνεται σε χρόνο ζωής κατά την αποθήκευση (storage lifetime), και σε χρόνο ζωής υπό συνθήκες συνεχούς λειτουργίας



(operational lifetime). Η παράμετρος αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική όσον αφορά τους βιοαισθητήρες, διότι στην περίπτωση αυτή ο χρόνος ζωής του βιοαισθητήρα εξαρτάται κυρίως από το χρόνο ζωής του βιολογικού μορίου. Έτσι, παράγοντες που μπορεί να οδηγήσουν σε απενεργοποίηση του βιολογικού μορίου, όπως θερμοκρασία, ακραίες τιμές pH, αναστολείς κ.λ.π., επηρεάζουν τη σταθερότητα του βιοαισθητήρα. Επιπλέον, άλλοι παράγοντες που μπορεί να μειώσουν το χρόνο ζωής ενός βιοαισθητήρα είναι η προσρόφηση μορίων στο ενζυμικό στρώμα ή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, οι συνθήκες λειτουργίας, καθώς και μη ικανοποιητική ακινητοποίηση του βιολογικού μορίου.

### ***Χρόνος Απόκρισης***

Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της εισαγωγής του χημικού αισθητήρα στο δείγμα του αναλύτη και της στιγμής που η απόκρισή του έχει φθάσει το 90% της τελικής τιμής.

## Βιβλιογραφία

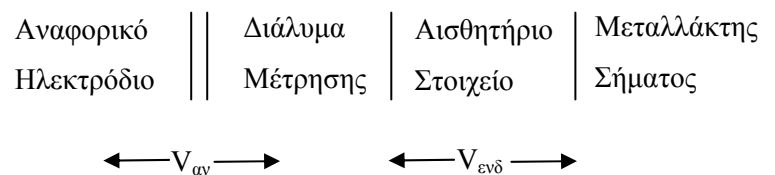
- <sup>1</sup> A. Hulanicki, et al., *Pure and Appl. Chem.*, 63, 1247, (1991).
- <sup>2</sup> D. Kriz, et al., *Anal. Chem.*, 345A, (1997).
- <sup>3</sup> T. Wessa, et al., *Anal. Chem.*, 361, 239, (1998).
- <sup>4</sup> U. E. Spichiger Keller, “*Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*”, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- <sup>5</sup> J. Janata & A. Bezegh, *Chemical Sensors*, 60, 62R, (1988).
- <sup>6</sup> K. Cammann, et al., *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 516, (1991).
- <sup>7</sup> A. Mandelis & C. Christophorides, “*Physics Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices*”, John Wiley & Sons Inc., New York, (1993).
- <sup>8</sup> W. Gopel, T. A. Jones, M. Kleitz, J. Lundstrom, T. Seiyama, “*Sensors: A Comprehensive Survey*”, Wiley-VCH, Weinheim, (1991).
- <sup>9</sup> J. Janata, et al., *Anal. Chem.*, 70, 179R, (1998).
- <sup>10</sup> A. F. Collings & F. Caruso, *Biosensors: recent advances. Rep. Prog. Phys.*, 60, 1397, (1997).
- <sup>11</sup> U. E. Spichiger-Keller, “*Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*”, Wiley-VCH, (1998).
- <sup>12</sup> F. Heidz & N. Van Mau, *Biochim. Biophys. Acta*, 1, 1597, (2002).
- <sup>13</sup> D. Diamond, “*Chemical and Biological Sensors*”, John Wiley & Sons Inc., New York, (1998).
- <sup>14</sup> B. Eggins, “*Biosensors an Introduction*”, John Wiley & Sons Inc., New York, (1997).
- <sup>15</sup> E. Csöregi, “*Construction and Miniaturization of Peroxidase Based Amperometric Biosensors*”, Lund University, (1994).
- <sup>16</sup> W. Tischer & V. Kasche, *Trends in Biotech.*, 17, 326, (1999).
- <sup>17</sup> Βασίλης Γαβαλάς, «*Σταθεροποίηση Αμπερομετρικών Βιοαισθητήρων με τη Χρήση Διαιθυλαμινοαιθύλ-δεξτράνης σε Ηλεκτρόδια Πορώδους Άνθρακα*», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, (2000).
- <sup>18</sup> J. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 399, 21, (1999).
- <sup>19</sup> J. Qian, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 397, 157, (1995).

- 
- <sup>20</sup> E. A. H. Hall, *et al.*, *J. Anal. Chem.*, 364, 58, (1999).
- <sup>21</sup> S. A. Emr & A. M. Yacynych, *Electroanal.*, 7, 913, (1995).
- <sup>22</sup> S. Cosnier, *Biosens. Bioelectr.*, 14, 443, (1999).
- <sup>23</sup> G. G. Wallace, *et al.*, *Trends in Anal. Chem.*, 18, 245, (1999).
- <sup>24</sup> M. Situmorang, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 394, 211, (1999).
- <sup>25</sup> P. N. Bartlett & J. M. Cooper, *J. Electroanal. Chem.*, 362, 1, (1993).
- <sup>26</sup> H. Yamato, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 397, 163, (1997).
- <sup>27</sup> C. P. Govardhan, *Cur. Opin. Biotech.*, 10, 331, (1999).
- <sup>28</sup> M. S. Vreeke & P. Rocca, *Electroanal.*, 8, 55, (1996).
- <sup>29</sup> A. Josten, *et al.*, *J. Mol. Cat. B*, 7, 57, (1999).
- <sup>30</sup> G. DeSantis & J. B. Jones, *Cur. Opin. Biotech.*, 10, 324, (1999).
- <sup>31</sup> R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, “*Analytical Chemistry*”, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).

## 2. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ

### 2.1 Ποτενσιομετρία

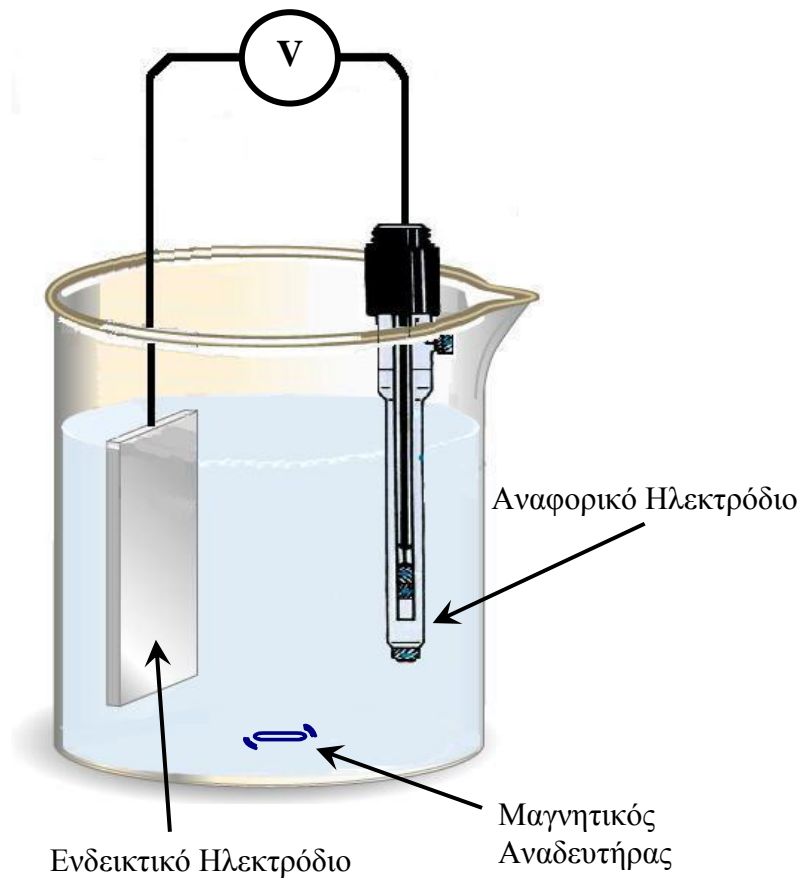
Η ποτενσιομετρία ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρικών μεθόδων χημικής ανάλυσης. Στη μέθοδο αυτή καταγράφεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ( $E_{\sigma}$ ), σε συνθήκες μηδενικού ρεύματος, δηλαδή ρεύματος αμελητέας έντασης ( $I \leq 10^{-10}$  A), έτσι ώστε η σύσταση του διαλύματος που μετράται να παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από ένα ενδεικτικό ηλεκτρόδιο, με δυναμικό  $V_{ενδ}$ , και από ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, με δυναμικό  $V_{αν}$ . Και τα δύο αυτά ηλεκτρόδια βυθίζονται μέσα στο διάλυμα της προς ανάλυση ουσίας (Εικόνα 2.1)<sup>1</sup>. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο περιλαμβάνει το αισθητήριο στοιχείο του συστήματος, και το δυναμικό του ( $V_{ενδ}$ ) είναι ανάλογο με το λογάριθμο της ενεργότητας (συγκέντρωσης όταν πρόκειται για αραιά διαλύματα) του αναλύτη. Αντίθετα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς ( $V_{αν}$ ) είναι καθορισμένο και επαναλήψιμο, ενώ πρακτικά δεν επηρεάζεται από τη σύσταση του δείγματος.



Η ηλεκτρεγερτική δύναμη του ηλεκτροχημικού στοιχείου δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{\sigma} = (V_{ενδ} - V_{αν}) + V_{συνδ}$$

όπου  $V_{συνδ}$  είναι το δυναμικό του συνδέσμου των ηλεκτροδίων του ηλεκτροχημικού στοιχείου, το οποίο διατηρείται σταθερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης του ηλεκτροχημικού στοιχείου ( $E_{\sigma}$ ) πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός βολτομέτρου μεγάλης εσωτερικής ολικής αντίστασης (εμπέδησης), συνήθως μεγαλύτερης από  $10^{12}$  Ω.



**Εικόνα 2.1:** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου ( $E_0$ ).

Γενικά, η ποτενσιομετρία είναι μια από τις πιο απλές ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές και είναι ευρέως διαδεδομένη εξαιτίας των εφαρμογών του ηλεκτροδίου pH και των αναλύσεων ιόντων σε βιολογικά υγρά.

## 2.2 Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ISEs)

Τα Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (Ion Selective Electrodes - ISEs) αποτελούν έναν από τους κυριότερους εκπροσώπους των ποτενσιομετρικών αισθητήρων. Το πρώτο ISE κατασκευάστηκε το 1906 από τον Cremer<sup>2</sup> και είναι το ευρύτερα γνωστό ηλεκτρόδιο υάλου, που είναι επιλεκτικό για το ιόν του πρωτονίου (pH-electrode). Έκτοτε έχει κατασκευαστεί πλήθος ISEs για διάφορους αναλύτες, τόσο ανιοντικούς (χλώριο, φθόριο, βρώμιο κ.α.), όσο και κατιοντικούς (κάλιο, νάτριο, ασβέστιο κ.α.), και έχουν αναπτυχθεί μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρότυπες μέθοδοι αναφοράς σε κλινικές<sup>3,4,5,6,7</sup> και περιβαλλοντικές αναλύσεις,<sup>8,9,10,11</sup> καθώς και σε αναλύσεις ποιοτικού ελέγχου.

Τα ISEs χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, με βάση το υλικό κατασκευής της μεμβράνης τους:

- ISEs υγρής πολυμερικής μεμβράνης,
- ISEs στερεάς κατάστασης, και
- ISEs ειδικού τύπου

### ***ISEs Υγρής Πολυμερικής Μεμβράνης***

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και των αναλυτικών εφαρμογών των ISEs υγρής πολυμερικής μεμβράνης ήταν αλματώδης τα τελευταία 30 χρόνια. Μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί ISEs για ένα μεγάλο αριθμό ανόργανων και οργανικών κατιόντων και ανιόντων,<sup>12</sup> των οποίων η λειτουργία βασίζεται στις υγρές πολυμερικές μεμβράνες. Οι υγρές πολυμερικές μεμβράνες οφείλουν την ονομασία τους στο είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται για τη μηχανική τους στήριξη, δηλαδή το πολυμερές, το οποίο είναι μια οργανική λιπόφιλη φάση, υψηλού ιξώδους, μη αναμίξιμη με το νερό. Τα κυριότερα συστατικά μιας υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι το ιονοφόρο που καθορίζει την επιλεκτική απόκριση του αισθητήρα, το πολυμερές (συνήθως PVC) που

αποτελεί το υπόστρωμα της μεμβράνης και ο πλαστικοποιητής που είναι ο διαλύτης όλων των συστατικών της μεμβράνης. Τα ISEs υγρής πολυμερικής μεμβράνης δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής και γι' αυτό δεν γίνεται εκτενέστερη αναφορά στα επιμέρους συστατικά τους.

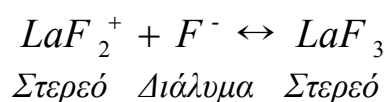
### ***ISEs Στερεάς Κατάστασης (Solid State ISEs)***

Στα ISEs στερεάς κατάστασης η μεμβράνη αποτελείται από μια λεπτή στοιβάδα ενός κρυσταλλικού υλικού, το οποίο είναι πρακτικά αδιάλυτο στο νερό. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι είναι συνήθως μονωτικά υλικά και δε διαθέτουν αρκετή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, εμπλουτίζονται με κάποιο μικρό μονοσθενές ιόν, το οποίο είναι ευκίνητο στη στερεά κατάσταση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ιόντα φθορίου σε ορισμένα φθοριούχα άλατα σπάνιων γαιών, τα ιόντα αργύρου στα αλογονίδια και τα θειούχα άλατα του αργύρου και τα ιόντα χαλκού (I) στο θειούχο χαλκό (I). Τέτοιου τύπου επιλεκτικά ηλεκτρόδια βασίζονται σε μεμβράνες: (α) ομογενείς όπου παρασκευάζονται από μια μόνο ένωση ή ομογενές μείγμα ουσιών, π.χ.  $\text{AlCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{LaF}_3$  και (β) ετερογενείς όπου η ηλεκτρενεργή ουσία κατανέμεται ανομοιόμορφα σ' ένα αδρανές υλικό (silicon rubber ή υδρόφοβος γραφίτης), π.χ.  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$  ή  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$ . Ο μηχανισμός απόκρισής τους εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή της μεμβράνης, η οποία επηρεάζει τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα (ευαισθησία, όριο ανίχνευσης, χρόνο απόκρισης, επιλεκτικότητα).

Τα περισσότερα ISEs στερεάς κατάστασης κατασκευάζονται με εφαρμογή υψηλής πίεσης ( $\sim 10^5$  psi) σ' ένα εξαιρετικά κονιορτοποιημένο κρυσταλλικό στερεό (τεχνική press pellet). Έχουν μορφή δισκίου με διάμετρο περίπου 10 mm και πάχος 1 – 2 mm. Μεγάλο, όμως ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ISEs στερεάς κατάστασης που βασίζονται σε μονοκρυσταλλικές (single – crystal) δομές, μιας και σε αυτές είναι απόλυτα καθορισμένη η αισθητήρια επιφάνεια, η ποιότητα της οποίας έχει πρωτεύοντα ρόλο στην απόκριση του ηλεκτροδίου.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων χημικών αισθητήρων που αναφέρονται ως single – crystal ISEs, είναι τα: LaF<sub>3</sub>, CdS, GaAs, GaAs, InSb, InAs, CdSe, CdTe, CuInSe<sub>2</sub> κ.α.

Ένα από τα πιο διαδεδομένα ISEs αυτής της κατηγορίας είναι το ηλεκτρόδιο φθοριούχων που βασίζεται στην κρυσταλλική δομή του LaF<sub>3</sub>. Ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '60,<sup>13</sup> και μαζί με το ηλεκτρόδιο υάλου, αποτελούν τα πιο σημαντικά επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων με αρκετές εφαρμογές,<sup>14,15,16,17,18</sup> εξαιτίας όχι μόνο της επιλεκτικότητάς τους, αλλά και της πολύ μεγάλης σταθερότητας και γρήγορης απόκρισης που εμφανίζουν. Αν και το LaF<sub>3</sub> είναι ένας φυσικός αγωγός, η αγωγιμότητά του αυξάνεται μέσω εμπλουτισμού του με φθοριούχο ευρώπιο (EuF<sub>2</sub>). Το συγκεκριμένο ISE κατασκευάζεται με κοπή δισκίου από ένα εμπλουτισμένο μονοκρυστάλλο LaF<sub>3</sub>. Η απόκρισή του οφείλεται στην επιλεκτική προσρόφηση ιόντων φθορίου (F<sup>-</sup>) στην εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου, που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Το ηλεκτρόδιο φθοριούχου λανθανίου (LaF<sub>3</sub>) είναι αρκετά ανθεκτικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες από 0 έως 80°C. Η απόκρισή του είναι γραμμική έως και 10<sup>-6</sup> M, όπου πλέον η διαλυτότητα του φθοριούχου λανθανίου (LaF<sub>3</sub>) αρχίζει να συνεισφέρει σημαντικά στη συγκέντρωση των ιόντων φθορίου του μετρούμενου διαλύματος. Το μόνο ιόν που παρεμποδίζει άμεσα τις μετρήσεις των ιόντων φθορίου με το ηλεκτρόδιο αυτό είναι το υδροξύλιο και η παρεμπόδιση αυτή γίνεται ιδιαίτερα σημαντική σε τιμές pH μεγαλύτερες του οκτώ.

Τα υπόλοιπα μονοκρυσταλλικά (single – crystal) ISEs που αναφέρονται παραπάνω είναι ακόμα σε φάση πρώιμης έρευνας. Για παράδειγμα το ISE που βασίζεται στον κρύσταλλο του CdS<sup>19</sup> εμφανίζει επιλεκτικότητα σε διαφορετικά ιόντα, ανάλογα με την πολικότητα του κρυστάλλου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο κρύσταλλος CdS, που έχει δομή βουρτζίτη (wurtzite), εμφανίζει δύο διαφορετικής πολικότητας επιφάνειες, ανάλογα με την κρυσταλλική του



διεύθυνση. Πολικότητα μετώπου Cd για την κρυσταλλική διεύθυνση [0001] και μετώπου S για την [000 $\bar{1}$ ]. Συγκεκριμένα, η πολικότητα μετώπου Cd εμφανίζει επιλεκτικότητα στα ιόντα του SH<sup>-</sup>, με ευαισθησία 53 mV/δεκάδα συγκέντρωσης, ενώ η πολικότητα μετώπου S εμφανίζει πολύ μικρή ευαισθησία στο συγκεκριμένο ανιόν για το ίδιο διάλυμα. Αντίθετα, η πολικότητα μετώπου S εμφανίζει επιλεκτικότητα στα ιόντα Cd<sup>2+</sup>, με ευαισθησία 30 mV/δεκάδα συγκέντρωσης, την οποία δεν εμφανίζει η πολικότητα μετώπου Cd. Η επιλεκτική προσρόφηση των ιόντων στην εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου εξηγείται με βάση τη θεωρία καθορισμένων θέσεων προσρόφησης ιόντων (fixed sites),<sup>20</sup> η οποία χρησιμοποιείται και στις επιλεκτικές μεμβράνες ιόντων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, στον κρύσταλλο με πολικότητα μετώπου Cd, τα επιφανειακά άτομα Cd συμπεριφέρονται ως θέσεις προσρόφησης για τα ιόντα SH<sup>-</sup>, ενώ λόγω ατελειών της επιφάνειας υπάρχει ένας μικρός αριθμός επιφανειακών ατόμων S τα οποία προσροφούν ιόντα Cd<sup>2+</sup>, γι' αυτό και εμφανίζει πολύ μικρή απόκριση στα Cd<sup>2+</sup>. Ακριβώς το αντίστροφο ισχύει για τον κρύσταλλο με πολικότητα μετώπου S.

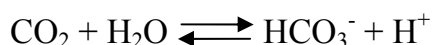
Επίσης, έχουν αναφερθεί ISEs στερεάς κατάστασης τα οποία βασίζονται σε κρυσταλλικές δομές που ανήκουν στην οικογένεια των III – V ημιαγωγών, όπως οι GaAs, GaSb, InSb και InAs. Συγκεκριμένα, τα GaAs και GaSb εμφανίζουν ευαισθησία στο pH<sup>21</sup> που αποδίδεται στο σχηματισμό οξειδίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου, π.χ. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα πρωτόνια του δείγματος. Ο κρύσταλλος του GaSb εμφανίζει γραμμική εξάρτηση σε εύρος pH από 1 έως 10 και ευαισθησία 55 ± 2 mV/pH. Επιπλέον, τα GaAs και GaSb εμφανίζουν απόκριση τόσο στα κατιόντα χαλκού (Cu<sup>2+</sup>), όσο και στα κατιόντα αργύρου (Ag<sup>+</sup>).<sup>21</sup> Η ευαισθησία του GaAs στο Cu<sup>2+</sup> είναι 56 ± 2 mV/pCu, με γραμμικό εύρος από 10<sup>-5</sup> έως 10<sup>-1</sup> M, ενώ του GaSb είναι σχεδόν διπλάσια (100 ± 2 mV/pCu). Και τα δύο εμφανίζουν σχεδόν όμοια ευαισθησία στον Ag<sup>+</sup>, ίση με 145 ± 2 mV/pAg και 140 ± 2 mV/pAg, αντίστοιχα. Αντίστοιχες μελέτες υπάρχουν και για τα InSb και InAs,<sup>22</sup> τα οποία όμως εμφανίζουν ευαισθησία μόνο στα κατιόντα αργύρου (Ag<sup>+</sup>). Οι ευαισθησίες τους είναι 75 ± 2 mV/pAg

και  $65 \pm 2$  mV/pAg αντίστοιχα, αλλά με μικρότερο γραμμικό εύρος από  $10^{-4}$  έως  $10^{-1}$  M.

### ***ISEs Ειδικού Τύπου***

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα σύνθετα ηλεκτρόδια, όπως τα ηλεκτρόδια αερίων και οι ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες.

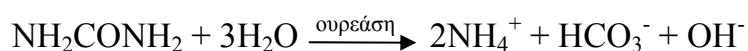
Τα ηλεκτρόδια αερίων συνήθως περιλαμβάνουν ένα συμβατικό επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων (ISE) που περιβάλλεται από ένα λεπτό φιλμ διαλύματος ηλεκτρολύτη, το οποίο με τη σειρά του περικλείεται από μια ημιπερατή μεμβράνη. Ο μηχανισμός χημικής αναγνώρισης στα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου γίνεται ως εξής. Το προς ανάλυση αέριο διαχέεται μέσω της ημιπερατής μεμβράνης από το διάλυμα του αναλύτη προς το φιλμ ηλεκτρολύτη του ηλεκτροδίου, όπου συμμετέχει σε αντίδραση κατά την οποία δημιουργείται ή καταναλώνεται ένα ιόν του οποίου η συγκέντρωση καταγράφεται από το ISE. Έτσι, με τον έμμεσο αυτό τρόπο γίνεται εφικτή η μέτρηση και καταγραφή της συγκέντρωσης του αερίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου ηλεκτροδίου αποτελεί το ηλεκτρόδιο διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), όπου όταν το  $\text{CO}_2$  διαχέεται από το διάλυμα του αναλύτη στο εσωτερικό διάλυμα του ηλεκτροδίου, λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μεταβάλλει το pH του εσωτερικού διαλύματος, γεγονός που καταγράφεται από το ISE του ηλεκτροδίου, το οποίο είναι ένα ηλεκτρόδιο pH. Με ανάλογο τρόπο γίνεται η αναγνώριση και ο προσδιορισμός της αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) και του μονοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}$ ), με τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια αερίων.

Οι ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες που ανήκουν κι αυτοί στα ISEs ειδικού τύπου, αποτελούν ηλεκτρόδια, συνήθως, ενζυμικού υποστρώματος. Τα ηλεκτρόδια αυτά, όπως και τα ηλεκτρόδια αερίων, περιλαμβάνουν ένα

συμβατικό ISE που φέρει επίστρωση κάποιου ενζύμου, το οποίο αλληλεπιδρά με τον αναλύτη και παράγει μία χημική ουσία στην οποία αποκρίνεται το ISE. Τα πιο γνωστά ηλεκτρόδια αυτού του τύπου είναι οι ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες ουρίας. Οι αισθητήρες αυτοί αποτελούνται συνήθως από ένα ISE αμμωνίου ή pH, το οποίο περιβάλλεται από επίστρωση που περιέχει το ένζυμο ουρεάση. Παρουσία, λοιπόν, της ουρεάσης ο αναλύτης ουρία υδρολύεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, παράγοντας ιόντα αμμωνίου και υδροξυλίου.



Έτσι, ανάλογα με το είδος του ISE που χρησιμοποιείται (αμμωνίου ή pH) γίνεται εφικτή η έμμεση παρακολούθηση της συγκέντρωσης του αναλύτη ουρία, μέσω της παρακολούθησης της συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου ή του  $\text{OH}^-$ .

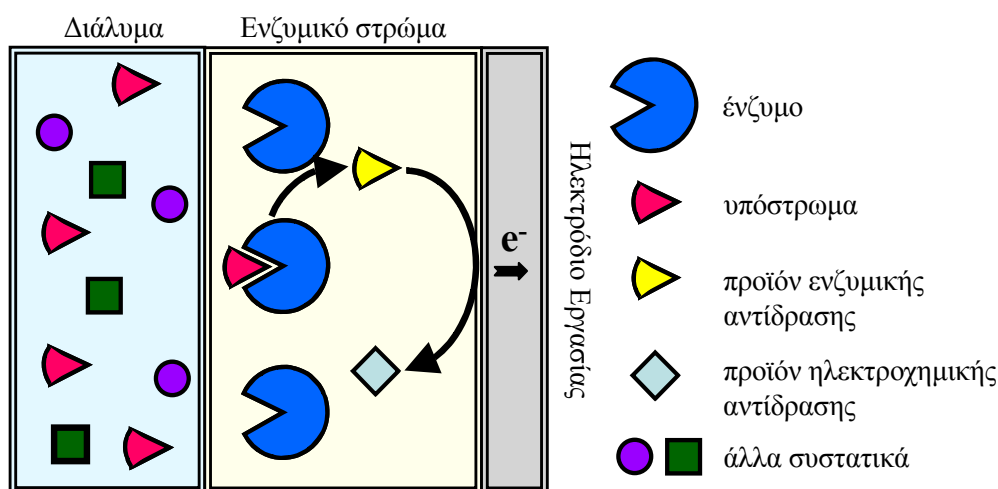
## Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> Ιωάννης Αλιφραγκής, «Ανάπτυξη και μελέτη διατάξεων HFET του ημιαγωγού GaN για εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, (2007).
- <sup>2</sup> M. Cremer & Z. Biol., 47, 562, (1906).
- <sup>3</sup> J. D. Czaban, Anal. Chem., 57, 345A, (1985).
- <sup>4</sup> P. Anker, et al., Anal. Chem., 1981, 53, (1970).
- <sup>5</sup> J. M. Thompson, Med. & Biol. Eng. & Comp., 28, B29, (1990).
- <sup>6</sup> D. M. Band, et al., Analyst, 103, 246, (1978).
- <sup>7</sup> G. N. Bowers, et al., Clin. Chem., 32, 1437, (1986).
- <sup>8</sup> D. Midgley & K. Torrance, "Potentiometric Water Analysis", J. Wiley & Sons Inc., New York, (1991).
- <sup>9</sup> M. A. Stapanian & R. C. Metcalf, J. Chem. Educ., 67, 623, (1990).
- <sup>10</sup> P. Zhao & W. J. Cai, Anal. Chim. Acta, 395, 285, (1999).
- <sup>11</sup> M. A. Pineros, et al., Plant Physiol., 116, 1393, (1998).
- <sup>12</sup> P. Buhlmann, et al., Chem. Rev., 98, 1593, (1998).
- <sup>13</sup> M. S. Frant & J. W. Ross, Science, 154, 1553, (1966).
- <sup>14</sup> B. Eyde & Fresenius J. Anal. Chem., 316, 299, (1983).
- <sup>15</sup> F. B. Warner & D. J. Bressan, Anal. Chim. Acta, 63, 165, (1973).
- <sup>16</sup> H. Steinecke & R. Schaper, Kriminal. Forens. Wise., 98, 49150, (1983).
- <sup>17</sup> T. Anfält & D. Jagner, Anal. Chim. Acta, 50, 23, (1970).
- <sup>18</sup> M. H. Ho & T. G. Wu, Enzyme Eng., 434, 523, (1986).
- <sup>19</sup> K. Uosaki, et al., Anal. Chem., 61, 1980, (1989).
- <sup>20</sup> R. P. Buck, "In Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Freiser H., Plenum Press, New York, Vol. 1, (1978).
- <sup>21</sup> V. A. Burakhta, Anal. Chem., 58, 380, (2003).
- <sup>22</sup> V. A. Burakhta & L. I. Khasainova, Anal. Chem., 56, 560, (2001).

### 3. ΕΝΖΥΜΙΚΟΙ ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

#### 3.1 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας ενός ενζυμικού αμπερομετρικού βιοαισθητήρα παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1<sup>1</sup>. Ο βιοαισθητήρας αποτελείται από το ενζυμικό στρώμα ή αλλιώς το αισθητήριο στοιχείο και το μεταλλάκτη σήματος που είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το υπόστρωμα διαχέεται προς το ενζυμικό στρώμα και δεσμεύεται από το ακινητοποιημένο ένζυμο. Κατά την πραγματοποίηση της ενζυμικής αντίδρασης, κάποια από τις ουσίες που συμμετέχουν σε αυτήν, συνήθως το προϊόν ή ο συμπαράγοντας, είναι ηλεκτρενεργή και έτσι, εφαρμόζοντας το κατάλληλο δυναμικό, αυτή οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, παράγοντας ηλεκτρόνια.



**Εικόνα 3.1:** Αρχή λειτουργίας ενός ενζυμικού αμπερομετρικού βιοαισθητήρα.

Στην περίπτωση που η ηλεκτρενεργή ουσία είναι κάποιο από τα προϊόντα της ενζυμικής αντίδρασης καταγράφεται αύξηση του ρεύματος, ανάλογη με τη συγκέντρωση του αναλύτη. Όταν η ηλεκτρενεργή ουσία αποτελεί συμπαράγοντα της ενζυμικής αντίδρασης τότε χρησιμοποιείται πάντα σε αφθονία ώστε να μην επηρεάζεται η πραγματοποίηση της ενζυμικής αντίδρασης,

και επομένως η μέτρηση του αναλύτη. Στην περίπτωση αυτή, το παραγόμενο ρεύμα μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και τελικά αποκτά μία σταθερή τιμή μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, που δίνεται από την εξίσωση Cottrell:

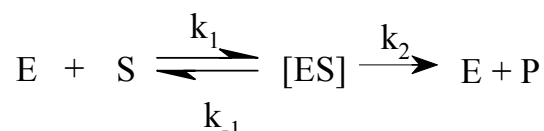
$$i = nFADC/\delta$$

όπου  $n$ : αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση,  $F$ : η σταθερά Faraday,  $D$ : ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας,  $C$ : η συγκέντρωση της ουσίας και  $\delta$  είναι μια σταθερά που σχετίζεται με το πάχος του στρώματος διάχυσης.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο εργασίας δεν καθορίζεται από την ταχύτητα διάχυσης του αναλύτη προς αυτό, αλλά από την ταχύτητα της ενζυμικής αντίδρασης.

### 3.2 Κινητική ενζυμικών αντιδράσεων

Η κινητική της ενζυμικής αντίδρασης ακολουθεί, κατά κανόνα, το μοντέλο Michaelis-Menten. Αν με E συμβολιστεί το ένζυμο, με S το υπόστρωμα και με P το προϊόν, τότε η ενζυμική αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Η ταχύτητα μιας ενζυμικής αντίδρασης δείχνει το ρυθμό με τον οποίο το υπόστρωμα μετατρέπεται σε προϊόν, και συνήθως εκφράζεται σε  $\mu\text{mole/sec}$ . Η εξίσωση Michaelis-Menten δείχνει την εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του υποστρώματος (Εικόνα 3.2):

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

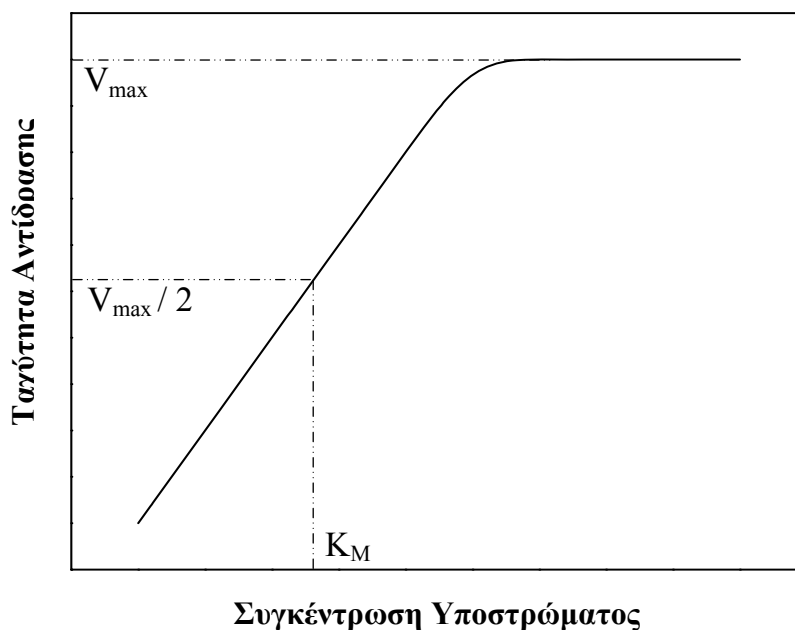
Η μέγιστη ταχύτητα ( $V_{\max}$ ) παρατηρείται όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι αρκετή ώστε τα ενεργά κέντρα όλων των μονάδων ενζύμου να είναι κατειλημμένα, δηλαδή όταν το ένζυμο είναι κορεσμένο με υπόστρωμα. Φυσικά, η  $V_{\max}$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ενζύμου, και συγκεκριμένα είναι ευθέως ανάλογη αυτής:  $V_{\max} = k [E]$ .

Η σταθερά Michaelis ( $K_M$ ) εκφράζει τη συγγένεια του ενζύμου για το υπόστρωμα. Πρακτικά ισούται με τη συγκέντρωση υποστρώματος για την οποία η ταχύτητα της ενζυμικής αντίδρασης ισούται με το μισό της μεγίστης. Δηλαδή για  $[S] = K_M$ :

$$V = \frac{V_{\max} \cdot K_M}{2K_M} = \frac{V_{\max}}{2}$$

Όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πολύ μικρότερη της  $K_M$ , δηλαδή όταν  $[S] \ll K_M$ , η σχέση ταχύτητας – συγκέντρωσης υποστρώματος γίνεται γραμμική:

$$V = \frac{V_{\max}}{K_M} [S]$$



**Εικόνα 3.2:** Γραφική παράσταση της εξίσωσης Michaelis-Menten.

Κατά την ακινητοποίηση, όμως, των ενζύμων σε διάφορα υποστρώματα, για την κατασκευή βιοαισθητήρων, η καταλυτική τους δράση μεταβάλλεται εξαιτίας του διαφορετικού περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η τιμή της σταθεράς Michaelis ( $K_M$ ), στη λεγόμενη φαινομενική σταθερά Michaelis ( $K_M^{app}$ ).

Στους ενζυμικούς αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες το ρεύμα που καταγράφεται, που στην ουσία είναι ο ρυθμός παραγωγής ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ισούται με το ρυθμό παραγωγής του προϊόντος, δηλαδή την ταχύτητα της ενζυμικής αντίδρασης. Έτσι, κατ' αντιστοιχία με την εξίσωση Michaelis-Menten, χρησιμοποιείται η σχέση:

$$i = i_{\max} \frac{[C]}{[C] + K_M^{app}}$$

όπου  $i_{\max}$  είναι το μέγιστο ρεύμα που παρατηρείται όταν το ένζυμο είναι κορεσμένο με υπόστρωμα, και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του ενζύμου. Όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι μικρότερη από  $0.1 K_M^{app}$ , τότε η σχέση ρεύματος και συγκέντρωσης του αναλύτη είναι γραμμική και ισχύει ότι:

$$i = i_{\max} \frac{[C]}{K_M^{app}}$$



### 3.3 Εξέλιξη ενζυμικών αμπερομετρικών βιοαισθητήρων

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών αμπερομετρικών βιοαισθητήρων εξαρτώνται σημαντικά από τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το ενεργό κέντρο του ενζύμου στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η ταχύτητα αυτής της μεταφοράς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του ενεργού κέντρου και την απόστασή του από την επιφάνεια του ενζύμου, καθώς και από την απόσταση μεταξύ του ακινητοποιημένου ενζύμου και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Στους λεγόμενους βιοαισθητήρες πρώτης γενιάς η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του οξειδοαναγωγικού κέντρου του ενζύμου και του ηλεκτροδίου εργασίας επιτυγχάνεται μέσω ενός φυσικού συμπαράγοντα του ενζύμου.<sup>2</sup> Οι πιο γνωστοί φυσικοί συμπαράγοντες είναι το  $O_2$  και το  $NAD^+$ , οι οποίοι λαμβάνουν ηλεκτρόνια από το ένζυμο και ανάγονται σε  $H_2O_2$  και  $NADH$  αντίστοιχα. Τα προϊόντα αυτά, στη συνέχεια, μεταφέρονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, συνήθως μέσω διάχυσης, όπου και οξειδώνονται, επιτυγχάνοντας έτσι μια συνεχή ροή ηλεκτρονίων από το ενεργό κέντρο του ενζύμου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επειδή, όμως, η διαδικασία της διάχυσης των προϊόντων είναι σχετικά αργή, και η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται αργά, οι αντίστοιχοι βιοαισθητήρες εμφανίζουν αργή απόκριση και αργή αναγέννηση του ενζύμου. Επιπλέον, επειδή για την οξείδωση του  $H_2O_2$  και του  $NADH$  απαιτούνται σχετικά μεγάλα δυναμικά αυτό συμβάλλει στη μείωση του χρόνου ζωής των βιοαισθητήρων καθώς και στην παρεμπόδισή τους από διάφορες άλλες ηλεκτρενεργές ουσίες. Όλα αυτά, λοιπόν, συνέβαλαν στην προσπάθεια αντικατάστασης των φυσικών συμπαράγοντων από τεχνητούς, οι οποίοι ονομάζονται μεταφορείς ηλεκτρονίων, και έτσι προέκυψε η δεύτερη γενιά βιοαισθητήρων.

Οι μεταφορείς ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται στη δεύτερη γενιά βιοαισθητήρων είναι μικρού μοριακού βάρους οξειδοαναγωγικά ζεύγη που έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από το οξειδοαναγωγικό κέντρο του ενζύμου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.<sup>3,4</sup> Στην πραγματικότητα, ο

μεταφορέας ηλεκτρονίων ανταγωνίζεται το φυσιολογικό μεταφορέα του ενζύμου, τον λεγόμενο συμπαράγοντα ή συνένζυμο, αλλάζοντας αποτελεσματικά τη ροή των ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι μεταφορείς ηλεκτρονίων είναι οργανικές βαφές (methylene blue, methyl violet, Prussian blue), καθώς και ανόργανα οξειδοαναγωγικά ιόντα, όπως ο κυανιούχος σίδηρος. Ωστόσο, οι μεταφορείς αυτοί υποφέρουν από χαμηλή σταθερότητα, ενώ παράλληλα τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά τους εξαρτώνται σημαντικά από το pH. Αντίθετα, το φερροκένιο και τα παράγωγά του αποτελούν μεταφορείς ηλεκτρονίων με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στην κατασκευή σταθερών και ευαίσθητων βιοαισθητήρων. Άλλες ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί ως μεταφορείς ηλεκτρονίων είναι το τετρακυανο-κινιδιμεθάνιο (TCNQ) και το τετραθειαφουλβένιο (TTF).<sup>5,6</sup>

Στην τρίτη γενιά βιοαισθητήρων πραγματοποιείται άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από το ενεργό κέντρο του ενζύμου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.<sup>7,8</sup> Η μεταφορά αυτή είναι δύσκολο να επιτευχθεί λόγω της μεγάλης απόστασης που υπάρχει μεταξύ του ενεργού κέντρου του ενζύμου και του ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα, η αύξηση της απόστασης μεταξύ του ενζύμου και του ηλεκτροδίου συμβάλλει στην εκθετική μείωση του ρυθμού μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Επειδή το ενεργό κέντρο των ενζύμων βρίσκεται συνήθως βαθιά στο εσωτερικό της τεταρτοταγούς πρωτεϊνικής δομής, εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές για την επίτευξη άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η ομοιοπολική δέσμευση του ενζύμου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας συμβάλλει ορισμένες φορές στον κατάλληλο προσανατολισμό του ενζύμου ώστε να είναι εφικτή η άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων. Επίσης, ο εγκλωβισμός του ενζύμου σε πολυμερικά πλέγματα που είτε είναι τα ίδια αγωγή, όπως η πολυανιλίνη και το πολυ-πυρρόλιο, είτε έχουν κάποια οξειδοαναγωγικά κέντρα, όπως οι υδρο-πηκτές (πολυ-βινυλ-πυρρολιδόνη, πολυ-βινυλ-ιμιδαζόλιο) με ομοιοπολικά δεσμευμένα σύμπλοκα οσμίου ή ομάδες φερροκενίου, διευκολύνει την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων.<sup>9</sup>

### 3.4 Υλικά κατασκευής ηλεκτροδίου εργασίας

Τα πρώτα χρόνια ανάπτυξης των ενζυμικών αμπερομετρικών βιοαισθητήρων το ενδιαφέρον είχε κυρίως επικεντρωθεί στην ακινητοποίηση και σταθεροποίηση των βιολογικών μορίων, με αποτέλεσμα να δίνεται ελάχιστη προσοχή στο είδος του χρησιμοποιούμενου μεταλλάκτη, δηλαδή στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Την τελευταία δεκαετία, όμως, η έρευνα έχει στραφεί και σε αυτό το κομμάτι, σε μια προσπάθεια να βελτιστοποιηθεί η απόδοση αυτών των ηλεκτροδίων.

Οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν την επιλογή ηλεκτροδίου εργασίας είναι η καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά του υλικού (ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλό ρεύμα υποστρώματος, εύρος δυναμικών λειτουργίας), η καλή ηλεκτρική επικοινωνία του υλικού με το ένζυμο, η δυνατότητα ανάπτυξης μικροποιημένων συστημάτων και τέλος το κόστος. Τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στους ενζυμικούς αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες είναι αδρανή μέταλλα και ανθρακικά υλικά.<sup>2</sup>

Τα αδρανή μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή των μεταλλικών ηλεκτροδίων είναι ο χρυσός και η πλατίνα. Τα μέταλλα αυτά έχουν το πλεονέκτημα του μεγάλου εύρους δυναμικών λειτουργίας, αλλά παράλληλα πάσχουν από “δηλητηρίαση” της επιφάνειάς τους, εξαιτίας της μεγάλης τάση που εμφανίζουν να προσροφούν πρωτεΐνες. Για το λόγο αυτό, συχνά χρησιμοποιούνται και μίγματα μετάλλων, όπως χρυσός με παλλάδιο ή ρόδιο.

Τα ανθρακικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό για την κατασκευή ηλεκτροδίων εργασίας με εφαρμογή στους βιοαισθητήρες. Η μεγάλη ποικιλία μορφών που έχουν τα ανθρακικά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, έχει συμβάλει σημαντικά προς αυτή την κατεύθυνση. Ο υαλώδης άνθρακας, ο γραφίτης, και η πάστα άνθρακα αποτελούν μερικά από τα ανθρακικά ηλεκτρόδια εργασίας που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενζυμικών αμπερομετρικών βιοαισθητήρων. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλο εύρος δυναμικών

λειτουργίας. Ταυτόχρονα, όμως, παρουσιάζουν και σημαντικά μειονεκτήματα, όπως υψηλό ρεύμα υποβάθρου, ασθενή σταθεροποίηση του βιολογικού μορίου και έλλειψη επαναληψιμότητας, κυρίως εξαιτίας του μικρού ελέγχου που υπάρχει στις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των υλικών. Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα έχει αναπτυχθεί μια τεχνική κατασκευής ηλεκτροδίων εργασίας γνωστή ως μεταξοτυπίας (screen-printed), η οποία βασίζεται στην επιλεκτική επιστρωμάτωση επιφανειών με μια πάστα ή ένα μελάνι, που περιέχει το επιθυμητό ανθρακικό υλικό.<sup>10</sup> Στην τεχνική αυτή, το μελάνι ή η πάστα τυπώνεται σε ένα επίπεδο υλικό στήριξης μέσω μιας μάσκας, με την οποία επιτυγχάνεται το επιθυμητό σχέδιο ηλεκτροδίου. Έτσι, με τη μορφή μεμβράνης πάνω στην επιφάνεια ενός υλικού στήριξης είναι δυνατόν να κατασκευαστούν ακόμα και συστήματα 3 ηλεκτροδίων, με διαστάσεις που μπορεί να κυμαίνονται από μερικά mm έως και  $\mu\text{m}$ .<sup>11</sup>

## Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> Βασιλική Βαμβακάκη, «Σταθεροποίηση βιομορίων σε νανοδομές για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, (2006).
- <sup>2</sup> B. Eggins, “Biosensors an Introduction”, John Wiley & Sons, (1997).
- <sup>3</sup> F. Scheller, et al., *Biosens. Bioelectron.*, 6, 245, (1991).
- <sup>4</sup> A. Chaubey & B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.*, 17, 441, (2002).
- <sup>5</sup> A. Turner, *Methods in Enzymology*, 137, 90, (1988).
- <sup>6</sup> A. Cass, et al., *Anal. Chem.*, 56, 667, (1984).
- <sup>7</sup> L. Gorton, et al., *Anal. Chim. Acta*, 400, 91L, (1999).
- <sup>8</sup> T. Lotzbeyer, et al., *Biosens. Bioelectron.*, 12, 1, (1997).
- <sup>9</sup> W. Schumann, *Rev. Mol. Biotech.*, 82, 425, (2002).
- <sup>10</sup> M. J. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC Press, (2002).
- <sup>11</sup> A. Erlenkötter, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 481, 82, (2000).

## 4. ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΑ

### 4.1 Ιδιότητες και εφαρμογές των ημιαγωγών ΙΙΙ-νιτρίδια

Οι ημιαγωγοί άρχισαν να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο με την εφεύρεση της κρυσταλλολυχνίας (transistor) το 1947. Οι πρώτοι και πλέον διαδεδομένοι ημιαγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν, και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται, για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων στις ηλεκτρικές συσκευές, είναι στοιχεία της ομάδας ΙV, όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), καθώς και κράματα αυτών.

Στα τέλη, όμως, της δεκαετίας του '60 δημιουργήθηκαν οι λεγόμενοι σύνθετοι ημιαγωγοί που αποτελούνται από άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες του περιοδικού πίνακα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των ενώσεων αυτών είναι οι ημιαγωγοί ΙΙΙ-V και ΙΙ-VI. Οι ημιαγωγοί ΙΙΙ-V προέρχονται από τη στοιχειομετρική ανάμιξη στοιχείων της ομάδας ΙΙΙ (Ga, Al, In) με στοιχεία της ομάδας V (N, As, P, Sb). Πιο συγκεκριμένα, οι σύνθετοι ημιαγωγοί που προέρχονται από τη στοιχειομετρική ανάμιξη στοιχείων της ομάδας ΙΙΙ, αποκλειστικά με άζωτο (N), ονομάζονται ΙΙΙ-νιτρίδια.

Η ομάδα των ΙΙΙ-νιτρίδιων περιλαμβάνει το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), με ενεργειακό χάσμα 6.2 eV, το νιτρίδιο του γαλλίου (GaN), με ενεργειακό χάσμα 3.42 eV, και το νιτρίδιο του ινδίου (InN) με ενεργειακό χάσμα 0.7 eV.<sup>1</sup> Στην ίδια ομάδα ανήκουν και όλα τα τριμερή και τετραμερή κράματα που προκύπτουν από συνδυασμούς των χημικών στοιχείων In, Ga, Al, N, όπως τα  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  (τριμερή) και  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  (τετραμερή). Η δυνατότητα δημιουργίας τέτοιων κραμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική, γιατί με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται ημιαγωγοί των οποίων το ενεργειακό χάσμα μπορεί να κυμαίνεται από 0,7 eV (InN) έως 6,2 eV (AlN). Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας διότι το ενεργειακό χάσμα του υλικού σχετίζεται με πολλές από τις ιδιότητές του, όπως για παράδειγμα την ικανότητα εκπομπής φωτός. Έτσι, μεταβάλλοντας τη σχετική αναλογία των στοιχείων στα κράματα

των ΙΙΙ-νιτρίδιων είναι εφικτή η παρασκευή ημιαγωγών που μπορούν να εκπέμπουν από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για την κατασκευή διόδων εκπομπής ακτινοβολίας (Light Emitting Diodes – LEDs) ή διόδων λέιζερ (Laser Diodes - LDs), με απεριόριστες εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες, στη βιομηχανία και στην έρευνα.<sup>2,3,4</sup>

Το AlN και GaN, καθώς και πολλά από τα κράματα της ομάδας των ΙΙΙ-νιτρίδιων, ανήκουν στους λεγόμενους ημιαγωγούς μεγάλου ενεργειακού χάσματος (wide bandgap semiconductors). Τα υλικά αυτά διεύρυναν τις εφαρμογές των ημιαγωγών σε περιοχές όπου οι κλασσικοί ημιαγωγοί, όπως το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge) και το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs), δεν θα μπορούσαν ποτέ να φτάσουν. Πιο συγκεκριμένα, το μεγάλο ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά έχει προκύψει από τις ασυναγώνιστες δυνατότητές τους για εφαρμογή στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής, κυρίως εξαιτίας της ικανότητας εκπομπής φωτός σε μικρά μήκη κύματος (μπλε-υπεριώδες),<sup>1,2,5,6,7,8</sup> το οποίο βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή μπλε και πράσινων λυχνιών εκπομπής φωτός (LEDs), καθώς επίσης και εξαιτίας των εφαρμογών τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις υψηλής ισχύος και υψηλών συχνοτήτων.<sup>8,9,10</sup>

Γενικότερα, οι ημιαγωγοί των ΙΙΙ-νιτρίδιων έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού χάσματος, όπως για παράδειγμα το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και το διαμάντι. Μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτά είναι ότι έχουν άμεσα ενεργειακά χάσματα, χαρακτηριστικό απαραίτητο για την εκπομπή φωτός, μπορούν να δεχτούν προσμίξεις και να γίνουν εύκολα θετικού (positive type – p-type) ή αρνητικού τύπου (negative type – n-type), και μπορούν να δημιουργήσουν εύκολα ετεροδομές, ή αλλιώς ετεροεπαφές (Heterostructures ή Heterojunctions). Επίσης, μπορούν να αναπτυχθούν είτε μέσω επίταξης με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy - MBE), είτε μέσω εναπόθεσης μεταλλοργανικών ατμών (Metal Organic Chemical Vapor Deposition - MOCVD), πάνω σε ένα πλήθος διαφορετικών υποστρωμάτων, όπως είναι το ζαφείρι (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το καρβίδιο του πυριτίου (SiC), το πυρίτιο (Si) και το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs), επιτρέποντας έτσι μεγάλη ποικιλία και ευελιξία συνδυασμών και ιδιοτήτων, με μεγάλα

περιθώρια έρευνας και ανάπτυξης. Επιπλέον, η συγκεκριμένη οικογένεια ημιαγωγών χαρακτηρίζεται από ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων (1.98 – 2.88 eV), γεγονός που συνεπάγεται υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή τάση κατάρρευσης, ενώ επίσης εμφανίζει υψηλή ταχύτητα κόρου φορέων ( $\sim 2.5 \times 10^7$  cm/sec), εξαιρετική χημική αδράνεια και μηχανική αντοχή.

Πιο συγκεκριμένα, τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistors - FETs), που κατασκευάζονται από υλικά ετεροεπαφών της ομάδας των ΙΙΙ-νιτρίδιων<sup>3,4</sup> (Heterojunction Field Effect Transistors - HFETs, ή αλλιώς High Electron Mobility Transistors - HEMTs) εκμεταλλεύονται τα ισχυρά ηλεκτρικά πεδία πόλωσης των νιτρίδιων για τη δημιουργία διδιάστατων ηλεκτρονιακών αερίων (2 Dimensional Electron Gas - 2DEG), με αποτέλεσμα να εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση φορέων ( $> 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>). Τα τρανζίστορ αυτά λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συχνότητες,<sup>11</sup> και αποδίδουν μεγαλύτερη ισχύ,<sup>12</sup> σε σχέση με τα συμβατικά HFETs που βασίζονται σε ΙΙΙ-V ημιαγωγούς (π.χ. AlGaAs/GaAs), και γι' αυτό προβλέπεται ότι σύντομα θα τα αντικαταστήσουν σε πολλές αμυντικές και εμπορικές εφαρμογές.

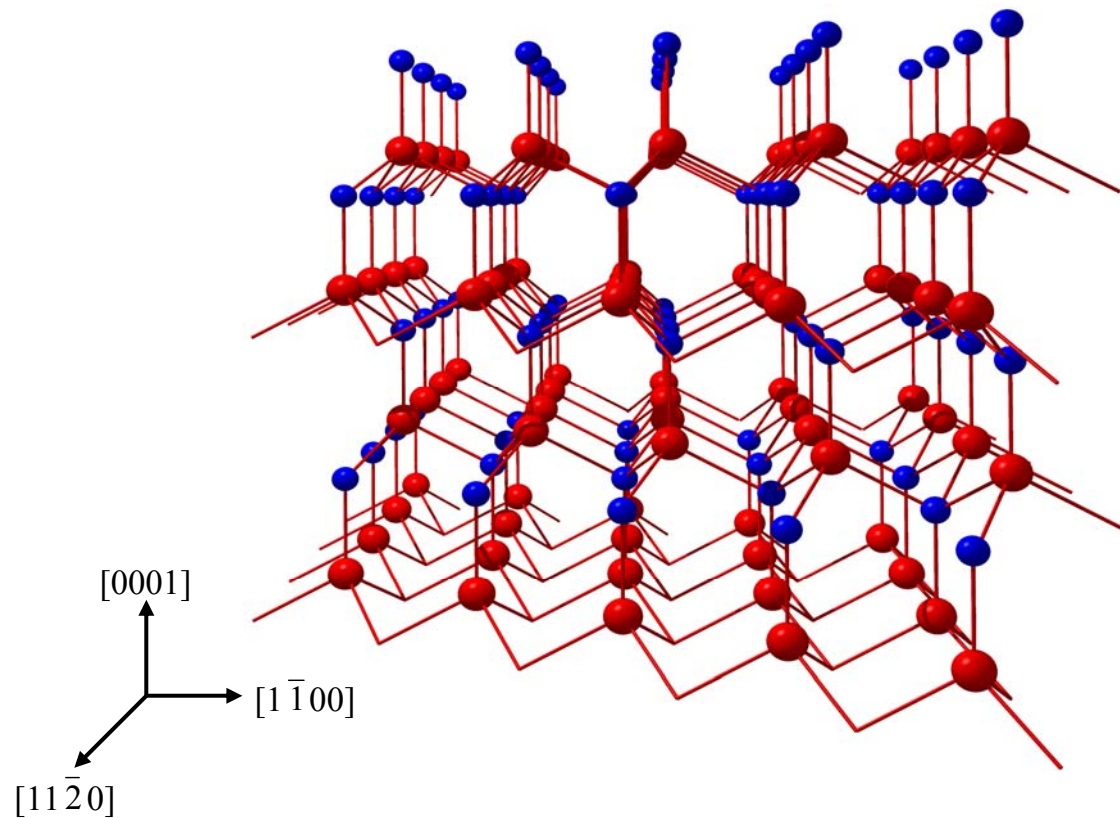
Ειδικότερα, όσον αφορά το InN και τα κράματα των ΙΙΙ-νιτρίδιων που είναι πλούσια σε In, δηλαδή τα μέλη της ομάδας που δεν ανήκουν στους ημιαγωγούς μεγάλου ενεργειακού χάσματος, αυτά έχουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο γιατί απορροφούν και εκπέμπουν στην περιοχή του υπερύθρου, αλλά και γιατί παρουσιάζουν ξεχωριστές ηλεκτρικές ιδιότητες. Καταρχήν, το InN έχει την εγγενή τάση να εμφανίζει μια αγωγιμότητα αρνητικού τύπου (n-type), με τιμές που κυμαίνονται από  $10^{17} - 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, χωρίς τη σκόπιμη προσθήκη προσμίξεων. Το γεγονός αυτό έχει αποδοθεί στο μικρό ενεργειακό του χάσμα, καθώς και στη μεγάλη ηλεκτρονιακή συγγένεια (5.8 eV) που παρουσιάζει.<sup>13,14</sup> Επιπλέον, το InN, καθώς και όλα τα πλούσια σε In κράματα μικρού ενεργειακού χάσματος, σχηματίζουν αυθόρμητα ένα επιφανειακό στρώμα υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων, το οποίο δεν παρατηρείται σε κανένα από τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας.<sup>14,15,16</sup> Η συγκέντρωση αυτή είναι μέγιστη κοντά στην επιφάνεια και μειώνεται δραστικά καθώς προχωράμε προς το εσωτερικό του κρυστάλλου.<sup>17,18</sup> Επίσης, το InN εμφανίζει την υψηλότερη ταχύτητα κόρου και κινητικότητα



φορέων σε σχέση με τα υπόλοιπα ΙΙΙ-νιτρίδια, κυρίως εξαιτίας της πολύ χαμηλής ενεργής μάζας ηλεκτρονίων που διαθέτει.<sup>19</sup> Το σύνολο, λοιπόν, των παραπάνω χαρακτηριστικών καθιστά τα υλικά αυτά ιδανικά για την κατασκευή υψηλής απόδοσης πομπών και ανιχνευτών IR ακτινοβολίας, ηλιοσυσσωρευτών (solar cells), και ηλεκτρονικών συσκευών υψηλής συχνότητας.

## 4.2 Κρυσταλλική Δομή των ΙΙΙ-νιτρίδιων – Δομή Βουρτζίτη

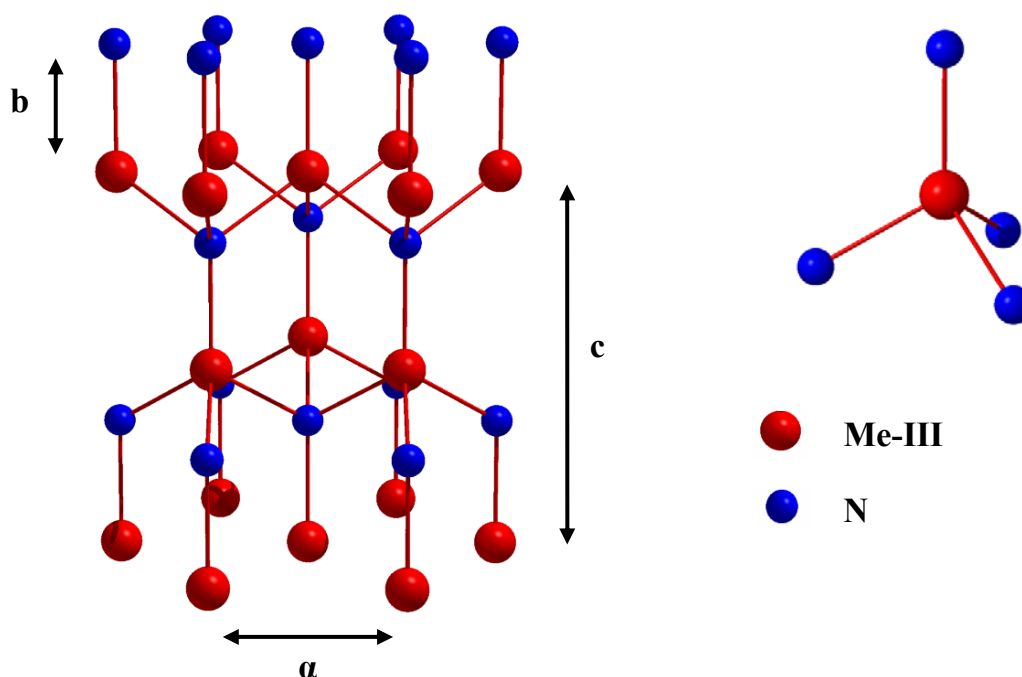
Τα ΙΙΙ-νιτρίδια, ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος, όπως πίεση και θερμοκρασία, κρυσταλλώνονται είτε σε μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (zincblende), είτε σε εξαγωνική δομή βουρτζίτη (wurtzite). Η δομή βουρτζίτη, που είναι και η πιο σταθερή, είναι μία εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hexagonal close packed, hcp) με βάση ένα άτομο της ομάδας ΙΙΙ και ένα άτομο αζώτου (N), που ενώνονται με έναν ομοιοπολικό δεσμό κατά τη διεύθυνση  $[0001]$  (c-άξονας) (Εικόνα 4.2.1)<sup>20</sup>.



**Εικόνα 4.2.1:** Κρύσταλλος διμερούς ένωσης ΙΙΙ-νιτρίδιων δομής βουρτζίτη, όπως φαίνεται από το επίπεδο  $(11\bar{2}0)$  (a-plane). Οι κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν τα άτομα της ομάδας ΙΙΙ και οι μπλε τα άτομα αζώτου (N).

Το πλέγμα στον εξαγωνικό κρύσταλλο βουρτζίτη σχηματίζεται ενώνοντας δύο hcp δομές, που η κάθε μια αποτελείται αποκλειστικά από άτομα της ομάδας ΙΙΙ ή άτομα αζώτου (N), και οι οποίες, στον c-άξονα, απέχουν μεταξύ τους

απόσταση ίση με το μήκος  $b$  του δεσμού III–N. Αυτό φαίνεται καλύτερα στην Εικόνα 4.2.2, όπου παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα ενός τέτοιου κρυστάλλου. Στην ίδια εικόνα φαίνεται επίσης, ότι στην τέλεια δομή βουρτζίτη κάθε άτομο της ομάδας III συνδέεται ομοιοπολικά με 4 γειτονικά άτομα αζώτου (N) σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο. Ομοίως, στη δομή αυτή και κάθε άτομο αζώτου (N) συνδέεται με 4 γειτονικά άτομα της ομάδας III, σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο.



**Εικόνα 4.2.2:** Μοναδιαία κυψελίδα διμερούς κρυστάλλου III-νιτρίδιων, δομής βουρτζίτη (αριστερά), και η τετραεδρική διάταξη των ατόμων III στον ίδιο κρύσταλλο (δεξιά).

Η δομή βουρτζίτη περιγράφεται από τις πλεγματικές παραμέτρους  $a$  και  $c$ , όπου  $a$  το μήκος της πλευράς του εξαγώνου, και  $c$  το ύψος του εξαγωνικού πρίσματος (Εικόνα 4.2.2), καθώς και από την παράμετρο  $u = b/c$  που σχετίζεται με το μήκος του δεσμού III–N. Για την τέλεια δομή βουρτζίτη, στην οποία όλα τα άτομα βρίσκονται στο μέσο κανονικών τετραέδρων που σχηματίζονται από τα τέσσερα γειτονικά τους άτομα, ισχύει ότι  $c/a = 1.633$  και  $u = 0.375$ .<sup>21</sup> Στην πραγματικότητα, όμως, οι παράμετροι αυτοί εξαρτώνται από τη χημική σύσταση

του κρυστάλλου και τις αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία, την παρουσία ξένων ατόμων και κρυσταλλικών ατελειών, τις εξωτερικές πιέσεις και τη θερμοκρασία, και επομένως η δομή των διμερών ΙΙΙ-νιτρίδιων αποκλίνει από την τέλεια δομή. Στον Πίνακα 4.2 αναφέρονται οι τιμές των πλεγματικών παραμέτρων και οι ενέργειες των ομοιοπολικών δεσμών για τις τρεις διμερείς ενώσεις των ΙΙΙ-νιτρίδιων, όπως έχουν προσδιοριστεί πειραματικά. Η διαφορετικότητα των τιμών για κάθε διμερές, οφείλεται στη μοναδικότητα της ηλεκτρονιακής δομής του κατιόντος και της ιοντικής του ακτίνας ( $\text{Al}^{+3}$ : 0.39 Å,  $\text{Ga}^{+3}$ : 0.47 Å,  $\text{In}^{+3}$ : 0.79 Å)<sup>22</sup>.

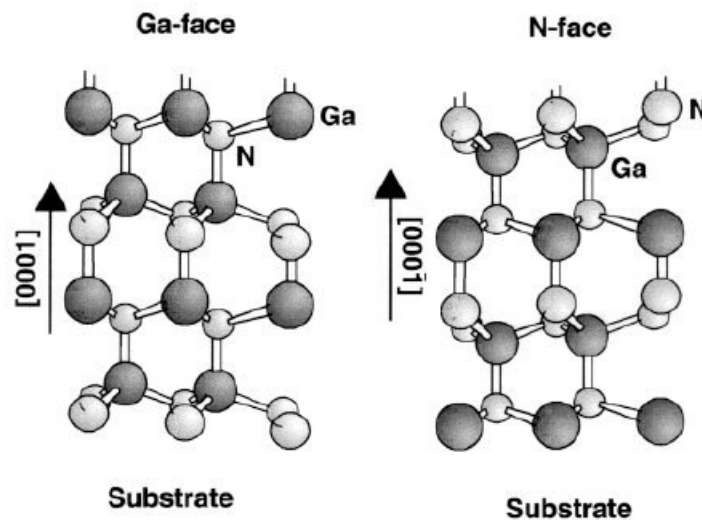
**Πίνακας 4.2:** Πλεγματικές παράμετροι δομής βουρτζίτη των διμερών ενώσεων ΙΙΙ-νιτρίδιων.

	<b>AlN</b>	<b>GaN</b>	<b>InN</b>
$a$ (Å) <sup>23</sup>	3.112	3.189	3.540
$c$ (Å) <sup>17</sup>	4.982	5.185	5.705
$c/a$	1.601	1.626	1.612
$u$ <sup>15</sup>	0.381	0.377	0.378
$E_{\text{δεσμού}}$ (eV) <sup>17</sup>	2.88	2.20	1.98

Η κρυσταλλική δομή των τριμερών και τετραμερών ενώσεων ΙΙΙ-νιτρίδιων, είναι όμοια με αυτή των διμερών, με τη διαφορά ότι οι ατομικές θέσεις που αντιστοιχούν στο υποπλέγμα της ομάδας ΙΙΙ, μπορούν να καταληφθούν από άτομα δύο, ή τριών αντίστοιχα, διαφορετικών στοιχείων της ομάδας ΙΙΙ, σε ποσοστά που ελέγχονται από τις συνθήκες ανάπτυξης του κρυστάλλου.

### 4.3 Κρυσταλλικές κατευθύνσεις και πεδία πόλωσης

Η δομή βουρτζίτη παρουσιάζει έλλειψη κέντρου συμμετρίας και χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη πολικών αξόνων. Οι κρυσταλλικές διευθύνσεις  $\langle 0001 \rangle$  ανήκουν στην κατηγορία αυτή, κι αυτό γιατί στην κατεύθυνση  $[0001]$  οι δεσμοί ξεκινούν από άτομα της ομάδας ΙΙΙ και καταλήγουν σε άτομα Ν, ενώ στην αντίθετη κατεύθυνση  $[000\bar{1}]$  οι δεσμοί ξεκινούν από άτομα Ν και καταλήγουν σε άτομα της ομάδας ΙΙΙ (Εικόνα 4.2.1). Αυτές είναι και οι πιο συνηθισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης των ΙΙΙ-νιτρίδιων. Έτσι, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3.1<sup>2</sup> για το παράδειγμα του GaN, όταν η ανάπτυξη του υλικού γίνεται κατά την  $[0001]$  κρυσταλλική κατεύθυνση το υλικό ονομάζεται μετώπου-γαλλίου (Ga-face) (+c-plane), ενώ όταν η ανάπτυξη γίνεται κατά την  $[000\bar{1}]$  το υλικό ονομάζεται μετώπου-αζώτου (N-face) (-c-plane).



**Εικόνα 4.3.1:** Διαφορετικές πολικότητες σε κρύσταλλο βουρτζίτη GaN.

Το φαινόμενο της πολικότητας μεταφράζεται σε διαφορές των μακροσκοπικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του υλικού. Για παράδειγμα, η επιφάνεια μετώπου-Ga του διμερούς κρυστάλλου GaN είναι χημικά αδρανής, σε αντίθεση με τη μετώπου-N.<sup>12</sup> Επίσης, το υλικό μετώπου-Ga αναπτύσσεται συνήθως με μικρότερη επιφανειακή τραχύτητα απ' ότι το υλικό μετώπου-N.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός ανάπτυξης περιοχών διαφορετικού μετώπου, υπό τις ίδιες συνθήκες μίας συγκεκριμένης μεθόδου επιταξιακής ανάπτυξης, είναι εν γένει διαφορετικός.

Η ύπαρξη, όμως, πολικών αξόνων στην κρυσταλλική δομή βουρτζίτη ευθύνεται για τη δημιουργία ισχυρών πεδίων πόλωσης. Τα πεδία αυτά επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του υλικού, ενώ επίσης παίζουν σημαντικό ρόλο στη σχεδίαση και κατασκευή διατάξεων, διότι επηρεάζουν τη μορφή των ενεργειακών ζωνών και την κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου στις ετεροεπαφές των ΙΙΙ-νιτρίδιων.<sup>24</sup> Πιο αναλυτικά, στους εξαγωνικούς ημιαγωγούς της οικογένειας των ΙΙΙ-νιτρίδιων εμφανίζονται δύο ειδών πεδία πόλωσης, η αυθόρμητη ( $P_{SP}$ )<sup>25</sup> και η πιεζοηλεκτρική ( $P_{PE}$ )<sup>26,27,28</sup>. Η συνολική μακροσκοπική πόλωση<sup>29,30</sup> που εμφανίζουν τα υλικά αυτά εκφράζεται ως το διανυσματικό άθροισμα των δύο επιμέρους πολώσεων:

$$\vec{P} = \vec{P}_{SP} + \vec{P}_{PE}$$

Η αυθόρμητη πόλωση  $P_{SP}$  (spontaneous polarization) στα ΙΙΙ-νιτρίδια εξαγωνικής δομής βουρτζίτη, είναι συνέπεια του χαμηλού βαθμού συμμετρίας της δομής και της υψηλής ιοντικότητας των ομοιοπολικών δεσμών. Σε δομές υψηλότερης συμμετρίας, όπως είναι η δομή σφαλερίτη, δεν υπάρχει αυθόρμητη πόλωση. Η  $P_{SP}$  είναι χαρακτηριστικό του κρυστάλλου και υπάρχει απουσία οποιασδήποτε εξωτερικής επίδρασης, όπως η τάση παραμόρφωσης ή ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το αποτέλεσμα της είναι η ανάπτυξη στάσιμου επιφανειακού ηλεκτρικού φορτίου στις ελεύθερες επιφάνειες του κρυστάλλου που είναι κάθετες στην  $\langle 0001 \rangle$ , με συνέπεια την εμφάνιση εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το αυθόρμητο πεδίο πόλωσης έχει σταθερή φορά κατά τον  $[0001]$  c-άξονα του πλέγματος βουρτζίτη και εκφράζεται ως:

$$\vec{P}_{SP} = P_{SP} \cdot \vec{c}$$

όπου  $P_{SP}$  η αριθμητική τιμή της πόλωσης που για τα ΙΙΙ-νιτρίδια είναι αρνητική και  $\vec{c}$  το μοναδιαίο διάνυσμα που είναι παράλληλο στην  $[0001]$  κατεύθυνση του κρυστάλλου. Έτσι, η  $P_{SP}$  είναι αντίθετη για δύο κρυστάλλους ΙΙΙ-N διαφορετικού μετώπου. Ωστόσο, στην περίπτωση ανάπτυξης ενός συνεχούς

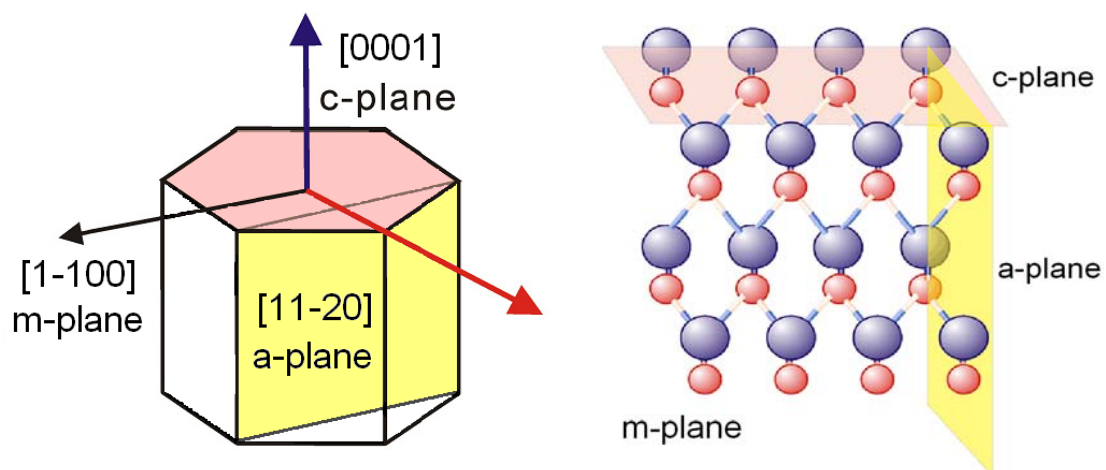
κρυσταλλικού στρώματος τα επιφανειακά φορτία πόλωσης εξουδετερώνονται, είτε από τη φόρτιση των επιφανειακών καταστάσεων, είτε από τη μετακίνηση ελεύθερων φορέων προς την επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη μη-δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.<sup>31</sup> Δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο και στην περίπτωση των ετεροεπαφών, όπου η ασυνέχεια της  $P_{SP}$  των δύο διαφορετικής σύστασης υλικών προκαλεί την εμφάνιση διεπιφανειακών φορτίων πόλωσης που με τη σειρά τους δημιουργούν ηλεκτρικό πεδίο κοντά στη διεπιφάνεια.

Ο δεύτερος παράγοντας δημιουργίας ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης στα ΙΙΙ-νιτρίδια, είναι η πιεζοηλεκτρική πόλωση  $P_{PE}$  (piezoelectric polarization), που οφείλεται στην ελαστική παραμόρφωση του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα για την περίπτωση των ημιαγωγών, τάσεις ελαστικής παραμόρφωσης δημιουργούνται κοντά στις διεπιφάνειες κατά την ετεροεπίταξη, δηλαδή όταν ένα στρώμα ημιαγωγού εναποτίθεται πάνω σε ένα άλλο, εξαιτίας των διαφορετικών πλεγματοικών σταθερών των διαδοχικών ημιαγωγικών στρωμάτων. Για παράδειγμα, κατά την ανάπτυξη AlN ( $\alpha_{AlN}=3.112$ ) πάνω σε υπόστρωμα GaN ( $\alpha_{GaN}=3.185$ ), η πλεγματοική σταθερά λεπτών στρωμάτων AlN είναι σχεδόν ίση με αυτή του GaN και προσεγγίζει την τιμή ισορροπίας  $\alpha_{AlN}$  για πάχος AlN μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή. Το αποτέλεσμα της ελαστικής παραμόρφωσης του AlN είναι η τοπική εμφάνιση πιεζοηλεκτρικού πεδίου με φορά κάθετη στην διεπιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται κατά τη ψύξη του υλικού μετά το τέλος της επιταξιακής ανάπτυξης, λόγω της διαφοράς στους συντελεστές θερμικής διαστολής των δύο ημιαγωγών.

Επομένως, καθίσταται σαφές ότι η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου ( $\sigma$ ), λόγω πόλωσης στην ετεροεπαφή, ισούται με τη διαφορά της συνολικής πόλωσης ( $\Delta P$ ) στα υλικά εκατέρωθεν της επαφής, δηλαδή  $\sigma = \Delta P$ . Ωστόσο, στην περίπτωση υμενίων μεγάλου πάχους, τα φορτία λόγω αυθόρμητης πόλωσης στις δύο επιφάνειες του υμενίου εξουδετερώνονται μέσω μετακίνησης φορτίου από διάφορες περιοχές του ημιαγωγού προς τις επιφάνειες, με αποτέλεσμα τη μη δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο υμένιο. Στην περίπτωση όμως λεπτών στρωμάτων, τα επιφανειακά φορτία πόλωσης και τα εσωτερικά πεδία δεν εξουδετερώνονται και είναι δυνατή η εμφάνιση διδιάστατου νέφους

ηλεκτρονίων (2 Dimensional Electron Gas - 2DEG) στην ετεροεπαφή. Αυτό είναι επιθυμητό στα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Heterojunction Field Effect Transistors – HFETs), τα οποία στην περίπτωση αυτή χαρακτηρίζονται ως FETs υψηλής ευκινησίας ηλεκτρονίων (High Electron Mobility Transistors - HEMTs).

Πέραν, όμως, από τις δύο πολικές κρυσταλλικές κατευθύνσεις,  $[0001]$  και  $[000\bar{1}]$ , η δομή βουρτζίτη έχει και δύο άλλες κρυσταλλικές κατευθύνσεις την  $[1\bar{1}00]$  και  $[11\bar{2}0]$ , οι οποίες δεν εμφανίζουν αυθόρμητα πεδία πόλωσης, και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως μη πολικές. Τα ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου που είναι κάθετα σε αυτές τις κατευθύνσεις, απαρτίζονται από ισάριθμα άτομα της ομάδας ΙΙΙ και αζώτου, και γι' αυτό δεν εμφανίζουν πολικότητα, δηλαδή δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως μετώπου γαλλίου ή αζώτου. Τα επίπεδα αυτά καλούνται m-plane ( $1\bar{1}00$ ) και a-plane ( $11\bar{2}0$ ), όταν είναι κάθετα στην  $[1\bar{1}00]$  και  $[11\bar{2}0]$  κρυσταλλική κατεύθυνση, αντίστοιχα (Εικόνα 4.3.2). Φυσικά, οι κρύσταλλοι ΙΙΙ-νιτρίδιων που αναπτύσσονται κατά τις μη πολικές κατευθύνσεις, εκτός από την έλλειψη πόλωσης, παρουσιάζουν και άλλες διαφορές στις οπτικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες,<sup>32,33,34</sup> σε σχέση με τους πολικούς κρυστάλλους, με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικές εφαρμογές<sup>35</sup>.

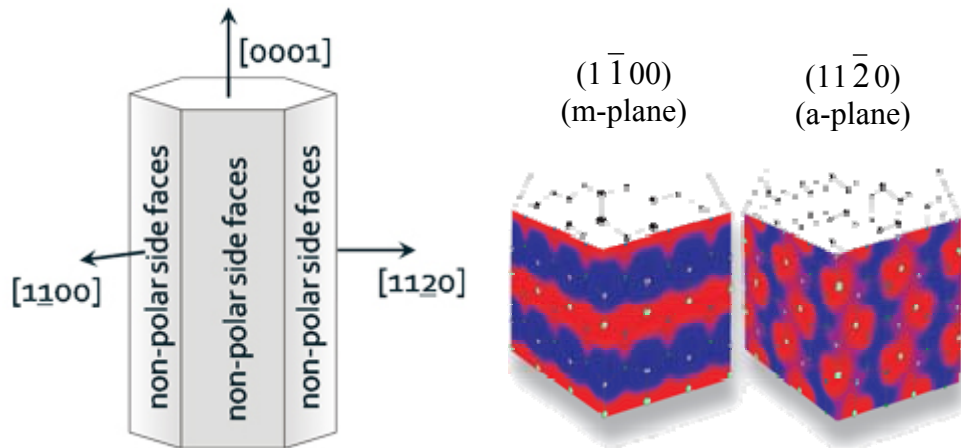


**Εικόνα 4.3.2:** Μη πολικές κρυσταλλικές κατευθύνσεις και επίπεδα της δομής βουρτζίτη των ΙΙΙ-νιτρίδιων (αριστερά). Άτομα που περιέχονται σε κάθε ατομικό επίπεδο της δομής βουρτζίτη (δεξιά). Με μπλε σφαίρες συμβολίζονται τα άτομα της ομάδας ΙΙΙ και με κόκκινες τα άτομα αζώτου.



#### 4.4 Κρυσταλλικές νανοκολόνες ΙΙΙ-νιτρίδιων

Τα τελευταία χρόνια νέες βελτιωμένες τεχνικές ανάπτυξης επέτρεψαν τη σύνθεση νανοδομημένων κρυστάλλων ΙΙΙ-νιτρίδιων, κυρίως (Al)GaN και InN. Οι πιο χαρακτηριστικές από αυτές τις δομές είναι οι λεγόμενες κρυσταλλικές νανοκολόνες (nanocolumns ή nanopillars), ή αλλιώς νανοράβδοι (nanorods). Οι δομές αυτές παρασκευάζονται με τις ίδιες τεχνικές ανάπτυξης όπως και τα αντίστοιχα λεπτά υμένα, δηλαδή μέσω επίταξης με μοριακές δέσμες (MBE),<sup>36,37,38,39,40</sup> ή μέσω εναπόθεσης μεταλλοργανικών ατμών (MOCVD),<sup>41,42</sup> μεταβάλλοντας απλά τις συνθήκες ανάπτυξης. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την τεχνική MBE, κρυσταλλικές νανοκολόνες προκύπτουν όταν η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε συνθήκες περίσσειας αζώτου (N-rich conditions) (III/N<1), ενώ αντίθετα όταν οι συνθήκες είναι στοιχειομετρικές (III/N=1) ή υπερισχύει σε ποσότητα το άτομο της ομάδας ΙΙΙ (III/N>1), τότε προκύπτουν επίπεδοι κρύσταλλοι. Οι διαστάσεις των κρυσταλλικών νανοκολόνων, καθώς και η πυκνότητά τους, εξαρτώνται επίσης από τις συνθήκες ανάπτυξης του δείγματος. Έτσι, η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες nm, ενώ το ύψος τους κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες nm έως και λίγα μm. Μέχρι σήμερα, τέτοιες κρυσταλλικές νανοκολόνες (Al)GaN και InN έχουν αναπτυχθεί, μέσω MBE, πάνω σε διάφορα υποστρώματα, όπως c-ζαφείρι, SiC, Si(111) και Si(001), είτε απευθείας, είτε αναπτύσσοντας πρώτα ένα στρώμα AlN.<sup>36-40</sup> Σε όλες τις περιπτώσεις, όμως, ανεξαρτήτως υποστρώματος, οι κρυσταλλικές νανοκολόνες που προκύπτουν έχουν δομή βουρτζίτη, και μάλιστα στην πλειονότητά τους η ανάπτυξη πραγματοποιείται κατά την [0001] κατεύθυνση (c-άξονας), με αποτέλεσμα οι πλευρικές τους επιφάνειες να αποτελούνται από m- ή a-plane και επομένως να είναι μη πολικές (Εικόνα 4.4)<sup>43</sup>. Το κύριο γνώρισμα αυτών των νανοδομών είναι ότι ο λόγος επιφάνεια προς όγκο είναι ιδιαίτερα μεγάλος. Επιπλέον, έχουν εξαιρετική κρυσταλλική ποιότητα που χαρακτηρίζεται από έλλειψη τάσεων, εξαρθρώσεων, και εκτεταμένων ατελειών, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν καλύτερης ποιότητας φάσματα εκπομπής, σε σχέση με τους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους.<sup>37-39</sup>



**Εικόνα 4.4:** Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικών νανοκολόνων ΙΙΙ-νιτρίδιων. Αριστερά υποδεικνύονται οι κρυσταλλικές κατευθύνσεις που αντιστοιχούν στην πάνω και στις πλευρικές επιφάνειες μιας κρυσταλλικής νανοκολόνας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η κατανομή των ατόμων για τις δύο πιθανές περιπτώσεις πλευρικών επιφανειών. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται οι περιοχές που καταλαμβάνονται από άτομα της ομάδας ΙΙΙ και με μπλε από άτομα αζώτου.

Πέραν, όμως, των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι κρυσταλλικές νανοκολόνες των ΙΙΙ-νιτρίδιων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τις κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN, έχει διαπιστωθεί ότι, ενώ λειτουργούν ως μονωτές απουσία φωτός, παρουσία UV ακτινοβολίας εμφανίζουν αγωγιμότητα ωμικής φύσεως, η οποία όμως μεταβάλλεται συναρτήσει της διαμέτρου τους.<sup>44</sup> Πιο αναλυτικά, για νανοκολόνες με διάμετρο μεγαλύτερη των 100 nm, η φωτοαγωγιμότητά τους αυξάνεται κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό όταν αυξάνεται και η διάμετρός τους, ενώ αντίθετα για νανοκολόνες με διάμετρο μικρότερη των 80-85 nm (τιμή η οποία καλείται κρίσιμη διάμετρος) η φωτοαγωγιμότητά τους μειώνεται δραστικά (εκθετικά) όσο μειώνεται και η διάμετρός τους. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τη δημιουργία περιοχών εκκένωσης φορτίου κοντά στην επιφάνεια του κρυστάλλου GaN, οι οποίες για έναν τυπικό κρύσταλλο που έχει αναπτυχθεί με την τεχνική MBE, εκτείνονται συνήθως 50 -

100 nm από την επιφάνεια και προς το εσωτερικό του κρυστάλλου. Αυτό, στην περίπτωση των κρυσταλλικών νανοκολόνων, έχει ως αποτέλεσμα η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου των νανοκολόνων, όταν αυτή είναι εφικτή (δηλαδή παρουσία UV ακτινοβολίας και όταν η διάμετρος είναι μεγαλύτερη των 80-85 nm), να πραγματοποιείται μέσω ενός μικρού εσωτερικού τμήματος των νανοκολόνων και όχι μέσω αυτού που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια.

Όσον αφορά, όμως, τις ηλεκτρικές ιδιότητες των κρυσταλλικών νανοκολόνων InN, τα πράγματα φαίνεται να είναι εντελώς διαφορετικά. Πιο αναλυτικά, σχετικά πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι η αγωγιμότητα των νανοκολόνων αυτών μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους,<sup>45</sup> δηλαδή είναι ανάλογη της επιφάνειά τους. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στην περίπτωση των κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN, το κύριο μονοπάτι αγωγιμότητας στις νανοκολόνες InN είναι οι μη πολικές, πλευρικές τους επιφάνειες. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην εγγενή τάση που έχει το InN να εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα, συνήθως  $\leq 5\text{nm}$ ,<sup>16,17</sup> γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί ότι συμβαίνει και στις αντίστοιχες κρυσταλλικές νανοκολόνες.<sup>46</sup>

#### 4.5 Εφαρμογές των ΙΙΙ-νιτρίδιων σε χημικούς αισθητήρες

Τα ΙΙΙ-νιτρίδια εκτός από τη χρήση τους για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων που λειτουργούν ως αισθητήρες πίεσης,<sup>47,48</sup> λόγω της πιεζοηλεκτρικής ιδιότητας που διαθέτουν, έχουν ήδη αρχίσει να μελετώνται συστηματικά για τη χρήση τους στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Η αυξημένη θερμική σταθερότητα (>600°C) σε συνδυασμό με τη μεγάλη αντοχή ως προς τη χημική διάβρωση που παρουσιάζουν, καθιστά τα υλικά αυτά ιδανικά για τέτοιες εφαρμογές. Πιο αναλυτικά, μέχρι σήμερα έχει αναφερθεί ότι τα ΙΙΙ-νιτρίδια, και διάφορες ηλεκτρονικές τους διατάξεις, επιδεικνύουν ικανότητες ανίχνευσης τοξικών, διαβρωτικών και άλλων αερίων,<sup>49,50</sup> ενώ έχει αναφερθεί και η απόκρισή τους σε διάφορους υγρούς διαλύτες<sup>51,52,53</sup> και πολυμερή<sup>54</sup>. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι ο κρύσταλλος GaN μετώπου Ga (+c-plane GaN), καθώς και διάφορες διατάξεις HFETs της μορφής AlGaIn/GaN, αποκρίνονται στα ανιόντα και στο pH.<sup>55,56,57,58,59,60,61,62,63</sup> Παραδόξως, όμως, σε μια πιο πρόσφατη αναφορά γίνεται λόγος για ανάλογη απόκριση στα ανιόντα, αλλά όχι και στο pH, από τον κρύσταλλο InN μετώπου In (+c-plane InN), γεγονός που προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον.<sup>64</sup>

Επιπλέον, τα ΙΙΙ-νιτρίδια, και κυρίως ο κρύσταλλος +c-plane GaN, έχουν χρησιμοποιηθεί και ως μεταλλάκτες σήματος για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων, σε μια πληθώρα παραδειγμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές, η επιφάνεια του κρυστάλλου τροποποιείται κατάλληλα, έτσι ώστε να γίνει επιλεκτική στην προς ανάλυση ουσία, δηλαδή τον αναλύτη. Έτσι, έχουν αναφερθεί παραδείγματα όπου η επιφάνεια του κρυστάλλου έχει επικαλυφθεί από μία πολυμερική μεμβράνη,<sup>65,66</sup> ή άλλου τύπου ειδική επίστρωση,<sup>67</sup> για την επιλεκτική ανίχνευση ιόντων, ή ακόμα και για τη βελτίωση της απόκρισης στο pH<sup>53</sup>. Επίσης, έχει αναφερθεί η χημική τροποποίηση της επιφάνειας κρυστάλλων ΙΙΙ-νιτρίδιων με οργανοπυριτικές,<sup>68,69</sup> καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις,<sup>70,71</sup> προκειμένου στη συνέχεια, στις τροποποιημένες αυτές επιφάνειες, να γίνει ακινητοποίηση κάποιου βιομορίου, όπως για παράδειγμα μιας πρωτεΐνης,<sup>72</sup> ενός ενζύμου,<sup>73</sup> ενός αντισώματος,<sup>74,75</sup> ή ακόμα και DNA,<sup>70</sup>

με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη ενός βιοαισθητήρα. Ακόμα, έχει αναφερθεί η ανάπτυξη ενός 12-μερούς πεπτιδίου που αναγνωρίζει ειδικά την επιφάνεια του κρυστάλλου +c-plane GaN, και το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για την ελεγχόμενη τοποθέτηση πρωτεϊνών πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου.<sup>76</sup> Επιπλέον, σχετικά πρόσφατα αναφέρθηκε η ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου, με το οποίο επιτυγχάνεται η απευθείας ακινητοποίηση μονόκλωνου DNA πάνω στην επιφάνεια κρυστάλλων AlGaN, χωρίς αυτό να χάνει τη βιολογική του δραστηριότητα, όπως αποδεικνύεται από το γεγονός ότι διατηρεί την ικανότητά του να συζεύγνυται με συμπληρωματικές αλυσίδες DNA.<sup>77</sup> Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με κατάλληλη επεξεργασία (κυρίως οξείδωση), είναι εφικτή η εναπόθεση λιπιδικών διπλοστοιβάδων στην επιφάνεια κρυστάλλων ΙΙΙ-νιτρίδιων.<sup>78</sup> Ακόμα πιο σημαντικό, όμως, είναι το γεγονός ότι τα υλικά αυτά, σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν χαρακτηριστεί ως βιοσυμβατά, εφόσον επιτρέπουν την ανάπτυξη κυττάρων πάνω στην επιφάνειά τους.<sup>79</sup> Εξαιτίας αυτού, άλλωστε, κατέστη δυνατή και η καταγραφή της κυτταρικής λειτουργίας μέσω διατάξεων AlGaN/GaN HFETs.<sup>80</sup>

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι έχουν γίνει και κάποιες προσπάθειες για την ανάπτυξη μικροποιημένων πολύπαραμετρικών συστημάτων που βασίζονται σε AlGaN/GaN HFETs, με τις οποίες έχει επιτευχθεί η ταυτόχρονη πολυπαραμετρική καταγραφή βιοχημικής ανάλυσης, με ποσότητες δείγματος που κυμαίνονται από μl έως nl.<sup>81</sup>

## Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> F. Matsuda et. al., *Phys. Stat. Sol. (c)*, 1-4, (2003)
- <sup>2</sup> O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 2653, (1998).
- <sup>3</sup> U. K. Mishra et. al., *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, 46, 756 (1998).
- <sup>4</sup> L. F. Eastman, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176, 175, (1999).
- <sup>5</sup> R. Dixon, *Compound semiconductors*, 5, 15, (1999).
- <sup>6</sup> “Optoelectronic devices dominate wide-bandgap materials market”, market report in *Opto & Laser Europe*, Issue 73, 49, (2000).
- <sup>7</sup> S. Nakamura, *MRS Bulletin*, 22, 2, 29, (1997).
- <sup>8</sup> S. Nakamura, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176, 15, (1999).
- <sup>9</sup> D. L. Pulfrey et. al, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 176, 169, (1999).
- <sup>10</sup> J. Y. Duboz, *Phys. Stat. Sol. (a)* 176, 5, (1999).
- <sup>11</sup> D. G. Ebling et al., *J. Cryst. Growth*, 453, 227, (2001).
- <sup>12</sup> S. Mikroulis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2086, (2002).
- <sup>13</sup> J. Wu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 94, 6477, (2003).
- <sup>14</sup> S. X. Li, et al., *Phys. Rev. B.*, 71, 161201, (2005).
- <sup>15</sup> H. Lu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1736, (2003).
- <sup>16</sup> I. Mahboob, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 92, 036804, (2004).
- <sup>17</sup> L. Colakerol, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 97, 237601, (2006).
- <sup>18</sup> W. Walukiewicz, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, R83, (2006).
- <sup>19</sup> S. N. Mohammad & H. Morkoc, *Prog. Quantum Electron.*, 20, 361, (1996).
- <sup>20</sup> Εμμανουήλ Δημάκης, «Επιταξιακή ανάπτυξη ετεροδομών από τετραμερή κράματα ΙΙΙ – νιτρίδιων για βελτιωμένες διόδους λέιζερ», Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Φυσικής, (2003).
- <sup>21</sup> J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel, “Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors”, INSPEC, (1999).
- <sup>22</sup> R. D. Shannon & C. T. Prewit, *Acta Cryst. B*, 25, 925, (1969).

- 
- <sup>23</sup> J. H. Edgar, "Group III Nitrides", London: INSPEC, (1994).
- <sup>24</sup> A. Georgakilas, H. M. Ng, Ph. Comninou, "Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of III-nitrides", Wiley-VCH, Weinheim Germany, (2003).
- <sup>25</sup> F. Bernardini et al., *Phys. Rev. B* **56**, R10024, (1997).
- <sup>26</sup> R. Gaska et al., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3673, (1997).
- <sup>27</sup> E.T. Yu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1880, (1998).
- <sup>28</sup> A.D. Bykhovski et al., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3577, (1998).
- <sup>29</sup> T. Takeuchi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1691, (1998).
- <sup>30</sup> R. Langer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3827, (1999).
- <sup>31</sup> F. Bernardini & V. Fiorentini, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **216**, 391, (1999).
- <sup>32</sup> S. Ghosh, et al., *Phys. Rev. B*, **65**, 075202, (2002).
- <sup>33</sup> S. Ghosh, et al., et al., *J. Appl. Phys.*, **98**, 026105, (2005).
- <sup>34</sup> J. Bhattacharyya, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 151910, (2006).
- <sup>35</sup> H. Ahn, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 102103, (2008).
- <sup>36</sup> N. Grandjean, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3616, (1999).
- <sup>37</sup> E. Calleja, et al., *Phys. Rev. B*, **62**, 16826, (2000).
- <sup>38</sup> L. Cerutti, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213114, (2006).
- <sup>39</sup> M. A. Sánchez-García, et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **243**, 1490, (2006).
- <sup>40</sup> M. Yoshizawa, et al., *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 138 (1998).
- <sup>41</sup> C. A. Tran, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1494, (1999).
- <sup>42</sup> L. X. Zhao, et al., *J. Cryst. Growth*, **235**, 124, (2002).
- <sup>43</sup> <http://www.mpie.de/index.php?id=iii-nitride-nanostru>
- <sup>44</sup> R. Calarco, et al., *Nano Lett.*, **5**, 981, (2005).
- <sup>45</sup> E. Calleja, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 262110, (2007).
- <sup>46</sup> S. Lazić, et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 205319, (2007).
- <sup>47</sup> M. Eickhoff, et al., *J. Appl. Phys.*, **90**, 3383, (2001).
- <sup>48</sup> S. J. Pearton, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R961, (2004).
- <sup>49</sup> J. Schalwig, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **185**, 39, (2001).
- <sup>50</sup> B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1123, (2004).
- <sup>51</sup> R. Neuberger, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **185**, 85, (2001).

- 
- <sup>52</sup> H. Lu, et al., *J. Appl. Phys.*, 96, 3577, (2004).
- <sup>53</sup> R. Mehandru, et al., *Solid-State Electron.*, 48, 351, (2004).
- <sup>54</sup> B. S. Kang, et al., *Solid-State Electron.*, 48, 851, (2004).
- <sup>55</sup> S. S. Kocha, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 142, L238, (1995).
- <sup>56</sup> G. Steinhoff, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 83, 177, (2003).
- <sup>57</sup> N. A. Chaniotakis, et al., *Anal. Chem.* 76, 5552, (2004).
- <sup>58</sup> Y. Alifragis, et al., *Electroanalysis*, 17, 527, (2005).
- <sup>59</sup> N. Chaniotakis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164103, (2005).
- <sup>60</sup> Y. Alifragis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 253507, (2005).
- <sup>61</sup> B. S. Kang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 173502, (2005).
- <sup>62</sup> B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91,012110, (2007).
- <sup>63</sup> R. Dimitrova, et al., *Electroanalysis*, 19, 1799, (2007).
- <sup>64</sup> Y. S. Lu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 202109, (2007).
- <sup>65</sup> Y. Alifragis, et al., *Biosens. Bioelectron.*, 22, 2796, (2007).
- <sup>66</sup> Y. Alifragis, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204, 2059, (2007).
- <sup>67</sup> S. C. Hung, et al., *Electrochemical and Solid-State Lett.*, 11, H241, (2008).
- <sup>68</sup> B. Baur, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 263901, (2005).
- <sup>69</sup> C. F. Chen, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89, 252109, (2006).
- <sup>70</sup> H. Kim, et al., *Langmuir*, 22, 8121, (2006).
- <sup>71</sup> T. Ito, et al., *Langmuir*, 24, 6630, (2008).
- <sup>72</sup> B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 023508, (2005).
- <sup>73</sup> B. Baur, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89, 183901, (2006).
- <sup>74</sup> B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 112106, (2007).
- <sup>75</sup> K. H. Chen, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 92, 192103, (2008).
- <sup>76</sup> E. Estephan, et al., *J. Phys. Chem. B*, 112, 8799, (2008).
- <sup>77</sup> X. Xu, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 255, 5905, (2009).
- <sup>78</sup> G. Steinhoff, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 13, 841, (2003).
- <sup>79</sup> I. Cimalla, et al., *Sens. Actuators B: Chem.*, 123, 740 (2007).
- <sup>80</sup> G. Steinhoff, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 033901, (2005).
- <sup>81</sup> B. Lübbers, et al., *Phys. Stat. Sol. (c)*, 5, 2361, (2008).



## 5. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ & ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

### 5.1 Εισαγωγή

Το GaN είναι το μέλος εκείνο της οικογένειας των ΙΙΙ-νιτριδίων, που έχει μελετηθεί περισσότερο, όσον αφορά την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Πιο αναλυτικά, ο κρύσταλλος GaN (0001) έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, όχι μόνο ως μεταλλάκτης σήματος, αλλά και ως αισθητήριο στοιχείο. Στις περιπτώσεις όπου ο κρύσταλλος αυτός χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήριο στοιχείο επέδειξε σαφή επιλεκτικότητα στα ανιόντα,<sup>1,2</sup> αλλά και σε μη φορτισμένες βάσεις κατά Lewis, όπως για παράδειγμα τις οργανικές θειόλες<sup>3</sup>. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις, καθώς και μελέτη της διεπιφάνειας κρυστάλλου – διαλύματος με φασματοσκοπία εμπέδησης, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η παρατηρούμενη ικανότητα απόκρισης του συγκεκριμένου υλικού οφείλεται στην απευθείας αλληλεπίδραση των φορτισμένων (ανιόντα) ή ουδέτερων (θειόλες) βάσεων κατά Lewis του διαλύματος, με τα κενά p-τροχιακά (dangling bonds) των τερματικών ατόμων γαλλίου.<sup>3</sup> Τα άτομα αυτά λειτουργούν ως οξέα κατά Lewis, γιατί σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στο εσωτερικό του κρυστάλλου, αυτά είναι συνδεδεμένα με τρία αντί για τέσσερα άτομα αζώτου, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν έλλειμμα ηλεκτρονίων.<sup>4</sup> Επίσης, το γεγονός ότι το ατομικό επίπεδο αζώτου είναι εσώτερο του επιφανειακού, σε συνδυασμό με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ ατόμων γαλλίου και αζώτου, ενισχύει την όξινη κατά Lewis συμπεριφορά των τερματικών ατόμων γαλλίου.

Αντίθετα, η άλλη πολική κατεύθυνση του κρυστάλλου GaN, η (000-1) που χαρακτηρίζεται ως μετώπου αζώτου (N-face), δεν έχει βρει εφαρμογή στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων, εξαιτίας της μειωμένης αντοχής που εμφανίζει σε χημικώς δραστικά περιβάλλοντα, όπως για παράδειγμα σε πολύ όξινα ή

βασικά διαλύματα.<sup>5,6</sup> Εκτός, όμως, από τις δύο αυτές πολικές κατευθύνσεις του κρυστάλλου GaN που είναι οι πλέον διαδεδομένες, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει αρχίσει να στρέφεται προς την ανάπτυξη και μελέτη και των μη πολικών κρυσταλλικών κατευθύνσεων αυτού του υλικού. Για παράδειγμα, σημαντικές είναι οι προσπάθειες που γίνονται τα τελευταία χρόνια για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας GaN (11-20), δηλαδή a-plane GaN.<sup>7</sup> Το υλικό αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο για τις ηλεκτρικές και οπτικές του ιδιότητες, αλλά και για την πιθανή χρήση του ως αισθητήριο στοιχείο σε χημικούς αισθητήρες. Ο διαφορετικός προσανατολισμός των κενών p-τροχιακών των επιφανειακών ατόμων γαλλίου, καθώς και η παρουσία ατόμων αζώτου στο εξώτερο ατομικό επίπεδο αυτού του υλικού, είναι πιθανόν να διαφοροποιεί την ικανότητα χημικής αναγνώρισης σε σχέση με αυτή του πολικού +c-plane GaN (Ga-face).

Από την άλλη πλευρά, το InN, παρότι έχει ανάλογη δομή και παρόμοια χημική σταθερότητα με αυτή του GaN, εμφανίζει σημαντικά διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, γεγονός που το καθιστά εξαιρετικά ενδιαφέρον για την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών αισθητήρων. Παρόλα αυτά, το μόνο που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα όσον αφορά την ικανότητα απόκρισης αυτού του υλικού, είναι ότι ο κρύσταλλος InN (0001), εμφανίζει ανάλογη με το (0001) GaN απόκριση στα ανιόντα, αλλά όχι στο pH.<sup>8</sup> Το γεγονός αυτό καθιστά σχεδόν επιτακτική την ανάγκη πραγματοποίησης μιας συγκριτικής μελέτης μεταξύ των δύο αυτών υλικών, προκειμένου να διαπιστωθεί πως η αλλαγή στην ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου επηρεάζει ή όχι την απόκριση της επιφάνειας των III-νιτρίδιων. Επίσης, αν στην ίδια μελέτη συμπεριληφθεί και ο μη πολιικός κρύσταλλος a-plane GaN, θα μπορούσε να εξακριβωθεί και ποια είναι η επίδραση της κρυσταλλικής κατεύθυνσης στην απόκριση αυτών των υλικών. Η μελέτη αυτή περιγράφεται στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

## 5.2 Επίδραση της κρυσταλλικής κατεύθυνσης και της ηλεκτραρνητικότητας του μεταλλικού ατόμου στην ποτενσιομετρική απόκριση των III-νιτριδίων<sup>9</sup>

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη ενός πολικού κρυστάλλου GaN, μετώπου Ga (+c-plane GaN), ενός πολικού κρυστάλλου InN, μετώπου In (+c-plane InN), κι ενός μη πολικού κρυστάλλου GaN, a-plane GaN. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν τρεις χημικοί αισθητήρες στερεής κατάστασης, ένας για το κάθε είδος κρυστάλλου, με βάση τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα, και κατόπιν εξετάστηκε η ποτενσιομετρική τους απόκριση ως προς διάφορα ιόντα, αλλά και ως προς το pH.

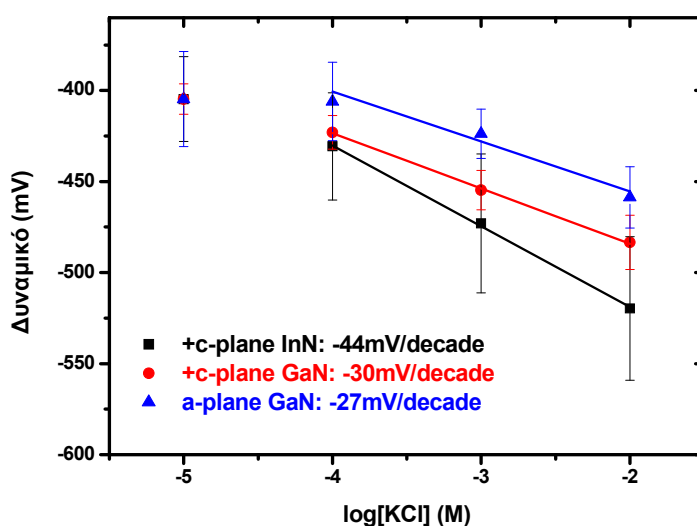
Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των αισθητήρων είναι μη ντοπαρισμένα λεπτά υμένια νιτριδίου του γαλλίου και νιτριδίου του ινδίου, που αναπτύχθηκαν με την τεχνική της επίταξης με μοριακές δέσμες, με πηγή πλάσματος αζώτου ραδιοσυχνοτήτων (Radio Frequency Molecular Beam Epitaxy – RFMBE). Πιο αναλυτικά, η δομή του δείγματος μετώπου γαλλίου (Ga-face) (0001), ξεκινώντας από την κορυφή προς τη βάση, αποτελείται από 0.7  $\mu\text{m}$  μη ντοπαρισμένου GaN / 0.7  $\mu\text{m}$  n-type GaN ντοπαρισμένου με πυρίτιο (Si) στα  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  /  $\text{Al}_2\text{CO}_3$  (0001). Οι βέλτιστες RFMBE συνθήκες ανάπτυξης που χρησιμοποιήθηκαν για το 0.7  $\mu\text{m}$  επιφανειακό υμένιο GaN (0001), επέτρεψαν την ανάπτυξη μιας πολύ ομαλής επιφάνειας χωρίς τη συσσώρευση σταγονιδίων γαλλίου. Μετρήσεις της επιφάνειας με μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM) έδειξαν ότι η μέση επιφανειακή τραχύτητα είναι μικρότερη από 0.7 nm. Επίσης, βάσει ηλεκτροχημικών μετρήσεων της χωρητικότητας έναντι του δυναμικού (Electrochemical Capacitance versus Voltage measurements – ECV), αποδείχθηκε ότι το επιφανειακό στρώμα GaN έχει μια συγκέντρωση ηλεκτρονίων υποβάθρου της τάξης των  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Το δείγμα GaN (11-20) (a-plane GaN) αποτελείται από ένα μη ντοπαρισμένο υμένιο a-plane GaN αναπτυγμένο πάνω σε ένα υπόστρωμα ζαφειριού  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-102) (r-plane sapphire), με τη μέθοδο επίταξης με μοριακές δέσμες (RFMBE). Στην περίπτωση αυτή, αρχικά πάνω στο r-plane ζαφείρι αναπτύχθηκε ένα στρώμα πυρήνωσης 60 nm GaN και κατόπιν πάνω σε αυτό αναπτύχθηκε ένα υμένιο 1.15  $\mu\text{m}$  a-plane GaN. Μετρήσεις διάθλασης ακτίνων x υψηλής ευκρίνειας (High Resolution X-Ray Diffraction – HR-XRD) έδειξαν ότι το επιφανειακό υμένιο a-plane GaN έχει καλή κρυσταλλική ποιότητα, γεγονός που αποδεικνύεται από το ότι η καμπύλη της συμμετρικής ανάκλασης (11-20) έχει  $\sim 0.36^\circ$  πλήρες εύρος στο μισό του μέγιστου ύψους (Full Width at Half Maximum – FWHM). Παρόλα αυτά, η μέση επιφανειακή τραχύτητα του δείγματος βρέθηκε ελαφρώς αυξημένη  $\sim 35$  nm, όπως παρατηρήθηκε με το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM).

Το δείγμα InN (0001) αποτελείται από ένα μη ντοπαρισμένο υμένιο 1.4  $\mu\text{m}$  InN (0001), που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο της επίταξης με μοριακές δέσμες (RFMBE) πάνω σε ένα υπόστρωμα MOVPE  $\sim 2.0$   $\mu\text{m}$  GaN /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), υψηλής αντίστασης. Κατά την ανάπτυξη του επιφανειακού στρώματος χρησιμοποιήθηκαν ελαφρώς πλούσιες σε άζωτο συνθήκες, προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση μεταλλικού ινδίου στην επιφάνεια, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας στα  $\sim 10$  nm. Μετρήσεις Hall-effect αποκάλυψαν μια πολύ υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων υποβάθρου, της τάξης των  $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , και μια κινητικότητα ηλεκτρονίων της τάξης των  $1235 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Η υψηλή, όμως, συγκέντρωση ηλεκτρονίων υποβάθρου είναι χαρακτηριστική για τα υμένια νιτριδίου του ινδίου (InN).

### Ποτενσιομετρική απόκριση στο KCl

Η συγκριτική μελέτη της ικανότητας απόκρισης των υλικών +c-plane GaN, a-plane GaN και +c-plane InN ξεκίνησε με τη μελέτη της ποτενσιομετρικής τους απόκρισης στο KCl, σε υπερκαθαρό νερό (nanopure water). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά τον καθαρισμό των αντίστοιχων αισθητήρων από το επιφανειακό στρώμα οξειδίου, σε θερμό ( $\sim 50^\circ \text{C}$ ) διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 3M, για περίπου 30 λεπτά. Κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε τρεις φορές προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της απόκρισης. Τα αποτελέσματα αυτής της πρώτης σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.1.



**Σχήμα 5.2.1:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το KCl, σε υπερκαθαρό νερό.

Από τις καμπύλες βαθμονόμησης του Σχήματος 5.2.1 είναι προφανές ότι το δυναμικό επιφανείας, για το σύνολο των αισθητήρων, γίνεται όλο και πιο αρνητικό κατά την προσθήκη του αναλύτη. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι και οι τρεις αισθητήρες αποκρίνονται στο ανιόν του χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ). Ωστόσο η ευαισθησία που επιδεικνύει ο κάθε αισθητήρας δεν είναι ίδια. Πιο αναλυτικά, ο

αισθητήρας που βασίζεται στον πολικό κρύσταλλο +c-plane InN εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το ανιόν του χλωρίου με -44 mV/δεκάδα συγκέντρωσης, ακολουθεί ο αισθητήρας του +c-plane GaN που εμφανίζει μια ευαισθησία -30 mV/δεκάδα συγκέντρωσης, και τέλος ο αισθητήρας του μη πολικού a-plane GaN με -27 mV/δεκάδα συγκέντρωσης.

Έχει προταθεί ότι η ευαισθησία μιας ημιαγώγιμης επιφάνειας, δηλαδή η μεταβολή του δυναμικού επιφάνειας ως προς τη μεταβολή της ενεργότητας του αναλύτη, μπορεί να περιγραφεί από την εξής σχέση:

$$\frac{dV_{DL}}{d \ln(a)} = \frac{zF\Gamma}{\left[ \frac{1}{\theta(1-\theta)} \right] + f + \frac{z^2 F^2 \Gamma}{C_{DL} RT}} C_{DL}$$

Η σχέση αυτή βασίζεται στην ισόθερμη του Frumkin για την προσρόφηση, όπου ( $a$ ) είναι η ενεργότητα του αναλύτη, ( $z$ ) το φορτίο του αναλύτη, ( $F$ ) η σταθερά του Faraday, ( $\Gamma$ ) ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης, ( $\theta$ ) το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από τον προσροφημένο σε αυτή αναλύτη, ( $f$ ) η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του αναλύτη και της επιφάνειας, ( $R$ ) η σταθερά των αερίων, ( $T$ ) η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin, και ( $C_{DL}$ ) η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο παράγοντας  $\theta$  έχει πολύ μικρή επίδραση στην ευαισθησία του αισθητήρα όταν παίρνει τιμές από 0.2 έως 0.8, και γίνεται σημαντικός μόνο σε τιμές κοντά στο 0 ή στο 1, δηλαδή όταν η συγκέντρωση του αναλύτη είναι είτε πολύ μικρή είτε πολύ μεγάλη, μπορεί με ασφάλεια να υποτεθεί ότι, για το συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων ( $10^{-5}$  –  $10^{-2}$  M), η επίδραση του παράγοντα  $\theta$  στην ευαισθησία των υπό εξέταση αισθητήρων είναι αμελητέα. Εξαιτίας αυτού, λοιπόν, προκύπτει ότι η ευαισθησία των αισθητήρων αυτών σχετίζεται κυρίως με τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης ( $\Gamma$ ), ή αλλιώς ειδικών θέσεων πρόσδεσης της επιφάνειας, καθώς και με την ενέργεια αλληλεπίδρασης ( $f$ ) μεταξύ του αναλύτη και της επιφάνειας. Εφόσον όλα τα υπό εξέταση υλικά επιδεικνύουν μια ανιοντική απόκριση, αυτό σημαίνει ότι οι ειδικές θέσεις πρόσδεσης στην περίπτωση αυτή είναι τα όξινα κατά Lewis μεταλλικά άτομα (Me-III) του εξώτερου ατομικού επιπέδου. Ο

ακριβής αριθμός των μεταλλικών αυτών ατόμων για κάθε ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη είναι, 0.09 άτομα ινδίου /  $\text{\AA}^2$  για το +c-plane InN, 0.11 άτομα γαλλίου /  $\text{\AA}^2$  για το +c-plane GaN, και 0.07 άτομα γαλλίου /  $\text{\AA}^2$  για το a-plane GaN. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των τριών αυτών υλικών, όσον αφορά τον αριθμό των ειδικών θέσεων πρόσδεσης ( $I$ ), είναι ιδιαίτερα μικρές, μπορεί να υποθεθεί ότι ούτε σε αυτές μπορεί να οφείλεται η διαφορά που παρατηρείται στην ευαισθησία που εμφανίζουν οι αισθητήρες ως προς το ανιόν του χλωρίου. Αντιθέτως, όμως, η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου (Me-III), δηλαδή μεταξύ γαλλίου και ινδίου, καθώς και η διαφορά στην κατεύθυνση του κρυστάλλου, δηλαδή μεταξύ +c και a-plane, αναμένεται να επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την ενέργεια αλληλεπίδρασης ( $f$ ) μεταξύ του αναλύτη και της επιφάνειας του αισθητήρα, και γι' αυτό να σχετίζονται άμεσα με τη διαφορά στην ευαισθησία που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι αισθητήρες ως προς το ανιόν του χλωρίου.

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση των δύο πολικών κρυστάλλων +c-plane GaN και InN, η διαφορά στην ευαισθησία που παρουσιάζουν ως προς το ανιόν του χλωρίου (-44 mV/δεκάδα συγκέντρωσης για το InN & -30 mV/δεκάδα συγκέντρωσης για το GaN) δεν μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά που υπάρχει στον αριθμό των ειδικών θέσεων πρόσδεσης ( $I$ ) μεταξύ των δύο υλικών, εφόσον το InN που εμφανίζει την πιο μεγάλη ευαισθησία έχει το μικρότερο αριθμό ειδικών θέσεων πρόσδεσης ( $I$ ). Αντιθέτως, όμως, το άτομο ινδίου είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό απ' ό,τι το άτομο γαλλίου, με αποτέλεσμα όταν αυτά βρίσκονται στην κρυσταλλική δομή βουρτσίτη, το ίνδιο να εμφανίζει μεγαλύτερο έλλειμα ηλεκτρονικής πυκνότητας απ' ό,τι το γάλλιο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα επιφανειακά άτομα ινδίου στον πολικό κρύσταλλο +c-plane, να εμφανίζουν μεγαλύτερη οξύτητα κατά Lewis, απ' ό,τι τα αντίστοιχα άτομα γαλλίου, και επομένως η αλληλεπίδρασή τους με τα ανιόντα του χλωρίου (βάσεις κατά Lewis) να είναι πιο ισχυρή, οδηγώντας έτσι σε αυξημένη ευαισθησία. Προκύπτει, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι στην συγκεκριμένη

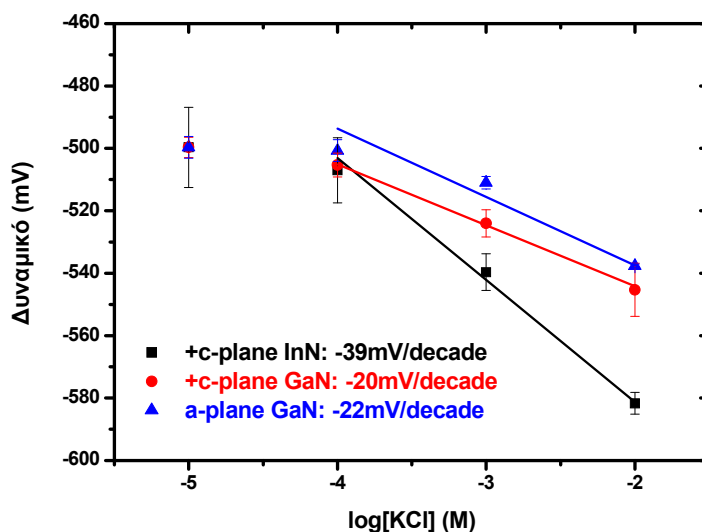
περίπτωση υλικών, η ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου (Me-III) παίζει πιο σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία που εμφανίζει η ημιαγώγιμη επιφάνεια στα ιόντα Cl, απ' ότι ο αριθμός των ειδικών θέσεων πρόσδεσης (Γ).

Απ' την άλλη πλευρά, η χαμηλότερη ευαισθησία που εμφανίζει το a-plane GaN σε σχέση με αυτή του +c-plane GaN (-27 mV/δεκάδα συγκέντρωσης για το a-plane GaN έναντι -30 mV/δεκάδα συγκέντρωσης +c-plane GaN) είναι εξαιρετικά μικρή και επομένως δεν μπορεί να αξιολογηθεί. Ωστόσο, θα μπορούσε να αποδοθεί τόσο στο μικρότερο αριθμό ειδικών θέσεων πρόσδεσης του a-plane (0.07 άτομα γαλλίου /  $\text{\AA}^2$  για το a-plane GaN έναντι 0.11 άτομα γαλλίου /  $\text{\AA}^2$  για το +c-plane GaN), όσο και στη διαφορά της κρυσταλλικής κατεύθυνσης μεταξύ των δύο υλικών. Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τις δύο αυτές κρυσταλλικές κατευθύνσεις δύο είναι οι κύριες διαφορές τους. Πρώτον, το γεγονός ότι στην a-plane διαμόρφωση το επιφανειακό ατομικό επίπεδο περιέχει ίσο αριθμό ατόμων γαλλίου και αζώτου, ενώ στην +c-plane αυτό το επίπεδο αποτελείται εξ' ολοκλήρου από άτομα γαλλίου. Η παρουσία ατόμων αζώτου στο επιφανειακό ατομικό επίπεδο του αισθητήρα μπορεί να απωθεί τις βάσεις Lewis του διαλύματος (π.χ. Cl<sup>-</sup>) που αλληλεπιδρούν με τα κενά p-τροχιακά (dangling bonds) των τερματικών ατόμων γαλλίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ευαισθησία του αισθητήρα. Η δεύτερη κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των δύο διαμορφώσεων είναι το ότι ο προσανατολισμός των κενών p-τροχιακών των τερματικών ατόμων γαλλίου στη δομή a-plane δεν είναι κάθετος ως προς την επιφάνεια του κρυστάλλου, και επομένως δεν είναι τόσο ευνοϊκός για αλληλεπίδραση με τις βάσεις Lewis του διαλύματος (π.χ. Cl<sup>-</sup>), σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στην +c-plane διαμόρφωση. Φαίνεται, λοιπόν, ότι και οι δύο κύριες διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των δύο αυτών υλικών συνηγορούν υπέρ της παρατηρούμενης διαφοράς, έστω κι αν η διαφορά αυτή δεν είναι τόσο σημαντική έτσι ώστε να μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα.

Μια πιο προσεκτική παρατήρηση των γραφημάτων του Σχήματος 5.2.1, αναδεικνύει ότι η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, και στους τρεις αισθητήρες, είναι σχετικά μικρή ( $RSD_{c-InN} = 7$ ,  $RSD_{c-GaN} = 1.7$ ,  $RSD_{a-GaN} = 3$ ).



Ο κύριος λόγος για την παρατηρούμενη αστάθεια είναι το γεγονός ότι οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε υπερκαθαρό νερό, σε συνθήκες περιβάλλοντος, και μάλιστα σε επαφή με τον αέρα. Είναι γνωστό ότι σε τέτοιες συνθήκες υπαισέρχονται πολλά σφάλματα κατά τη διάρκεια της μέτρησης, με σημαντικότερο εκείνο της αστάθειας του pH του προς ανάλυση διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση βασικών (π.χ.  $\text{NH}_3$ ) ή όξινων (π.χ.  $\text{CO}_2$ ) αερίων από τον περιβάλλοντα αέρα, στον οποίο είναι εκτεθειμένη η επιφάνεια του προς ανάλυση διαλύματος. Ένα επίσης σημαντικό μειονέκτημα που υπάρχει όταν πραγματοποιούνται ποτενσιομετρικές μετρήσεις υπό αυτές τις συνθήκες, είναι η πολύ χαμηλή αγωγιμότητα του υπερκαθαρού νερού ( $\sim 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), η οποία καθιστά δύσκολη τη μέτρηση του δυναμικού με μεγάλη ακρίβεια. Εξαιτίας, λοιπόν, αυτών των πειραματικών προβλημάτων που είχαν αρνητική επίδραση στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ακολούθησε επανεξέταση της απόκρισης των αισθητήρων ως προς το KCl, αυτή τη φορά, όμως, όχι σε υπερκαθαρό νερό, αλλά σε ρυθμιστικό διάλυμα, προκειμένου το pH του προς εξέταση διαλύματος να παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Για το σκοπό αυτό, το ρυθμιστικό διάλυμα που επιλέχθηκε ήταν ένα διάλυμα του διπολικού ιόντος 2-(N-μορφόλινο)-αιθανοσουλφονικό οξύ (2-(N-Morpholino)-Ethano-Sulphonic Acid – MES), συγκέντρωσης 0.01 M, του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 6.0, με προσθήκη KOH. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε αυτό το ρυθμιστικό διάλυμα είναι γιατί το συγκεκριμένο αλάτι είναι διπολικό, δηλαδή φέρει στο μόριό του τόσο ένα θετικό, όσο κι ένα αρνητικό φορτίο, και επομένως αναμένεται να επιφέρει τη μικρότερη δυνατή παρεμπόδιση στην απόκριση επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων. Επιπλέον, είναι σημαντικό ότι το εύρος της ρυθμιστικής του ικανότητας βρίσκεται κοντά στην ουδέτερη περιοχή pH ( $5.8 < \text{pH} < 6.8$ ). Τα αποτελέσματα αυτής της σειράς μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.2.



**Σχήμα 5.2.2:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το KCl, σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6).

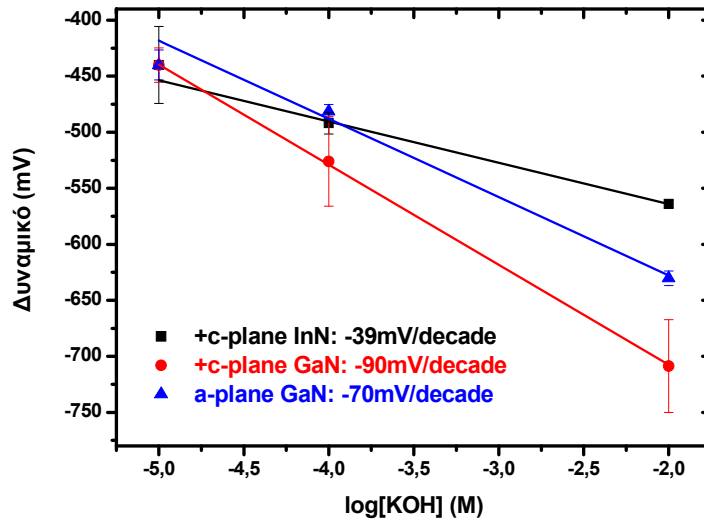
Καταρχήν, όπως φαίνεται ξεκάθαρα από τα γραφήματα του Σχήματος 5.2.2, και όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο, η επαναληψιμότητα αυτών των μετρήσεων ( $RSD_{c-InN} = 1.6$ ,  $RSD_{c-GaN} = 0.7$ ,  $RSD_{a-GaN} = 0.4$ ) είναι πολύ καλύτερη απ' ό τι η αντίστοιχη της προηγούμενης σειράς μετρήσεων (Σχήμα 5.2.1). Επιπλέον, όμως είναι σημαντική η παρατήρηση ότι η σειρά κατάταξης των τριών αισθητήρων με βάση την ευαισθησία που εμφανίζουν ως προς το Cl<sup>-</sup>, παραμένει ίδια με αυτή που καταγράφηκε στην προηγούμενη σειρά μετρήσεων. Πιο αναλυτικά, την υψηλότερη ευαισθησία την παρουσιάζει και πάλι ο αισθητήρας του +c-plane InN, με -39 mV / δεκάδα συγκέντρωσης, ενώ και στην περίπτωση αυτή οι δύο αισθητήρες +c και a-plane GaN, εμφανίζουν παρόμοια ευαισθησία με -22 και -20 mV / δεκάδα συγκέντρωσης, αντίστοιχα. Το γεγονός, ωστόσο, ότι η ευαισθησία όλων των αισθητήρων, και κυρίως αυτή του +c-plane GaN, είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του ίδιου αισθητήρα όταν η μέτρηση πραγματοποιείται σε υπερκαθαρό νερό (Σχήμα 5.2.1), μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτον, στην παρουσία του διπολικού ιόντος

MES, και δεύτερον στην υψηλότερη συγκέντρωση ανιόντων υδροξυλίου που υπάρχουν στην περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος, όπου  $\text{pH} = 6.0$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$ , σε αντίθεση με την πρώτη περίπτωση όπου  $\text{pH} = 4.5 - 5.0$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-] = 10^{-9.5} - 10^{-9} \text{ M}$ .

### ***Παρεμποδίσσεις: Ποτενσιομετρική απόκριση στο MES και στο KOH***

Προκειμένου, λοιπόν, να προσδιοριστεί ποιος από τους παραπάνω δύο παράγοντες προκαλεί μεγαλύτερη παρεμπόδιση, αρχικά εξετάστηκε η απόκριση των αισθητήρων ως προς το διπολικό ιόν MES. Για το σκοπό αυτό, καταγράφηκε η ποτενσιομετρική απόκριση των αισθητήρων σε δύο διαλύματα MES που είχαν την ίδια τιμή  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 6$ ), αλλά διαφορετική συγκέντρωση ( $10^{-3}$  το ένα και  $10^{-2}$  το άλλο). Οι μετρήσεις αυτές αποκάλυψαν ότι και οι δύο πολικοί κρύσταλλοι (+c-plane InN και GaN) εμφανίζουν την ίδια περίπου χαμηλή απόκριση στο MES ( $-21 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$  το InN και  $-22 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$  το GaN), ενώ αντίθετα ο μη πολικός κρύσταλλος a-plane GaN εμφανίζει σχεδόν τη διπλάσια ( $-40 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το διπολικό ιόν MES, εξαιτίας της αμιδικής και της σουλφιδικής ομάδας που φέρει στο μόριό του, έχει τη δυνατότητα πολυδοντικής αλληλεπίδρασης μέσω των δύο αυτών ομάδων με την επιφάνεια του a-plane GaN, η οποία δεν είναι εφικτή στην περίπτωση των πολικών κρυστάλλων, εφόσον σε αυτά απουσιάζουν τα άτομα αζώτου από το επιφανειακό ατομικό επίπεδο. Όμως, η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ MES και a-plane GaN δεν αντικατοπτρίζεται στις παρεμποδίσσεις που εμφανίζουν οι τρεις αισθητήρες συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της πρώτης (Σχήμα 5.2.1) και δεύτερης (Σχήμα 5.2.2) σειράς μετρήσεων, μιας και το a-plane GaN εμφανίζει μια σχετικά μικρή παρεμπόδιση, αφού η απόκρισή του ως προς το  $\text{Cl}^-$ , μεταξύ των δύο μετρήσεων, μειώνεται μόνο κατά  $5 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ . Ιδίου μεγέθους παρεμπόδιση παρατηρείται και στην περίπτωση του +c-plane InN (μείωση κατά  $5 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ), ενώ αντίθετα στην περίπτωση του

+c-plane GaN η παρεμπόδιση είναι διπλάσια, εφόσον η μείωση που παρατηρείται είναι 10 mV / δεκάδα συγκέντρωσης. Η αντίθεση αυτή οδήγησε στη διερεύνηση και της επίδρασης της μεταβολής της συγκέντρωσης των ανιόντων υδροξυλίου στην απόκριση των αισθητήρων. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκε η ευαισθησία των αισθητήρων ως προς το  $\text{OH}^-$ , καταγράφοντας την ποτενσιομετρική τους απόκριση σε διαλύματα υδροξειδίου του καλίου (KOH) διαφορετικής συγκέντρωσης. Κατά την πραγματοποίηση αυτών των μετρήσεων παράλληλα καταγράφονταν και το pH του διαλύματος, προκειμένου να κατασκευαστεί διάγραμμα της παρατηρούμενης ποτενσιομετρικής απόκρισης, τόσο ως προς τη συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου  $[\text{OH}^-]$ , όσο και ως προς το pH. Έτσι, στο Σχήμα 5.2.3 παρουσιάζονται τα γραφήματα ως προς τη συγκέντρωση του υδροξειδίου του καλίου  $[\text{KOH}]$ , ενώ στον Πίνακα 5.2 αναφέρονται οι ευαισθησίες που υπολογίστηκαν από τα αντίστοιχα γραφήματα ως προς το pH.



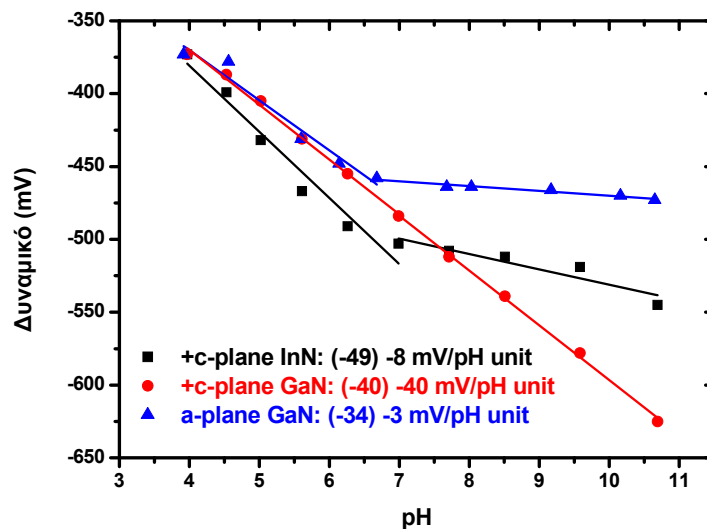
**Σχήμα 5.2.3:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το KOH, σε υπερκαθαρό νερό.

Τα γραφήματα του Σχήματος 5.2.3 αποκαλύπτουν ότι απ' όλα τα υπό εξέταση υλικά αυτό που εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το ανιόν του υδροξυλίου είναι το +c-plane GaN, με  $-90 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ , αμέσως μετά ακολουθεί το a-plane GaN, με  $-70 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ , και τελευταίο είναι το +c-plane InN με  $-39 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ . Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την τάση που παρατηρείται στις παρεμπόδισεις των αισθητήρων. Πιο αναλυτικά, η μεγάλη ευαισθησία που εμφανίζει ο κρύσταλλος +c-plane GaN στο ανιόν υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ) δικαιολογεί απόλυτα τη μεγάλη μείωση που παρατηρείται στην απόκριση αυτού του κρυστάλλου ως προς το ανιόν χλωρίου, όταν η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται στο ρυθμιστικό διάλυμα MES, αφού σε αυτό η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου είναι μεγαλύτερη κατά τρεις τάξεις μεγέθους απ' ότι στο υπερκαθαρό νερό. Επίσης, η μικρότερη παρεμπόδιση που εμφανίζουν οι αισθητήρες των a-plane GaN και +c-plane InN συμβαδίζει με τη μικρότερη ευαισθησία που οι αισθητήρες αυτοί εμφανίζουν ως προς το ανιόν υδροξυλίου.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, τα αποτελέσματα της εξέτασης των δύο βασικών παραγόντων παρεμπόδισης, της παρουσίας του MES και της αύξησης του pH (ή αλλιώς αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίου), μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τον πιο καθοριστικό ρόλο τον παίζει η αύξηση του pH. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στην περίπτωση του +c-plane GaN κρυστάλλου, ο οποίος εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία ως προς το ανιόν υδροξυλίου, με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε αλλαγές του pH. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ανάγκη χρησιμοποίησης ρυθμιστικού διαλύματος κατά την πραγματοποίηση τέτοιων μετρήσεων, προκειμένου να διασφαλίζεται ότι οι παρατηρούμενες μεταβολές οφείλονται στην μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλύτη και όχι σε μεταβολές του pH.

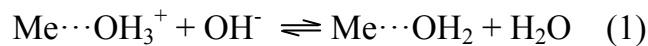
### Ποτενσιομετρική απόκριση στο pH

Λαμβάνοντας υπόψη την πολύ μεγάλη ευαισθησία που παρουσίασε σχεδόν το σύνολο των υπό εξέταση αισθητήρων, ως προς το υδροξύλιο (Σχήμα 5.2.3), κρίθηκε απαραίτητο να εξεταστεί η απόκρισή τους ως προς το ίδιο ανιόν σε μεγαλύτερο εύρος pH. Για το σκοπό αυτό καταγράφηκε η απόκριση των αισθητήρων ως προς το pH, σε ένα διάλυμα MES 0.01 M, του οποίου όμως το pH δεν είχε ρυθμιστεί αρχικά, με αποτέλεσμα η αρχική τιμή pH του διαλύματος, πριν τις σταδιακές προσθήκες KOH, να είναι περίπου 4. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την εξέταση της απόκρισης των αισθητήρων σε ένα πολύ μεγαλύτερο εύρος pH ( $4 < \text{pH} < 12.5$ ), καλύπτοντας έτσι τόσο την όξινη όσο και τη βασική περιοχή, κάτι που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε καθαρό νερό εφόσον εκεί το εύρος περιορίζεται συνήθως μόνο στη βασική περιοχή ( $7.5 < \text{pH} < 12.5$ ). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.4, και παρότι δε φαίνεται στο συγκεκριμένο σχήμα, έχουν πραγματοποιηθεί τρεις μετρήσεις με κάθε αισθητήρα, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας.



**Σχήμα 5.2.4:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το pH, σε διάλυμα MES 0.01M.

Εκτός από την πολύ προφανή παρατήρηση ότι η απόκριση των τριών αισθητήρων, ως προς το pH, διαφέρει, ένα πολύ ενδιαφέρον σημείο των αποτελεσμάτων του Σχήματος 5.2.4 είναι το γεγονός ότι ο μόνος από τους τρεις αισθητήρες που εμφανίζει την ίδια ευαισθησία σε όλο το υπό εξέταση εύρος pH ( $4 < \text{pH} < 10.5$ ) είναι αυτός του κρυστάλλου +c-plane GaN. Οι άλλοι δύο αισθητήρες εμφανίζουν μια πολύ έντονη μείωση της ευαισθησίας τους στην βασική περιοχή ( $\text{pH} > 7$ ). Πιο αναλυτικά, η ευαισθησία που παρουσιάζει ο +c-plane GaN αισθητήρας, τόσο στην όξινη όσο και στη βασική περιοχή, είναι  $-40 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ . Αντίθετα, ο +c-plane InN αισθητήρας στην όξινη περιοχή ( $4 < \text{pH} < 7$ ), έχει ευαισθησία  $-40 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ , ενώ στη βασική ( $7 < \text{pH} < 10.5$ )  $-8 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ . Την ίδια τάση με τον +c-plane InN αισθητήρα ακολουθεί και ο a-plane GaN, ο οποίος στην όξινη περιοχή εμφανίζει ευαισθησία  $-34 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ , ενώ στη βασική  $-3 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ . Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι τέτοιου είδους μεταβολή της ευαισθησίας του αισθητήρα ως προς το pH, μεταξύ όξινης και βασικής περιοχής, έχει αναφερθεί και παλιότερα στη βιβλιογραφία για κρυστάλλους +c-plane GaN. Η ερμηνεία του φαινομένου σχετίζεται με τη ύπαρξη διαφορετικών χημικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου, ανάλογα με την τιμή του pH. Πιο συγκεκριμένα, η φύση των ειδικών θέσεων πρόσδεσης της επιφάνειας του κρυστάλλου αλλάζουν καθώς η τιμή του pH μεταβάλλεται από όξινη σε βασική. Έτσι, ανάλογα με την τιμή pH του διαλύματος, μόνο μία από τις ακόλουθες τρεις εξισώσεις ισορροπίας κυριαρχεί στην επιφάνεια του κρυστάλλου.



Η εξίσωση (1) αναμένεται να κυριαρχεί σε όξινα περιβάλλοντα, η εξίσωση (2) σε ουδέτερα, και η εξίσωση (3) σε βασικά. Αυτό σημαίνει ότι στην όξινη περιοχή του pH, η χημική οντότητα που κυριαρχεί στην επιφάνεια του υλικού

είναι η  $[\text{Me}\cdots\text{OH}_3^+]$ , η οποία έχει και το ρόλο της ειδικής θέσης αναγνώρισης. Αντίθετα, στην ουδέτερη και βασική περιοχή του pH, τον ρόλο αυτό τον αναλαμβάνουν οι ομάδες  $[\text{Me}\cdots\text{OH}_2]$  και  $[\text{Me}\cdots\text{OH}^-]$ , αντίστοιχα, οι οποίες και κυριαρχούν στην επιφάνεια του κρυστάλλου, στην εκάστοτε περίπτωση. Εφόσον, λοιπόν, η φύση των ειδικών θέσεων αναγνώρισης της επιφάνειας του αισθητήρα διαφέρει ανάλογα με το pH, το ίδιο αναμένεται να συμβαίνει και στην κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης του αισθητήρα.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι παρότι η ακριβής φύση του δεσμού μεταξύ του μεταλλικού ατόμου και του ατόμου οξυγόνου ( $\text{Me}\cdots\text{O}$ ), σε όλες τις σχετικές χημικές οντότητες των παραπάνω αντιδράσεων ισορροπίας, δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί πλήρως, είναι σχεδόν βέβαιο ότι ο δεσμός αυτός δεν είναι ομοιοπολικός. Ο ισχυρισμός αυτός οφείλεται καταρχήν στο γεγονός ότι η όλη διαδικασία είναι αντιστρεπτή, ακόμα και στην περίπτωση της αντίδρασης (3). Εάν όμως επρόκειτο για ομοιοπολικό δεσμό, η διαδικασία αυτή θα οδηγούσε σε σταδιακή οξείδωση της επιφάνειας του ημιαγωγού, η οποία σε καμία περίπτωση δε θα μπορούσε να είναι αντιστρεπτή. Επιπλέον, κάτι τέτοιο θα είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της ευαισθησίας των αισθητήρων ως προς το ανιόν υδροξυλίου, επομένως και ως προς το pH, καθώς επίσης και τη σταδιακή μείωση του αρχικού δυναμικού. Ωστόσο, κανένα από τα δύο αυτά φαινόμενα δεν παρατηρείται, ακόμα και όταν οι μετρήσεις pH πραγματοποιούνται η μία αμέσως μετά την άλλη, χωρίς να παρεμβάλλεται καθαρισμός της επιφάνειας με θερμό διάλυμα HCl 3M, και ακόμα κι αν η τελική τιμή pH της μέτρησης φτάνει την ακραία τιμή pH = 13.

Προκειμένου, όμως, να διαπιστωθεί το μέγεθος της παρεμπόδισης του ιόντος MES στην ευαισθησία που εμφανίζουν οι αισθητήρες ως προς το ανιόν του υδροξυλίου (ή αλλιώς pH), είναι απαραίτητη η σύγκριση της κλίσης του βασικού τμήματος των καμπύλων του Σχήματος 5.2.4, με την ευαισθησία που εμφάνισε ο αντίστοιχος αισθητήρας ως προς το pH, σε υπερκαθαρό νερό (Πίνακας 5.2). Πιο αναλυτικά, για τον κρύσταλλο +c-plane GaN παρατηρείται ότι η ευαισθησία του μειώνεται κατά 12 mV / μονάδα pH (-52 mV / μονάδα pH σε υπερκαθαρό νερό, έναντι -40 mV / μονάδα pH σε διάλυμα MES 0.01M)

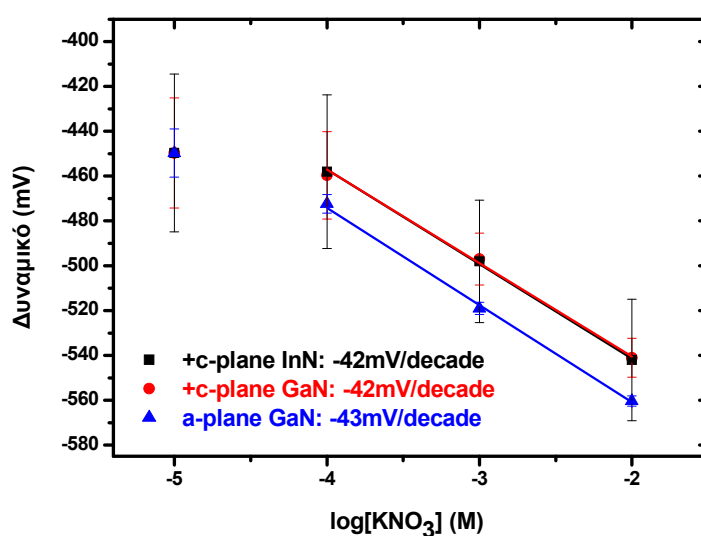


εξαιτίας της παρουσίας του ιόντος MES. Αυτή η σχετικά μικρή παρεμπόδιση ερμηνεύεται από το γεγονός ότι ο κρύσταλλος +c-plane GaN εμφανίζει πολύ μεγάλη ευαισθησία για το ανιόν του υδροξυλίου ( $-90 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ), ενώ αντίθετα εμφανίζει πολύ μικρή απόκριση στο MES ( $-22 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ). Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά του κρυστάλλου +c-plane InN, ο οποίος εμφανίζει εξίσου χαμηλή απόκριση στο MES ( $-21 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ), και έτσι η μείωση της ευαισθησίας του ως προς το pH, εξαιτίας της παρουσίας του MES είναι επίσης σχετικά μικρή,  $17 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  ( $-25 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  σε υπερκαθαρό νερό, έναντι  $-8 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  σε διάλυμα MES 0.01M). Αντίθετα, η ευαισθησία ως προς το pH του κρυστάλλου a-plane GaN που εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη απόκριση στο MES ( $-40 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ), παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη μείωση,  $37 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  ( $-40 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  σε υπερκαθαρό νερό, έναντι  $-3 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$  σε διάλυμα MES 0.01M), σε σχέση με τους δύο άλλους κρυστάλλους.

Τώρα όσον αφορά την όξινη περιοχή του pH, η τάση που παρατηρείται στην ευαισθησία των αισθητήρων ως προς το pH, ή αλλιώς ως προς το ανιόν υδροξυλίου, είναι παρόμοια με αυτή που καταγράφηκε για το ανιόν χλωρίου σε υπερκαθαρό νερό (Σχήμα 5.2.1). Συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή, όπως και στην περίπτωση του ιόντος χλωρίου, τη μεγαλύτερη ευαισθησία την εμφανίζει ο αισθητήρας +c-plane InN ( $-49 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ ), αμέσως μετά ακολουθεί ο +c-plane GaN ( $-40 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ ), και τη μικρότερη ο a-plane GaN ( $-34 \text{ mV} / \text{μονάδα pH}$ ). Από τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι, η αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του μεταλλικού ατόμου προκαλεί αύξηση της οξύτητας κατά Lewis του επιφανειακού ατομικού στρώματος και επομένως αύξηση της ευαισθησίας. Επιπλέον, στην περίπτωση αυτή γίνεται πιο αισθητή η διαφορά μεταξύ πολικής και μη πολικής κρυσταλλικής κατεύθυνσης, δηλαδή μεταξύ +c-plane και a-plane GaN, αναδεικνύοντας έτσι την αρνητική επίδραση των ατόμων αζώτου του επιφανειακού ατομικού επιπέδου στην ευαισθησία των αισθητήρων, καθώς και της λιγότερο προσιτής διεύθυνσης των κενών p-τροχιακών των τερματικών ατόμων γαλλίου.

### Ποτενσιομετρική απόκριση στο $KNO_3$

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της ηλεκτραρνητικότητας του μεταλλικού ατόμου και της κρυσταλλικής κατεύθυνσης στην ικανότητα απόκρισης των υλικών αυτών, και ως προς πιο μεγάλα ανιόντα, που έχουν πιο σύνθετη γεωμετρία, εξετάστηκε η απόκριση των αισθητήρων στο νιτρικό ανιόν ( $NO_3^-$ ). Για το σκοπό αυτό, καταγράφηκε η ποτενσιομετρική απόκριση των αισθητήρων ως προς το νιτρικό κάλιο ( $KNO_3$ ), τόσο σε υπερκαθαρό νερό όσο και σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6.0). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.5 και 5.2.6, αντίστοιχα.



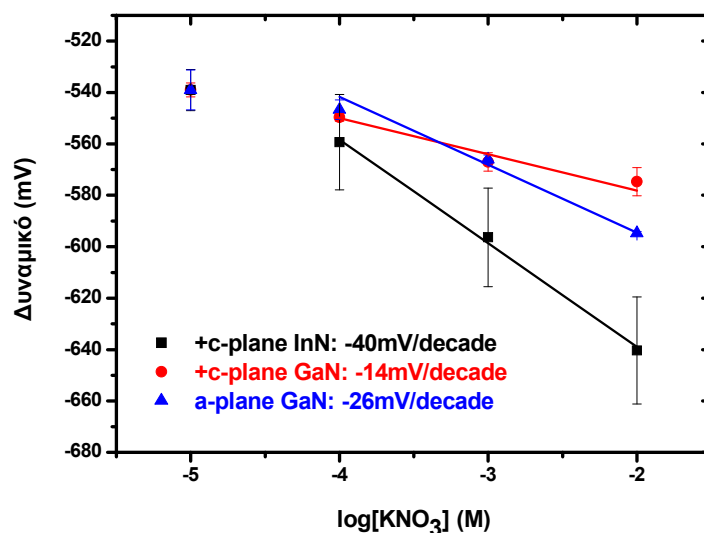
**Σχήμα 5.2.5:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το  $KNO_3$ , σε υπερκαθαρό νερό.

Τα γραφήματα του Σχήματος 5.2.5 αναδεικνύουν ότι το σύνολο των τριών αισθητήρων παρουσιάζει την ίδια σχεδόν ευαισθησία ως προς το νιτρικό ανιόν. Το αποτέλεσμα αυτό, σε αντίθεση με ότι παρατηρήθηκε για τα ανιόντα χλωρίου και υδροξυλίου, υποδηλώνει ότι ούτε η ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου, αλλά ούτε και η κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού έχει κάποια επίδραση στην ευαισθησία του αισθητήρα ως προς το νιτρικό ανιόν. Εφόσον, όμως, το νιτρικό ανιόν ( $NO_3^-$ ) είναι και αυτό μονοσθενές όπως και τα άλλα δύο

ανιόντα ( $\text{Cl}^-$  &  $\text{OH}^-$ ), και όλες οι άλλες πειραματικές συνθήκες παραμένουν ίδιες, η παρατηρούμενη διαφορά δεν μπορεί να αποδοθεί παρά μόνο στη διαφορετική και πιο σύνθετη γεωμετρία του νιτρικού ανιόντος. Μία πιθανή ερμηνεία, λοιπόν, της παρατηρούμενης διαφοράς βασίζεται στο γεγονός ότι επειδή το νιτρικό ανιόν φέρει τρία άτομα οξυγόνου στο μόριό του, τα οποία είναι και τα τρία διαθέσιμα για αλληλεπίδραση με τα επιφανειακά μεταλλικά άτομα του κρυστάλλου, είναι δυνατόν να λαμβάνει χώρα πολυδοντική αλληλεπίδραση μεταξύ του ιόντος και της επιφάνειας του αισθητήρα. Τέτοιου είδους αλληλεπίδραση, έχει αποδειχθεί ήδη, σε άλλα υλικά, ότι επηρεάζει σημαντικά τόσο την επιλεκτικότητα, όσο και την ευαισθησία του αισθητήρα ως προς το συγκεκριμένο ανιόν. Η υπόθεση αυτή, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι και τα τρία υπό εξέταση υλικά έχουν παρόμοια κρυσταλλική σταθερά ( $a_{\text{InN}} = 3.535 \text{ \AA}$  &  $a_{\text{GaN}} = 3.189 \text{ \AA}$ ), και επομένως η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών μεταλλικών ατόμων στον κρύσταλλό τους είναι παραπλήσια, μπορεί να αποτελέσει μια πολύ καλή ερμηνεία του παρατηρούμενου αποτελέσματος. Με βάση, λοιπόν, τον ισχυρισμό αυτό, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στις περιπτώσεις όπου λαμβάνει χώρα πολυδοντική αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντος και επιφάνειας κρυστάλλου, το φαινόμενο αυτό έχει τόσο σημαντική επίδραση στην ευαισθησία του αισθητήρα, που μικρές διαφορές στην ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου και στην κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού να μην είναι σημαντικές.

Στο Σχήμα 5.2.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το νιτρικό ανιόν, όταν οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M (pH = 6.0). Είναι προφανές ότι στην περίπτωση αυτή η τάση που παρατηρείται στην ευαισθησία των αισθητήρων είναι τελείως διαφορετική από αυτή που παρατηρείται σε υπερκαθαρό νερό (Σχήμα 5.2.5). Πιο αναλυτικά, ο μόνος από τους τρεις αισθητήρες, του οποίου η ευαισθησία ως προς το νιτρικό ανιόν δε μεταβάλλεται σημαντικά από την παρουσία του ρυθμιστικού διαλύματος, είναι ο +c-plane InN. Ο αισθητήρας αυτός στο υπερκαθαρό νερό εμφανίζει ευαισθησία -42 mV / δεκάδα συγκέντρωσης και στο ρυθμιστικό διάλυμα -40 mV / δεκάδα συγκέντρωσης. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με αυτό που

παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ανιόντος χλωρίου, και αναδεικνύει για μια ακόμα φορά ότι η ανιοντική απόκριση του αισθητήρα +c-plane InN δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία του MES, και από την αύξηση του pH ( $\text{OH}^-$ ). Αντίθετα, στην περίπτωση του +c-plane GaN η ευαισθησία του αισθητήρα μειώνεται σημαντικά από την παρουσία του ρυθμιστικού διαλύματος ( $-42 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$  στο υπερκαθαρό νερό, έναντι  $-14 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$  στο ρυθμιστικό διάλυμα MES). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το αντίστοιχο για το ανιόν χλωρίου, και αποδίδεται στη μεγάλη παρεμπόδιση του αισθητήρα +c-plane GaN από την αύξηση του pH, η οποία οφείλεται στη μεγάλη ευαισθησία του κρυστάλλου αυτού ως προς το ανιόν υδροξυλίου. Όσον αφορά τον αισθητήρα a-plane GaN, η ευαισθησία του ως προς το νιτρικό ανιόν στο ρυθμιστικό διάλυμα MES είναι αισθητά μειωμένη ( $-26 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ), σε σχέση με την αντίστοιχη σε υπερκαθαρό νερό ( $-43 \text{ mV} / \text{δεκάδα συγκέντρωσης}$ ). Η μείωση αυτή είναι πιο έντονη από αυτή που είχε παρατηρηθεί στην περίπτωση του ανιόντος χλωρίου, γεγονός που υποδηλώνει ότι η επίδραση των παρεμποδίσεων, MES ή  $\text{OH}^-$  (αύξηση pH), μεταβάλλεται ανάλογα με το μετρούμενο ανιόν.



**Σχήμα 5.2.6:** Καμπύλες βαθμονόμησης των αισθητήρων +c-plane InN, +c-plane GaN και a-plane GaN ως προς το  $\text{KNO}_3$ , σε ρυθμιστικό διάλυμα MES  $0.01 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 6$ ).

**Πίνακας 5.2:** Συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής απόκρισης και των τριών III-νιτριδίων ως προς τα διάφορα ανιόντα.

	Υπερκαθαρό νερό		Διάλυμα MES 0.01M	
	OH (mV/decade)	OH (mV/pH unit)	OH (pH < 7) (mV/pH unit)	OH (pH > 7) (mV/pH unit)
<b>InN, +c-plane</b>	-37	-25	-49	-8
<b>GaN, +c-plane</b>	-90	-52	-40	-40
<b>GaN, a-plane</b>	-70	-40	-34	-3
	Υπερκαθαρό νερό	Ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M	Υπερκαθαρό νερό	Ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M
	Cl (mV/decade)	Cl (mV/decade)	NO <sub>3</sub> (mV/decade)	NO <sub>3</sub> (mV/decade)
<b>InN, +c-plane</b>	-44	-39	-42	-40
<b>GaN, +c-plane</b>	-30	-20	-42	-14
<b>GaN, a-plane</b>	-27	-22	-43	-26

Συνοψίζοντας, λοιπόν, το πρώτο και βασικότερο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από όλα τα παραπάνω είναι το γεγονός ότι και τα τρία υπό εξέταση υλικά αποκρίνονται στα ανιόντα. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση μικρών σε μέγεθος και γεωμετρικά απλών σε σχήμα ιόντων, όπως το ανιόν του χλωρίου (Cl<sup>-</sup>) και το υδροξυλικό ανιόν (OH<sup>-</sup>), διαπιστώθηκε ότι τη μεγαλύτερη ευαισθησία την παρουσιάζει ο πολικός κρύσταλλος νιτριδίου του ινδίου (+c-plane InN), ενώ οι δύο κρύσταλλοι νιτριδίου του γαλλίου (GaN), τόσο ο πολικός (+c-plane) όσο και ο μη πολικός (a-plane), εμφανίζουν παρόμοια ευαισθησία. Όσον αφορά, όμως, μεγαλύτερα σε μέγεθος ιόντα, που έχουν πιο σύνθετη γεωμετρία και είναι εφικτή η δημιουργία πολυδοντικής αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του κρυστάλλου, όπως στην περίπτωση του νιτρικού ανιόντος (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), φάνηκε ότι τόσο η ηλεκτραρνητικότητα του μεταλλικού ατόμου, όσο και η κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού, έχουν αμελητέα επίδραση στην ευαισθησία του κρυστάλλου, εφόσον και οι τρεις αισθητήρες εμφάνισαν την ίδια σχεδόν ευαισθησία ως προς το νιτρικό ανιόν.

Όσον αφορά τις παρεμποδίσεις δύο είναι τα βασικά συμπεράσματα. Το πρώτο αφορά την παρεμπόδιση από το διπολικό ιόν MES, η οποία βρέθηκε να

είναι ιδιαίτερα σημαντική μόνο στην περίπτωση του μη πολικού κρυστάλλου a-plane GaN. Το γεγονός αυτό πιθανόν να σχετίζεται με το ότι η επιφάνεια του a-plane GaN, εξαιτίας της παρουσίας και ατόμων Ga, αλλά και ατόμων N, είναι δυνατόν να σχηματίζει πολυδοντική αλληλεπίδραση με ουσίες που φέρουν στο μόριό τους τόσο ομάδες βάσεις κατά Lewis, όσο και ομάδες οξέα κατά Lewis, όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση του MES. Η υπόθεση αυτή καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τη χρήση του κρυστάλλου a-plane GaN στην ανάπτυξη αισθητήρων ευαίσθητων σε τέτοιες ουσίες. Το δεύτερο συμπέρασμα αφορά την παρεμπόδιση pH, που στην πραγματικότητα είναι ταυτόσημη με την παρεμπόδιση από το ανιόν υδροξυλίου, η οποία βρέθηκε να είναι περισσότερο σημαντική στην περίπτωση του +c-plane GaN, και λιγότερο σημαντική στην περίπτωση του +c-plane InN. Συνδυάζοντας, λοιπόν, το συμπέρασμα αυτό με την προηγούμενη παρατήρηση, ότι δηλαδή η παρεμπόδιση του MES δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση του +c-plane GaN, διαπιστώνεται ότι ο κύριος λόγος για τον οποίο η ευαισθησία του αισθητήρα +c-plane GaN μειώνεται παρουσία διαλύματος MES, είναι η αύξηση του pH και όχι η παρουσία αυτή καθαυτή του ιόντος MES. Η διαπίστωση αυτή στην ουσία επιβεβαιώνει ότι ο κρύσταλλος +c-plane GaN είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στο pH, σε όλο το εύρος τιμών, και ως εκ τούτου θεωρείται ο καταλληλότερος σε σχέση με τους άλλους δύο, για εφαρμογές μέτρησης pH. Αντίθετα, ο κρύσταλλος +c-plane InN που εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το σύνολο των υπό εξέταση ανιόντων, πλην του υδροξυλίου, αλλά ταυτόχρονα και τη μικρότερη παρεμπόδιση τόσο από το MES, όσο και από το pH (ή αλλιώς το ιόν υδροξυλίου) θεωρείται καταλληλότερος για εφαρμογές μέτρησης ανιόντων, άλλων εκτός του υδροξυλίου. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι προκειμένου αυτά τα υλικά να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη, είτε αισθητήρων pH (περίπτωση +c-plane GaN), είτε επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων (ISEs ή ISFET) (περίπτωση +c-plane InN), η επιλεκτικότητά τους ως προς το συγκεκριμένο ανιόν πρέπει να βελτιωθεί σημαντικά.

### 5.3 Ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων βασιζόμενων σε επίπεδους κρυστάλλους III-νιτριδίων

#### **Ακινητοποίηση ενζύμων πάνω σε επίπεδους κρυστάλλους +c- και a-plane GaN: Η περίπτωση του ενζύμου ουρεάση**

Δεδομένης της ικανότητας των κρυστάλλων των III-νιτριδίων να αποκρίνονται σε μεταβολές του pH, θελήσαμε να εξετάσουμε τη δυνατότητα ανάπτυξης ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων που να βασίζονται σε αυτή τους την ικανότητα. Σε μία πρώτη, λοιπόν, προσέγγιση κατασκευής βιοαισθητήρων βασιζόμενων σε δομές III-νιτριδίων χρησιμοποιήθηκαν δύο επίπεδοι κρύσταλλοι GaN, ένας +c-plane και ένας a-plane. Και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για λεπτά υμένα μη ντοπαρισμένων κρυστάλλων GaN, που αναπτύχθηκαν με την τεχνική RFMBE. Πιο αναλυτικά, η δομή του δείγματος GaN (0001), ξεκινώντας από πάνω προς τα κάτω, αποτελείται από 0.7  $\mu\text{m}$  μη ντοπαρισμένο GaN / 0.7  $\mu\text{m}$  n-type GaN ντοπαρισμένο με Si στα  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  / 2.0  $\mu\text{m}$  n-type GaN ντοπαρισμένο με Si στα  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). Μετρήσεις AFM αποκάλυψαν μια μέση επιφανειακή τραχύτητα μικρότερη των 0.7 nm. Το επιφανειακό μη ντοπαρισμένο στρώμα GaN, των 0.7  $\mu\text{m}$ , έχει μια συγκέντρωση φορέων της τάξης των  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , σύμφωνα με μετρήσεις της ηλεκτροχημικής χωρητικότητας έναντι του δυναμικού (ECV). Το δείγμα νιτριδίου του γαλλίου (11-20) (a-plane GaN) αποτελείται από ένα μη ντοπαρισμένο υμένιο a-plane GaN αναπτυγμένο πάνω σε ένα υπόστρωμα ζαφειριού  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-102) (r-plane sapphire), με τη μέθοδο επίταξης με μοριακές δέσμες (RFMBE). Στην περίπτωση αυτή, αρχικά πάνω στο r-plane ζαφείρι αναπτύχθηκε ένα στρώμα πυρήνωσης 60 nm GaN και κατόπιν πάνω σε αυτό αναπτύχθηκε ένα υμένιο 1.15  $\mu\text{m}$  a-plane GaN. Μετρήσεις διάθλασης ακτίνων x υψηλής ευκρίνειας (HR-XRD) έδειξαν ότι το επιφανειακό υμένιο a-plane GaN έχει καλή κρυσταλλική ποιότητα, γεγονός που αποδεικνύεται από το ότι η καμπύλη της συμμετρικής ανάκλασης (11-20) έχει  $\sim 0.27^\circ$  πλήρες εύρος στο

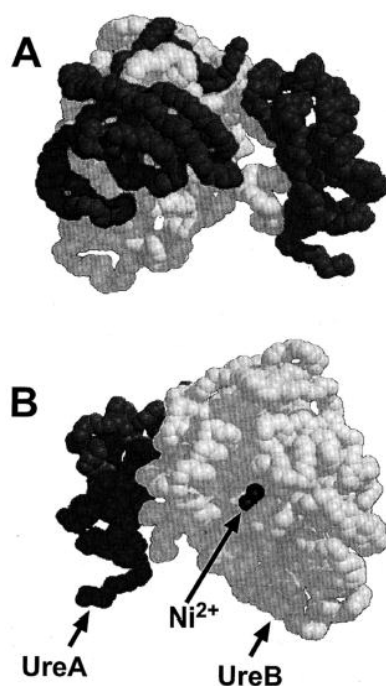
μισό του μέγιστου ύψους (FWHM). Επίσης, η μέση επιφανειακή τραχύτητα του δείγματος, παρότι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με αυτή του +c-plane GaN, είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα  $\sim 16$  nm, όπως παρατηρήθηκε με το μικροσκόπιο AFM.

Η κατασκευή των αισθητήρων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται στο Παράρτημα. Το ένζυμο που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των βιοαισθητήρων είναι ουρεάση από τον οργανισμό *Canavalia ensiformis* (*Jack Beans*) (95.9 μονάδες ενζύμου / mg λυοφιλοποιημένης σκόνης), από την εταιρεία Fluka Co. Όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν υψηλής καθαρότητας. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό (18 MΩ / cm). Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα ηλεκτρόμετρο υψηλής εσωτερικής εμπέδησης, έναντι ενός αναφορικού ηλεκτροδίου Ag / AgCl (90-02, Thermo Orion, USA). Οι μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα βαθμονομημένο ηλεκτρόδιο υάλου (81-72N, Thermo Orion, USA), σε διάλυμα MES 0.01 M, προσθέτοντας σταδιακά μικρές ποσότητες διαλύματος KOH 0.1 M. Οι καμπύλες βαθμονόμησης ως προς την ουρία ελήφθησαν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6). Η προσρόφηση του ενζύμου ουρεάση πραγματοποιήθηκε καλύπτοντας την επιφάνεια των αισθητήρων με ενζυμικό διάλυμα, έτσι ώστε το κάθε ηλεκτρόδιο να φέρει αρχικά  $\sim 563$  μονάδες ενζύμου, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σταδιακή εξάτμιση του διαλύματος, στους +4 °C, καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα οι αισθητήρες ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6.0), προκειμένου να απομακρυνθεί από την επιφάνειά τους όλη η ποσότητα του μη προσροφημένου ενζύμου, και κατόπιν καταγράφηκε η απόκρισή τους στην ουρία. Κατά την πραγματοποίηση της μελέτης σταθερότητας αποθήκευσης (storage stability study), οι βιοαισθητήρες φυλάσσονταν σε θερμοκρασία +4 °C μετά από κάθε μέτρηση.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για την κατασκευή των ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο ένζυμο



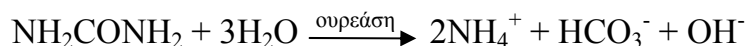
ουρεάση. Η ουρεάση είναι ένα ένζυμο που καταλύει την υδρόλυση της ουρίας σε διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία, ενώ υπόστρωμα του ενζύμου αποτελεί και η υδροξυ-ουρία. Το ένζυμο αυτό εμπλέκεται στο μεταβολισμό της πουρίνης (purine), καθώς και στον κύκλο της ουρίας. Η ουρεάση από τον οργανισμό *Jack Beans* είναι το πρώτο ένζυμο που κρυσταλλώθηκε και το πρώτο ένζυμο που βρέθηκε ότι περιέχει νικέλιο στο ενεργό του κέντρο (Εικόνα 5.3.1). Το ένζυμο αυτό αποτελείται από υπομονάδες των 91 kDa, σε τρεις πρωτεϊνικές μορφές. Το μοριακό βάρος της κύριας πρωτεϊνικής μορφής κυμαίνεται από 440 έως 480 kDa, ενώ οι άλλες δύο μορφές έχουν μοριακά βάρη από 230 έως 260 kDa και από 660 έως 740 kDa, αντίστοιχα. Το ισοηλεκτρικό σημείο του ενζύμου είναι 5.0 – 5.2, ενώ το pH βέλτιστης λειτουργίας 7.4.



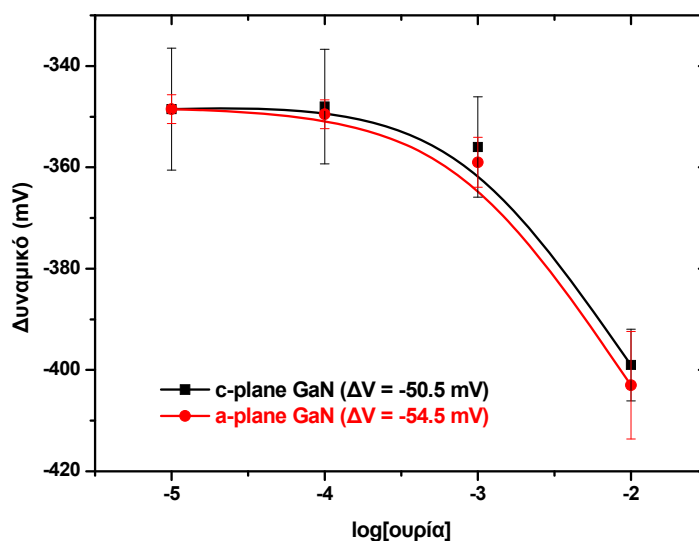
**Εικόνα 5.3.1:** Αναπαράσταση δύο υπομονάδων του ενζύμου ουρεάση.

Για την κατασκευή των ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας, της παρούσης εργασίας, το ένζυμο αυτό ακινητοποιήθηκε πάνω στην επιφάνεια των αισθητήρων μέσω φυσικής προσρόφησης. Η ενζυμική αντίδραση της ουρεάσης, όπως φαίνεται παρακάτω, μεταβάλλει το pH του διαλύματος που βρίσκεται στο

εγγύς περιβάλλον του ενζύμου, που δεν είναι άλλο από την επιφάνεια του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα η μεταβολή αυτή να μπορεί να καταγραφεί, εξαιτίας της ευαισθησίας που εμφανίζουν οι κρύσταλλοι +c- και a-plane GaN, ως προς το pH (βλέπε Σχήμα 5.2.4).

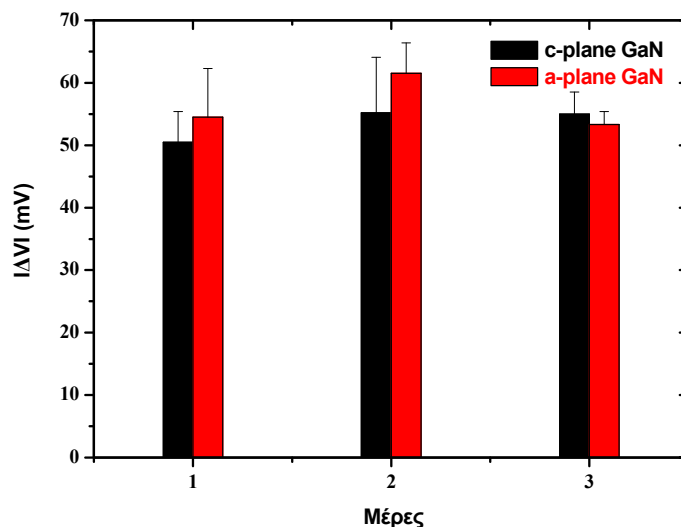


Η ποτενσιομετρική απόκριση των βιοαισθητήρων αυτών, την πρώτη μέρα παρασκευής τους, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3.1. Τα γραφήματα του σχήματος αυτού είναι το αποτέλεσμα τεσσάρων διαδοχικών μετρήσεων, για κάθε βιοαισθητήρα. Η απόκριση των βιοαισθητήρων αναφέρεται ως μεταβολή δυναμικού ( $\Delta V$ ) και αφορά τη συνολική μεταβολή δυναμικού που παρατηρείται, όταν η συγκέντρωση της ουρίας μεταβάλλεται από  $10^{-5}$  σε  $10^{-2}$  M. Με άλλα λόγια αναφερόμενοι στην καμπύλη βαθμονόμησης  $\Delta V = V_{\text{τελικό}} - V_{\text{αρχικό}}$ . Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι πριν την κατασκευή των βιοαισθητήρων, δηλαδή πριν την προσρόφηση του ενζύμου ουρεάση στην επιφάνεια των αισθητήρων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ποτενσιομετρικής τους απόκρισης ως προς την ουρία (Blanks). Ο έλεγχος αυτός έδειξε ότι η ποτενσιομετρική απόκριση και των δύο αισθητήρων ως προς την ουρία, απουσία ενζύμου, για την ίδια μεταβολή συγκέντρωσης υποστρώματος, δηλαδή για μεταβολή από  $10^{-5}$  M σε  $10^{-2}$  M, δεν ξεπερνά τα 6 mV. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρατηρούμενη ποτενσιομετρική απόκριση των βιοαισθητήρων είναι αξιόπιστη, εφόσον είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το τριπλάσιο της μέγιστης απόκρισης της επιφάνειας των κρυστάλλων GaN απουσία ενζύμου (Blank).



**Σχήμα 5.3.1:** Ποτενσιομετρική απόκριση, ως προς την ουρία, των βιοαισθητήρων που βασίζονται σε κρυστάλλους +c- και a-plane GaN (1η μέρα).

Η πρώτη σημαντική παρατήρηση που μπορεί να γίνει βάσει των αποτελεσμάτων του Σχήματος 5.3.1 είναι το γεγονός ότι και οι δύο βιοαισθητήρες εμφανίζουν παραπλήσια ποτενσιομετρική απόκριση ως προς την ουρία, παρότι έχουν κατασκευαστεί από διαφορετικούς κρυστάλλους GaN. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαφορά στην απόκριση του pH που παρατηρείται μεταξύ του +c-plane και a-plane GaN (Σχήμα 5.2.4), δεν επηρεάζει την ποτενσιομετρική απόκριση που εμφανίζουν οι τελικοί βιοαισθητήρες ως προς την ουρία. Επίσης, το ίδιο γεγονός μαρτυρά ότι η διαφορά στην κρυσταλλική κατεύθυνση και επομένως στην τερματική επιφάνεια του υλικού, δεν επιφέρει κάποια σημαντική διαφορά στην ποσότητα ενζύμου που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα. Ωστόσο, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η διαφορά στην κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού επηρεάζει τη σταθεροποίηση του ενζύμου πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα, με την πάροδο του χρόνου, εξετάστηκε η απόκριση των δύο βιοαισθητήρων για ακόμα δύο μέρες. Τα αποτελέσματα αυτής της σύντομης μελέτης του χρόνου ζωής αποθήκευσης (sort storage stability study) των δύο βιοαισθητήρων παρουσιάζονται με τη μορφή ραβδογράμματος στο Σχήμα 5.3.2.



**Σχήμα 5.3.2:** Σύντομη μελέτη του χρόνου ζωής αποθήκευσης (*sort storage stability study*) των βιοαισθητήρων ουρίας, που βασίζονται σε κρυστάλλους *c-* και *a-plane GaN*.

Το ραβδόγραμμα του Σχήματος 5.3.2 δείχνει ξεκάθαρα ότι η διαφορά στην κρυσταλλική κατεύθυνση του υλικού δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του ενζύμου πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα, εφόσον και οι δύο βιοαισθητήρες εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς το χρόνο. Επίσης, τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.3.2 δείχνουν ότι και οι δύο βιοαισθητήρες δεν εμφανίζουν κάποια σημαντική μείωση στην απόκρισή τους, ακόμα και μετά την πάροδο τριών ημερών, κι ενώ κάθε μέρα πραγματοποιούνται τρεις διαδοχικές μετρήσεις. Το γεγονός αυτό μαρτυρά ότι η προσροφημένη ουρεάση δεν εκροφάται πολύ γρήγορα από την επιφάνεια του κρυστάλλου, και στις δύο περιπτώσεις.

Επειδή, όμως, γενικά η απόκριση των δύο βιοαισθητήρων είναι σχετικά μικρή, παρότι η ποσότητα του ενζύμου που τοποθετήθηκε αρχικά στην επιφάνεια των αισθητήρων ήταν ιδιαίτερα μεγάλη (~ 563 units), κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί το κατά πόσο η ποσότητα του ενζύμου που τοποθετείται αρχικά πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα, καθώς και η συγκέντρωση του

ενζυμικού διαλύματος που χρησιμοποιείται, επηρεάζουν ή όχι την ποσότητα του ενζύμου που προσροφάται τελικά πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε άλλη μια σειρά μετρήσεων απόκρισης στην ουρία, αυτή τη φορά με βιοαισθητήρες που έφεραν αρχικά διαφορετική ποσότητα ενζύμου. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιοι αισθητήρες +c- και a-plane GaN, αφού πρώτα η επιφάνειά τους καθαρίστηκε διεξοδικά με θερμό (~ 50 °C) διάλυμα HCl 3M, για περίπου 30 λεπτά, και κατόπιν ξεπλύθηκε πολλές φορές με απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό. Προκειμένου, όμως, να εξακριβωθεί εάν η απομάκρυνση του ενζύμου από την επιφάνεια των αισθητήρων είναι πλήρης, πριν την πραγματοποίηση της νέας προσρόφησης εξετάστηκε και πάλι η απόκριση των αισθητήρων ως προς την ουρία (Blanks). Οι μετρήσεις αυτές απέδειξαν τον πλήρη καθαρισμό της επιφάνειας των αισθητήρων, αφού τα αποτελέσματά τους ήταν ταυτόσημα με αυτά που είχαν ληφθεί αρχικά. Έτσι, πραγματοποιήθηκε νέα προσρόφηση ενζύμου στην επιφάνεια των αισθητήρων, αυτή τη φορά με ένα ενζυμικό διάλυμα, του οποίου η συγκέντρωση ήταν αρκετά μικρότερη από αυτή που είχε χρησιμοποιηθεί στην πρώτη σειρά μετρήσεων. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του ενζυμικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στη δεύτερη σειρά μετρήσεων ήταν ~ 2.8 units /  $\mu$ l, ενώ στην πρώτη ήταν ~ 10 units /  $\mu$ l, καθώς επίσης η συνολική ποσότητα ενζύμου που τοποθετήθηκε στην επιφάνεια των αισθητήρων αυτή τη φορά ήταν ~ 70 units, ενώ την προηγούμενη ~ 563 units. Οι βιοαισθητήρες αυτοί μετρήθηκαν για δύο διαδοχικές μέρες, ενώ κάθε μέρα πραγματοποιούνταν τρεις διαδοχικές μετρήσεις. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα 5.3, ενώ στον ίδιο πίνακα έχουν προστεθεί και τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς μετρήσεων, για λόγους σύγκρισης.

**Πίνακας 5.3:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής απόκρισης των βιοαισθητήρων ουρίας που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους +c- και a-plane GaN.

<b>1<sup>η</sup> Σειρά Μετρήσεων – Υψηλό Ενζυμικό φορτίο (563 units)</b>			
	<b>1<sup>η</sup> Μέρα</b>	<b>2<sup>η</sup> Μέρα</b>	<b>3<sup>η</sup> Μέρα</b>
	<b><math>\Delta V</math> (mV)</b>	<b><math>\Delta V</math> (mV)</b>	<b><math>\Delta V</math> (mV)</b>
<b>+c-plane GaN</b>	-50.5	-55	-55
<b>a-plane GaN</b>	-54.5	-61	-53
<b>2<sup>η</sup> Σειρά Μετρήσεων – Χαμηλό Ενζυμικό φορτίο (70 units)</b>			
	<b>1<sup>η</sup> Μέρα</b>	<b>2<sup>η</sup> Μέρα</b>	
	<b><math>\Delta V</math> (mV)</b>	<b><math>\Delta V</math> (mV)</b>	
<b>+c-plane GaN</b>	-30	-45	
<b>a-plane GaN</b>	-47	-40	

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3 διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του ενζύμου που τοποθετείται αρχικά πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα δεν επηρεάζει σημαντικά την ικανότητα απόκρισης του τελικού βιοαισθητήρα. Το γεγονός αυτό μαρτυρά ότι η ποσότητα του ενζύμου που τελικά προσροφάται στην επιφάνεια του αισθητήρα δεν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική ποσότητα ενζύμου, αλλά κυρίως από το εμβαδόν της επιφάνειας του αισθητήρα. Για το λόγο αυτό, η επόμενη προσπάθεια κατασκευής ποτενσιομετρικού βιοαισθητήρα στηρίχθηκε σε νανοδομές των ΙΙΙ-νιτριδίων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Τα πειράματα αυτά περιγράφονται στην επόμενη ενότητα.

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> N. A. Chaniotakis, et al., *Anal. Chem.* 76, 5552, (2004).
- <sup>2</sup> Y. Alifragis, et al., *Electroanalysis*, 17, 527, (2005).
- <sup>3</sup> N. Chaniotakis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164103, (2005).
- <sup>4</sup> A. Costales, et al., *J. Phys. Chem. B*, 104, 4368, (2000).
- <sup>5</sup> E. Hellman, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 3, 11, (1998).
- <sup>6</sup> J. Rouviere, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 73, 668, (1998).
- <sup>7</sup> B. Imer, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 88, 061908, (2006).
- <sup>8</sup> Y. Lu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 202109, (2007).
- <sup>9</sup> N. Sofikiti, et al., *J. Mater. Sci. Eng.*, 3, 28, (2009).

## 6. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ & ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΝΑΝΟΚΟΛΟΝΕΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

### 6.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, ο κρύσταλλος GaN (0001) ήταν το πρώτο από τα ΙΙΙ-νιτρίδια που χρησιμοποιήθηκε ως αισθητήριο στοιχείο, για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Η ευαισθησία του κρυστάλλου αυτού, ως προς τα ανιόντα,<sup>1</sup> έχει αποδοθεί στην αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ των ανιόντων του διαλύματος (βάσεις κατά Lewis) και των επιφανειακών ατόμων Ga του κρυστάλλου (οξέα κατά Lewis).<sup>2</sup> Ωστόσο, η ευαισθησία του κρυστάλλου GaN, ως προς το pH, δεν μπορεί να αποδοθεί εξολοκλήρου σε αυτού του είδους την αλληλεπίδραση, αλλά σχετίζεται επίσης και με αλληλεπιδράσεις οξέος-βάσεως που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του εγγενούς στρώματος οξειδίου, που σχηματίζεται αυθόρμητα στην επιφάνεια του κρυστάλλου, και των ιόντων  $H^+$  και  $OH^-$ , που υπάρχουν στο διάλυμα.<sup>3,4,5</sup> Παρότι, όμως, δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί ποιος από τους δύο αυτούς μηχανισμούς κυριαρχεί στην περίπτωση της ευαισθησίας ως προς το pH, αυτό που είναι ιδιαίτερα σημαντικό και καθιστά εφικτή τη χρήση του κρυστάλλου GaN ως αισθητήρα pH, είναι η εξαιρετική του σταθερότητα σε χημικώς δραστικά περιβάλλοντα. Αντίστοιχα είναι τα συμπεράσματα και για την περίπτωση του κρυστάλλου InN, ο οποίος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας, εμφανίζει ανάλογη με το GaN ευαισθησία, τόσο ως προς τα ανιόντα, όσο και ως προς το pH.<sup>6</sup>

Τα τελευταία χρόνια νέες βελτιωμένες τεχνικές ανάπτυξης επέτρεψαν τη σύνθεση νανοδομημένων κρυστάλλων GaN και InN, όπως για παράδειγμα τις λεγόμενες κρυσταλλικές νανοκολόνες (nanocolumns).<sup>7,8</sup> Η καλά ελεγχόμενη ανάπτυξη αυτών των νανοδομών συνήθως οδηγεί σε υλικά υψηλής



κρυσταλλικής ποιότητας, γεγονός που τους προσδίδει εξαιρετικές οπτικές<sup>8,9,10</sup>, και ηλεκτρικές ιδιότητες<sup>11,12,13,14</sup>. Πέραν αυτού, όμως, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται και από το ότι η αναλογία επιφάνειας προς όγκο είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Το γεγονός αυτό, καθιστά τις νανοδομές αυτές εξαιρετικά ενδιαφέρουσες για την ανάπτυξη νέων βιοαισθητήρων με ιδιαίτερα υψηλή ευαισθησία και πιθανότατα μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Πιο αναλυτικά, η μεγάλη δραστική επιφάνεια των νανοδομών αναμένεται να προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου, σε σχέση με την επιφάνεια των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, και επομένως να δρα ως καλύτερο υπόστρωμα ακινητοποίησης βιομορίων. Επίσης, αναμένεται ότι, για περιπτώσεις όπου το μέγεθος του ενζύμου είναι κατάλληλο,<sup>15</sup> το ένζυμο θα εισέρχεται στο χώρο μεταξύ δύο γειτονικών νανοκολόνων, ο οποίος θα λειτουργεί ως νανοκοιλότητα που σταθεροποιεί το ένζυμο, και επομένως θα αυξάνεται ο χρόνος ζωής του βιοαισθητήρα.

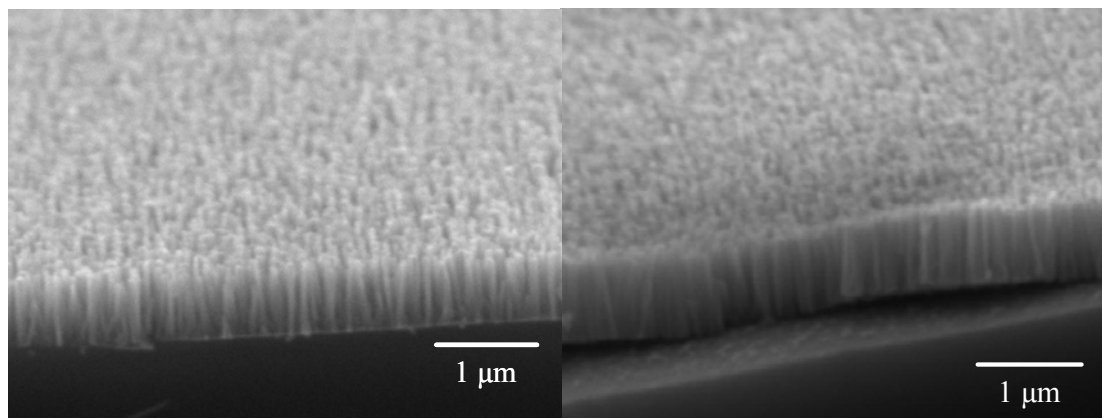
Βασικότερη, όμως, προϋπόθεση προκειμένου τα υλικά αυτά να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως μεταλλάκτες και ως μέσο ακινητοποίησης για την ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων, είναι να εμφανίζουν ανάλογη με αυτή των επίπεδων κρυστάλλων III-νιτριδίων απόκριση στα ιόντα, και πιο συγκεκριμένα στο pH. Η εξέταση της ποτενσιομετρικής απόκρισης κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN στα ιόντα και στο pH, αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο.

## 6.2 Μελέτη της ποτενσιομετρικής απόκρισης κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 4.4, η πλευρική επιφάνεια των κρυσταλλικών νανοκολόνων III-νιτριδίων απαρτίζεται από μη πολικό κρύσταλλο m-plane ή a-plane. Άρα, το σύνολο σχεδόν της επιφάνειας των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι m-plane ή a-plane. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της Ενότητας 5.2.1 που έδειξαν ότι μη πολικές κρυσταλλικές επιφάνειες III-νιτριδίων, όπως η a-plane GaN, αποκρίνονται τόσο στα ανιόντα όσο και στο pH, καθιστούν την εμφάνιση ανάλογης ποτενσιομετρικής απόκρισης από τις κρυσταλλικές νανοκολόνες πολύ πιθανή. Ωστόσο, επειδή όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή της παρούσας ενότητας, η απόκριση των III-νιτριδίων στο pH μπορεί να οφείλεται σε απόκριση της επιφάνειας είτε ως προς το ανιόν του υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ), είτε ως προς το κατιόν του πρωτονίου ( $\text{H}^+$ ), αρχικά εξετάζεται η απόκριση των κρυσταλλικών νανοκολόνων στο χλωριούχο κάλιο (KCl), προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η επιφάνειά τους αποκρίνεται στα ανιόντα ή στα κατιόντα. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν αισθητήρες στερεάς κατάστασης, σύμφωνα με τη διαδικασία του Παραρτήματος, βασισμένοι σε κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN και κατόπιν εξετάστηκε η ποτενσιομετρική τους απόκριση στο KCl και στο pH.

Τα δείγματα κρυσταλλικών νανοκολόνων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των αισθητήρων στερεάς κατάστασης, αναπτύχθηκαν με την τεχνική MBE. Πιο αναλυτικά, οι νανοκολόνες InN αναπτύχθηκαν απευθείας πάνω σε γυμνό υπόστρωμα πυριτίου Si (111), στους 475 °C, που είναι η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης αυτού του υλικού. Στην περίπτωση των νανοκολόνων GaN ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο Si (100), και η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 725 °C. Κατά μέσο όρο, το μήκος των νανοκολόνων, και για τα δύο υλικά, είναι 700 nm, ενώ η διάμετρος των νανοκολόνων InN είναι 85 nm, και των νανοκολόνων GaN 70 nm. Στην Εικόνα

6.2.1 απεικονίζονται φωτογραφίες μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy – SEM) των δύο υλικών.



**Εικόνα 6.2.1:** Φωτογραφίες SEM των νανοκολόνων GaN (αριστερά) και InN (δεξιά).

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν υψηλής καθαρότητας. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό ( $18 \text{ M}\Omega / \text{cm}$ ). Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα ηλεκτρόμετρο υψηλής εσωτερικής εμπέδησης, έναντι ενός αναφορικού ηλεκτροδίου Ag / AgCl (90-02, Thermo Orion, USA). Οι μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα βαθμονομημένο ηλεκτρόδιο υάλου (81-72N, Thermo Orion, USA), σε διάλυμα MES  $0.01 \text{ M}$ , προσθέτοντας σταδιακά μικρές ποσότητες διαλύματος KOH  $0.1 \text{ M}$ . Οι καμπύλες βαθμονόμησης ως προς το KCl ελήφθησαν με προσθήκες γνωστής ποσότητας, σε ρυθμιστικό διάλυμα MES  $0.01 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 6$ ). Η χρήση ρυθμιστικού διαλύματος κατά την πραγματοποίηση αυτών των μετρήσεων έγινε προκειμένου να βελτιωθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Αυτό επιτυγχάνεται εξαιτίας της αποτροπής διακυμάνσεων του pH, που οφείλονται σε προσρόφηση όξινων ( $\text{CO}_2$ ) ή βασικών ( $\text{NH}_3$ ) αερίων από το περιβάλλον, καθώς και εξαιτίας της αύξησης της αγωγιμότητας του προς εξέταση διαλύματος. Όπως έχει προαναφερθεί και στην Ενότητα 5.2.1, το MES είναι η καλύτερη επιλογή για τέτοιες περιπτώσεις, διότι προκαλεί σχετικά μικρή

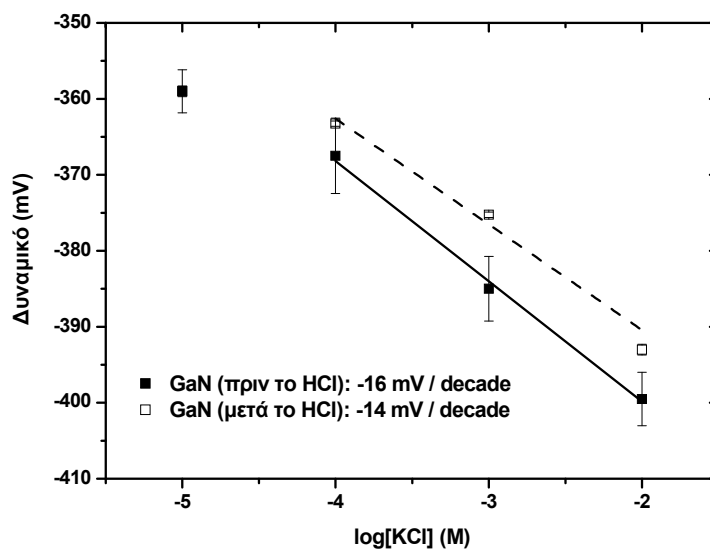
παρεμπόδιση σε αισθητήρες με ανιοντική απόκριση. Επιπλέον, το μέγιστο της ρυθμιστικής ικανότητας του MES βρίσκεται κοντά σε ουδέτερες τιμές του pH, κάτι που είναι επίσης επιθυμητό.

Ένα φαινόμενο που είναι ευρύτερα γνωστό για τις νανοδομές, είναι το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η ενεργός τους επιφάνεια, αυξάνεται και το χημικό δυναμικό επιφανείας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι επιφάνειες αυτές να είναι πολύ πιο ευάλωτες στη διάβρωση, σε σχέση με τις αντίστοιχες επίπεδες δομές. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι χρήση διαφόρων χημικών, τα οποία σε επίπεδες δομές δεν προκαλούν καμία αλλοίωση, στην περίπτωση των αντίστοιχων νανοδομών μπορεί να είναι καταστροφική. Εξαιτίας αυτού, λοιπόν, παρότι μια από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές καθαρισμού της επιφάνειας των επίπεδων κρυστάλλων GaN και InN είναι η χρήση υδροχλωρικού οξέος (HCl), η τεχνική αυτή δεν εφαρμόστηκε εξαρχής στην περίπτωση των νανοδομημένων κρυστάλλων GaN και InN. Πιο αναλυτικά, αρχικά εξετάστηκε η ποτενσιομετρική απόκριση των δύο αισθητήρων ως προς το KCl, μετά τον ήπιο καθαρισμό τους σε ένα μείγμα 1/1 (v/v) μεθανόλης/νερού, για περίπου 30 λεπτά. Στη συνέχεια, οι δύο αισθητήρες υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με θερμό (~50°C) διάλυμα HCl 3M, για περίπου 30 λεπτά, και κατόπιν επανεξετάστηκε η απόκριση τους στο KCl. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, και για τους δύο αισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2.1.

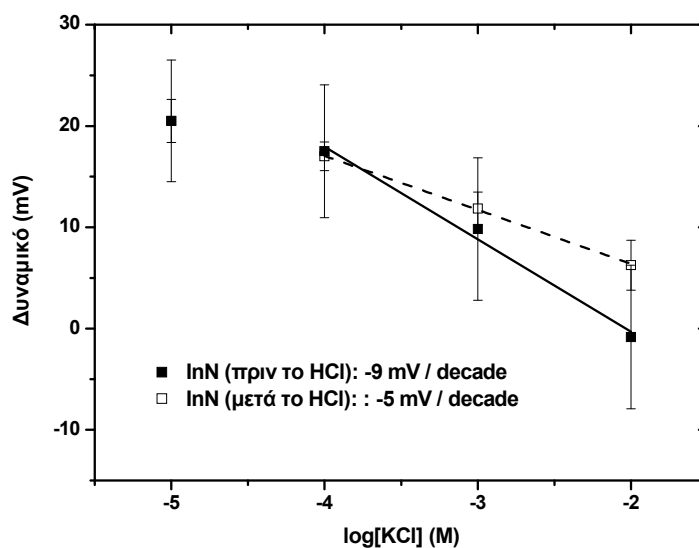
Με βάση, λοιπόν, τις καμπύλες βαθμονόμησης που αφορούν την απόκριση των αισθητήρων πριν τον καθαρισμό με HCl (Σχήμα 6.2.1 & 6.2.2), προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος προκαλεί μείωση του δυναμικού της επιφάνειας και των δύο αισθητήρων. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι και τα δύο είδη κρυσταλλικών νανοκολόνων εμφανίζουν ανιοντική απόκριση, δηλαδή αποκρίνονται στο ανιόν του χλωρίου (Cl<sup>-</sup>), όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων GaN και InN. Ωστόσο, σύγκριση της ευαισθησίας των νανοκολόνων GaN και InN με αυτή που εμφανίζουν οι αντίστοιχοι επίπεδοι κρύσταλλοι (Πίνακας 5.2) μαρτυρά ότι η ευαισθησία των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι μικρότερη, κυρίως όσον αφορά το InN. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη εγγενούς

στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια των νανοκολόνων, το οποίο δεν μπόρεσε να απομακρυνθεί εξαιτίας του ήπιου καθαρισμού που εφαρμόστηκε.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία επιφανειακού στρώματος οξειδίου στην περίπτωση των επίπεδων κρυστάλλων GaN και InN, συνήθως έχει αρνητική επίδραση στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων, οδηγώντας έτσι σε λάθος συμπεράσματα όσον αφορά την παρατηρούμενη ευαισθησία. Για το λόγο αυτό, κατά τον καθαρισμό των επίπεδων κρυστάλλων GaN και InN, χρησιμοποιείται συνήθως HCl, το οποίο απομακρύνει το επιφανειακό στρώμα οξειδίου, χωρίς να καταστρέφει την επιφάνεια του κρυστάλλου.<sup>6,16,17</sup> Ακολουθώντας, λοιπόν, το παράδειγμα αυτό, οι αισθητήρες των κρυσταλλικών νανοκολόνων υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με θερμό (~50°C) διάλυμα HCl 3M, για περίπου 30 λεπτά, και κατόπιν επανεξετάστηκε η απόκρισή τους στο KCl. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών για τους αισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.1 και 6.2.2, αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.2.1:** Καμπύλες βαθμονόμησης ως προς το KCl, του αισθητήρα κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN, πριν και μετά τον καθαρισμό με HCl.

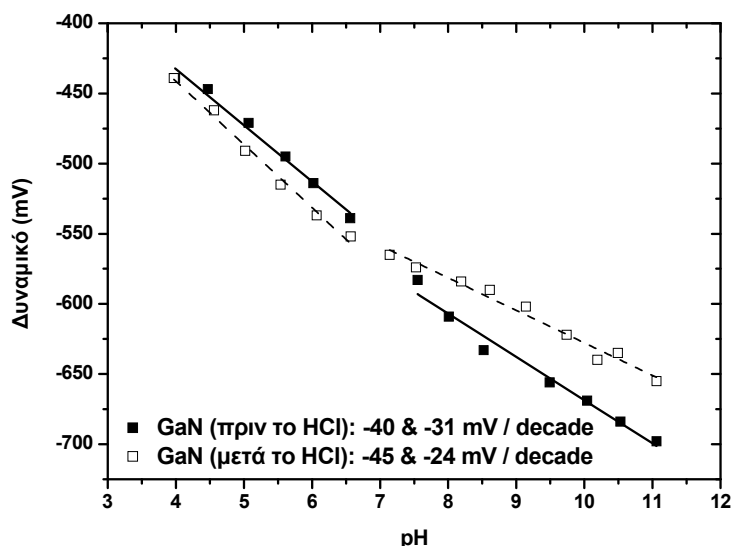


**Σχήμα 6.2.2:** Καμπύλες βαθμονόμησης ως προς το KCl, του αισθητήρα κρυσταλλικών νανοκολόνων InN, πριν και μετά τον καθαρισμό με HCl.

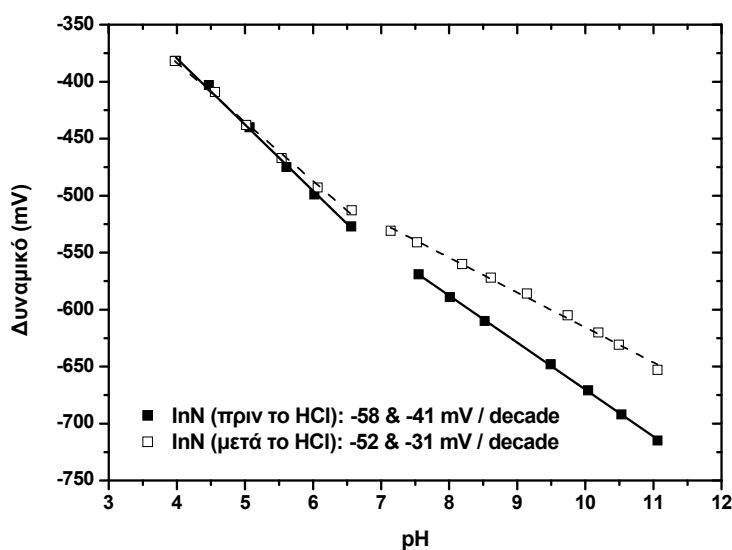
Από τις καμπύλες βαθμονόμησης που αφορούν την απόκριση των αισθητήρων στο KCl, μετά τον καθαρισμό με HCl (Σχήμα 6.2.1 & 6.2.2), προκύπτει ότι παρότι η επαναληψιμότητα των μετρήσεων βελτιώθηκε σημαντικά και για τους δύο αισθητήρες, η ευαισθησία τους δεν παρουσίασε κάποια ιδιαίτερη μεταβολή. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στον άμεσο επανασηματισμό του επιφανειακού στρώματος οξειδίου, εξαιτίας του αυξημένου χημικού δυναμικού επιφάνειας που εμφανίζουν οι νανοδομημένες επιφάνειες σε σχέση με τις αντίστοιχες επίπεδες, είτε στις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοκολόνων GaN και InN, σε σχέση με αυτές των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων.

Αντίθετα, όμως, η ευαισθησία που παρουσιάζουν οι αισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN, ως προς το pH, όπως αυτή προκύπτει από τις καμπύλες βαθμονόμησης του Σχήματος 6.2.3 και 6.2.4, αντίστοιχα, είναι ιδιαίτερα υψηλή και δε διαφέρει σημαντικά από αυτή που εμφανίζουν οι αντίστοιχοι επίπεδοι αισθητήρες (Πίνακας 5.2). Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση του GaN η ευαισθησία των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι σχεδόν ίδια με αυτή του επίπεδου κρυστάλλου, όσον αφορά την όξινη περιοχή, και ελαφρώς

μειωμένη όσον αφορά τη βασική περιοχή. Στην περίπτωση του InN, η ευαισθησία των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με αυτή του επίπεδου κρυστάλλου, όσον αφορά την όξινη περιοχή, και κατά πολύ αυξημένη, όσον αφορά τη βασική περιοχή. Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση της απόκρισης ως προς το KCl, η ευαισθησία και των δύο αισθητήρων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή μετά τον καθαρισμό με HCl. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στους ίδιους παράγοντες που αναφέρθηκαν και στην περίπτωση του KCl. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αν η παρατηρούμενη μικρή επίδραση του καθαρισμού με HCl στην ευαισθησία των αισθητήρων, οφείλεται στον άμεσο επανασηματισμό του εγγενούς οξειδίου στην επιφάνεια των νανοκολόνων, τότε το φαινόμενο αυτό είναι λογικό να μην έχει αρνητική επίδραση στην ευαισθησία των αισθητήρων, ως προς το pH. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι, η ποτενσιομετρική απόκριση των κρυστάλλων αυτών ως προς το pH μπορεί να οφείλεται τόσο στην αλληλεπίδραση των ιόντων  $\text{OH}^-$  με τα επιφανειακά άτομα Ga ή In, όσο και σε αλληλεπιδράσεις οξέος-βάσεως των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}^+$  του διαλύματος με το επιφανειακό στρώμα οξειδίου.



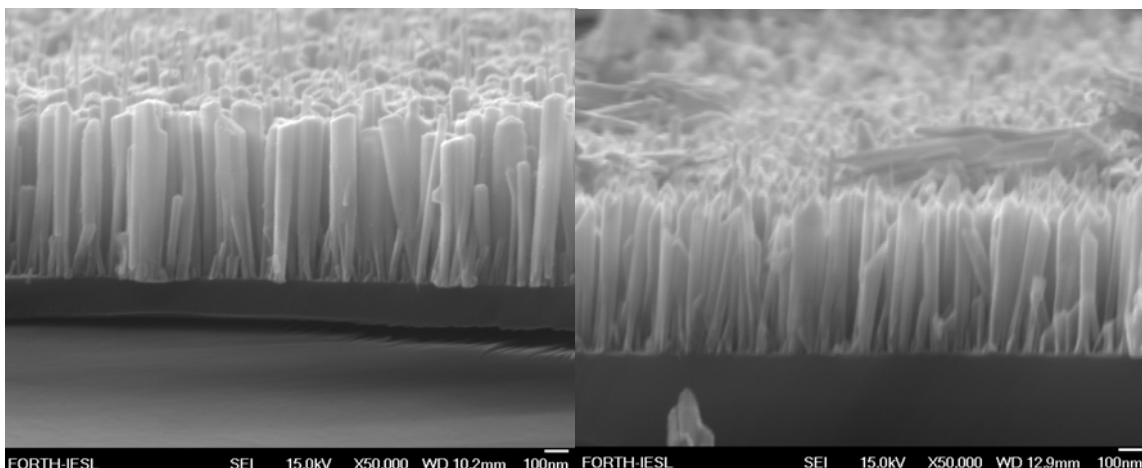
**Σχήμα 6.2.3:** Καμπύλες βαθμονόμησης ως προς το pH, του αισθητήρα κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN, πριν και μετά τον καθαρισμό με HCl.



**Σχήμα 6.2.4:** Καμπύλες βαθμονόμησης ως προς το pH, του αισθητήρα κρυσταλλικών νανοκολόνων InN, πριν και μετά τον καθαρισμό με HCl.

Πέραν, όμως, της επίδρασης που ο καθαρισμός με HCl έχει στην ευαισθησία των δύο αυτών αισθητήρων, τόσο ως προς το KCl, όσο και ως προς το pH, εξετάστηκε και η επίδραση που έχει στη δομή των κρυσταλλικών νανοκολόνων. Για το σκοπό αυτό, ελήφθησαν φωτογραφίες των δειγμάτων αυτών πριν και μετά τον καθαρισμό τους με θερμό (~50°C) διάλυμα HCl 3M, για περίπου 30 λεπτά. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 6.2.2 παρουσιάζονται οι δύο SEM φωτογραφίες του δείγματος κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN. Από τη σύγκριση των δύο αυτών εικόνων, διαπιστώνεται ότι οι νανοκολόνες έχουν υποστεί κάποια αλλοίωση του σχήματός τους, τόσο στην πλευρική, όσο και στην μετωπική τους επιφάνεια. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα και για την περίπτωση των κρυσταλλικών νανοκολόνων InN. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN, παρότι εμφανίζουν υψηλή ευαισθησία ως προς το pH, που σε κάποιες περιπτώσεις είναι πιο υψηλή και από αυτή των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες pH υπό ακραίες συνθήκες, διότι είναι πιο εύαλωτες στη διάβρωση.





**Εικόνα 6.2.2:** Φωτογραφίες SEM του ίδιου δείγματος κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN, πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τον καθαρισμό με θερμό διάλυμα HCl 3M.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN αποκρίνονται στα ανιόντα, όπως και οι αντίστοιχοι επίπεδοι κρύσταλλοι. Ωστόσο η ευαισθησία τους, τουλάχιστον όσον αφορά το ανιόν Cl<sup>-</sup>, είναι πιο χαμηλή, γεγονός που μπορεί να οφείλεται είτε στις διαφορετικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες, είτε στο στρώμα εγγενούς οξειδίου που υπάρχει στην επιφάνειά τους, και του οποίου η απομάκρυνση δεν διασφαλίζεται ούτε και με τη χρήση HCl. Αντιθέτως, όμως, αποδείχθηκε ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν υψηλή ευαισθησία ως προς το pH, παρόμοια με αυτή των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, η οποία μάλιστα δε μεταβάλλεται σημαντικά κατά τον καθαρισμό με HCl. Ωστόσο, το γεγονός ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες είναι πιο επιρρεπείς στη διάβρωση σε σχέση με τους συμπαγείς κρυστάλλους, περιορίζει τη χρήση τους ως αισθητήρες pH μόνο σε σχετικά ήπιες συνθήκες.

### 6.3 Ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων βασιζόμενων σε κρυσταλλικές νανοκολόνες III-νιτριδίων

#### **Ακίνητοποίηση ενζύμων πάνω σε κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN: Η περίπτωση του ενζύμου ουρεάση<sup>18</sup>**

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην εισαγωγή, οι νανοδομές χαρακτηρίζονται από μία πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα, το ότι ο λόγος της επιφάνειας ως προς τον όγκο τους είναι εξαιρετικά μεγάλος. Το γεγονός αυτό τις καθιστά εξαιρετικούς υποψήφιους για την ανάπτυξη νέων βιοαισθητήρων με ιδιαίτερα υψηλή ευαισθησία. Πιο συγκεκριμένα, η μεγάλη δραστική επιφάνεια των νανοδομών αναμένεται να προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου και επομένως να δρα ως καλύτερο υπόστρωμα ακίνητοποίησης βιομορίων, σε σχέση με τις αντίστοιχες επίπεδες δομές των ίδιων υλικών. Το φαινόμενο αυτό αναφέρθηκε πρόσφατα σε δύο επιστημονικές δημοσιεύσεις, όπου πραγματοποιώντας ακίνητοποίηση κάποιων ενζύμων πάνω σε νανοράβδους (nanorods) ZnO που είχαν αναπτυχθεί πάνω στην περιοχή της πύλης ενός AlGaIn/GaN HEMT, γινόταν εφικτή η ανίχνευση ενός αναλύτη βιολογικού ενδιαφέροντος.<sup>19,20</sup> Ωστόσο και στα δύο αυτά παραδείγματα οι νανοράβδοι ZnO χρησιμοποιούνταν απλά ως υπόστρωμα για την ακίνητοποίηση των ενζύμων, και όχι ως μεταλλάκτες σήματος, το ρόλο αυτό και στις δύο περιπτώσεις τον είχε το τρανζίστορ AlGaIn/GaN.

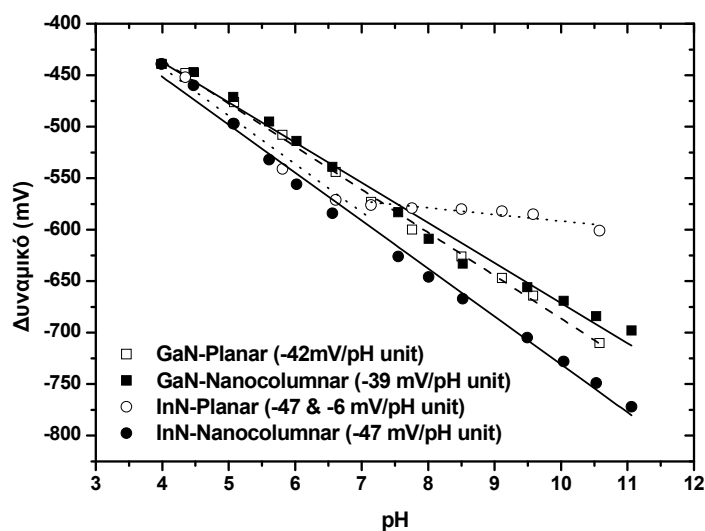
Στην παρούσα εργασία, η ιδέα της χρήσης νανοδομημένων ημιαγωγών για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων διερευνάται περαιτέρω. Πιο αναλυτικά, στη συγκεκριμένη περίπτωση αναπτύσσονται ποτενσιομετρικοί βιοαισθητήρες ουρίας χρησιμοποιώντας κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN, όχι μόνο ως υποστρώματα για την ακίνητοποίηση του ενζύμου, αλλά και ως μεταλλάκτες σήματος. Προκειμένου, όμως, να καταστεί σαφές το κατά πόσο οι νανοδομημένες επιφάνειες υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, παράλληλα με τους βιοαισθητήρες που βασίζονται σε

κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN, αναπτύχθηκαν και δύο ακόμα βιοαισθητήρες που βασίζονται σε αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους, για λόγους σύγκρισης. Έτσι, τα δείγματα κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την κατασκευή των ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας, είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρονται στην Ενότητα 6.2 και παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.2.1. Τα αντίστοιχα δείγματα επίπεδων κρυστάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, για λόγους σύγκρισης, είναι κρύσταλλοι +c-plane GaN και +c-plane InN, σαν αυτούς που αναφέρονται στην Ενότητα 5.2.

Η κατασκευή των αισθητήρων, τόσο αυτών που βασίζονται στις κρυσταλλικές νανοκολόνες, όσο και αυτών που βασίζονται στις επίπεδες κρυσταλλικές δομές, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται στο Παράρτημα. Το ένζυμο που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των βιοαισθητήρων είναι η ουρεάση από *Jack Beans* (95.9 μονάδες ενζύμου / mg λυοφιλοποιημένης σκόνης), από την εταιρεία Fluka Co. Όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν υψηλής καθαρότητας. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό (18 MΩ / cm). Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα ηλεκτρόμετρο υψηλής εσωτερικής εμπέδησης, έναντι ενός αναφορικού ηλεκτροδίου Ag / AgCl (90-02, Thermo Orion, USA). Οι μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα βαθμονομημένο ηλεκτρόδιο υάλου (81-72N, Thermo Orion, USA), σε διάλυμα MES 0.01 M, προσθέτοντας σταδιακά μικρές ποσότητες διαλύματος KOH 0.1 M. Οι καμπύλες βαθμονόμησης ως προς την ουρία ελήφθησαν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6). Η προσρόφηση του ενζύμου ουρεάση πραγματοποιήθηκε καλύπτοντας την επιφάνεια των αισθητήρων με ενζυμικό διάλυμα, συγκέντρωσης ~ 13 units / μl, ενώ ακολούθησε σταδιακή εξάτμιση του διαλύματος στους +4 °C, κατά τη διάρκεια της νύχτας. Έτσι, την επόμενη μέρα οι αισθητήρες ξεπλένονταν αρκετές φορές με ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01 M (pH = 6), προκειμένου να απομακρυνθεί από την επιφάνειά τους όλη η ποσότητα του μη προσροφημένου ενζύμου, και κατόπιν καταγράφονταν η

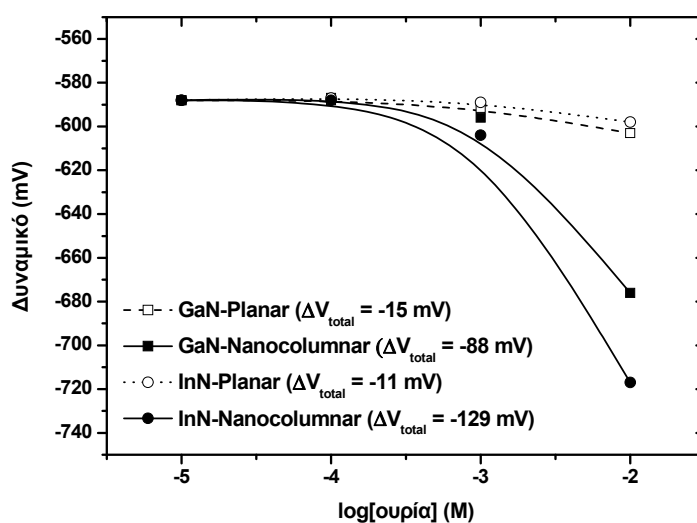
απόκρισή τους ως προς την ουρία. Κατά την πραγματοποίηση της μελέτης σταθερότητας αποθήκευσης (storage stability study), οι βιοαισθητήρες φυλάσσονταν σε θερμοκρασία +4 °C μετά από κάθε μέτρηση.

Όπως προαναφέρθηκε αναλυτικά, για την κατασκευή των ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο ένζυμο ουρεάση, το οποίο ακινητοποιήθηκε πάνω στην επιφάνεια των αισθητήρων μέσω φυσικής προσρόφησης. Ο προσδιορισμός του αναλύτη ουρία βασίζεται στην καταγραφή της μεταβολής του pH του διαλύματος, που βρίσκεται στο εγγύς περιβάλλον του ενζύμου, ως αποτέλεσμα της ενζυμικής δράσης. Η καταγραφή αυτή είναι εφικτή εξαιτίας της ποτενσιομετρικής απόκρισης που εμφανίζουν ως προς το pH, όχι μόνο οι επίπεδοι κρύσταλλοι GaN και InN (Σχήμα 5.2.4), αλλά και οι αντίστοιχες κρυσταλλικές νανοκολόνες, όπως φαίνεται άλλωστε από τα γραφήματα του Σχήματος 6.2.3 και 6.2.4. Καθαρά, λοιπόν, για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα 6.3.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι καμπύλες βαθμονόμησης, ως προς το pH, και των τεσσάρων αισθητήρων που βασίζονται στα προαναφερθέντα δείγματα.



**Σχήμα 6.3.1:** Καμπύλες βαθμονόμησης, ως προς το pH, των αισθητήρων που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες και επίπεδους κρυστάλλους GaN και InN.

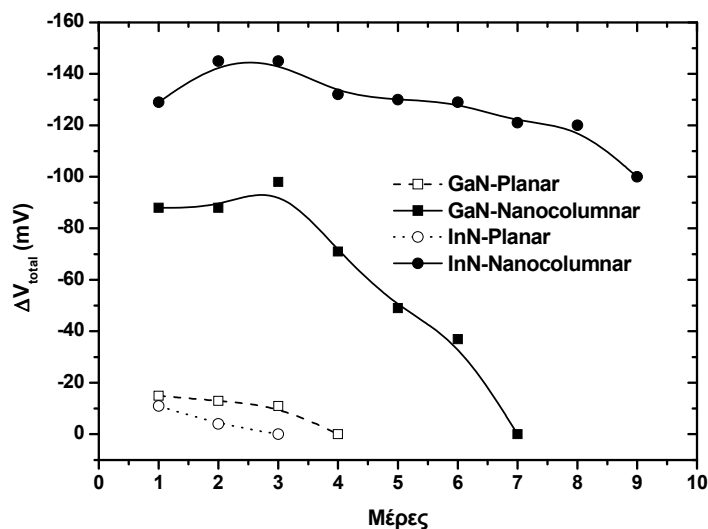
Σύμφωνα, λοιπόν, με τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.3.1 και τα δύο είδη κρυσταλλικών νανοκολόνων, GaN και InN, εμφανίζουν υψηλή ευαισθησία ως προς το pH, και μάλιστα παρόμοια με αυτή των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων. Το γεγονός αυτό επέτρεψε την περαιτέρω ανάπτυξη των βιοαισθητήρων ουρίας, σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω. Στο Σχήμα 6.3.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης, ως προς την ουρία, και των τεσσάρων αυτών βιοαισθητήρων, την πρώτη μέρα κατασκευής τους.



**Σχήμα 6.3.2:** Καμπύλες βαθμονόμησης ως προς την ουρία, των βιοαισθητήρων που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες και επίπεδους κρυστάλλους GaN και InN, την πρώτη μέρα κατασκευής τους.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.3.2, οι δύο βιοαισθητήρες που βασίζονται στις κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία στην ουρία απ' ό,τι οι αντίστοιχοι που βασίζονται στους επίπεδους κρυστάλλους. Δεδομένου, λοιπόν, ότι η ευαισθησία ως προς το pH ήταν παραπλήσια για το σύνολο των αισθητήρων (Σχήμα 6.3.1), το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι η παρατηρούμενη διαφορά (Σχήμα 6.3.2) οφείλεται εξολοκλήρου στο γεγονός ότι οι νανοκολόνες, εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας που διαθέτουν, συγκρατούν πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου.

Στη συνέχεια, το σύνολο των βιοαισθητήρων που κατασκευάστηκαν εξετάστηκε ως προς τη σταθερότητά τους στο χρόνο, πραγματοποιώντας μια μελέτη σταθερότητας αποθήκευσης (storage stability study). Για το σκοπό αυτό, η απόκριση των βιοαισθητήρων ως προς την ουρία εξετάζονταν κάθε μέρα, ενώ οι βιοαισθητήρες μετά το τέλος κάθε μέτρησης φυλάσσονταν στους +4 °C. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.3.



**Σχήμα 6.3.3:** Μελέτη σταθερότητας ως προς το χρόνο των ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες και επίπεδους κρυστάλλους GaN και InN.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.3.3 προκύπτει ότι οι βιοαισθητήρες που βασίζονται στην ακινητοποίηση του ενζύμου ουρεάση σε κρυσταλλικές νανοκολόνες επιδεικνύουν πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς το χρόνο, σε σχέση με αυτούς που στηρίζονται στους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με κάποιες μελέτες, τόσο θεωρητικές,<sup>15</sup> όσο και πειραματικές,<sup>21</sup> σύμφωνα με τις οποίες ένα ένζυμο σταθεροποιείται όταν εισέρχεται σε κοιλότητες που είναι από 2 έως 6 φορές μεγαλύτερες από το μέγεθός του. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN και InN που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, ο κενός χώρος μεταξύ των νανοκολόνων που μπορεί να θεωρηθεί και ως

νανοκοιλότητα (nanocavity), και στα δύο δείγματα, είναι περίπου 80 nm. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι η μέση διάμετρος του ενζύμου ουρεάση που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα είναι 13 nm, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αυξημένη σταθερότητα που εμφανίζουν και οι δύο βιοαισθητήρες με τις κρυσταλλικές νανοκολόνες, οφείλεται στην αναλογία που υπάρχει μεταξύ του μεγέθους του ενζύμου και των νανοκοιλοτήτων, που σχηματίζονται από τα διάκενα των νανοκολόνων, επιβεβαιώνοντας τη θεωρία. Με άλλα λόγια, η παρατηρούμενη αυξημένη σταθερότητα των αισθητήρων που βασίζονται στις κρυσταλλικές νανοκολόνες υποδηλώνει ότι στην περίπτωση τους το προσροφημένο ένζυμο εισέρχεται στα διάκενα των νανοκολόνων, με αποτέλεσμα να προστατεύεται από την απενεργοποίηση και επομένως να σταθεροποιείται.

Εάν τώρα συγκριθούν τα δύο είδη κρυσταλλικών νανοκολόνων μεταξύ τους, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι νανοκολόνες InN υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων GaN, διότι εμφανίζουν υψηλότερη ευαισθησία και ως προς το pH (Σχήμα 6.3.1) και ως προς την ουρία (Σχήμα 6.3.2), ενώ επίσης οδηγούν στο βιοαισθητήρα με το μεγαλύτερο χρόνο ζωής (Σχήμα 6.3.3). Η παρατηρούμενη, όμως, διαφορά μεταξύ των νανοκολόνων GaN και InN δεν μπορεί να οφείλεται στις διαστάσεις τους, μιας και αυτές είναι σχεδόν ταυτόσημες (Εικόνα 6.2.1), μπορεί μόνο να αποδοθεί σε διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο υλικών, όπως η ικανότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, η υδροφοβικότητα κ.α.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, μπορεί να αναφερθεί ότι με τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παρουσιάστηκε για πρώτη φορά η κατασκευή ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων ουρίας, βασιζόμενων σε κρυσταλλικές νανοκολόνες GaN και InN. Οι βιοαισθητήρες αυτοί επέδειξαν αυξημένη ευαισθησία και χρόνο ζωής, σε σχέση με τους βιοαισθητήρες που βασίζονταν σε αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι οι νανοκολόνες InN είναι το καλύτερο από τα υπό εξέταση υλικά, και ως μεταλλάκτης σήματος, αλλά και ως υπόστρωμα ακινητοποίησης και σταθεροποίησης ενζύμων, για την ανάπτυξη ποτενσιομετρικών βιοαισθητήρων.

## Βιβλιογραφία

- <sup>1</sup> N. A. Chaniotakis, et al., *Anal. Chem.* 76, 5552, (2004).
- <sup>2</sup> N. A. Chaniotakis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164103, (2005).
- <sup>3</sup> S. S. Kocha, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 142, L238, (1995).
- <sup>4</sup> G. Steinhoff, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 83, 177, (2003).
- <sup>5</sup> Y. Alifragis, et al., *Electroanalysis*, 17, 527, (2005).
- <sup>6</sup> N. Sofikiti, et al., *J. Mater. Sci. Eng.*, 3, 28, (2009).
- <sup>7</sup> L. Cerutti, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 88, 213114, (2006).
- <sup>8</sup> M. A. Sánchez-García, et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243, 1490, (2006).
- <sup>9</sup> E. Calleja, et al., *Phys. Rev. B*, 62, 16826, (2000).
- <sup>10</sup> J. Sánchez-Páramo, et al., *Physica E (Amsterdam)*, 13, 1070, (2002).
- <sup>11</sup> R. Calarco, et al., *Nano Lett.*, 5, 981, (2005).
- <sup>12</sup> C. -Y. Chang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 093112, (2005).
- <sup>13</sup> E. Calleja, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 90, 262110, (2007).
- <sup>14</sup> S. Lazić, et al., *Phys. Rev. B*, 76, 205319, (2007).
- <sup>15</sup> H. -X. Zhou & K. A. Dill, *Biochemistry*, 40, 11289 (2001).
- <sup>16</sup> Y. Lu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 202109, (2007).
- <sup>17</sup> E. Estephan, et al., *J. Phys. Chem. B*, 112, 8799, (2008).
- <sup>18</sup> **N. Sofikiti, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 95, 113701, (2009).**
- <sup>19</sup> B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 252103, (2007).
- <sup>20</sup> B. H. Chu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 93, 042114, (2008).
- <sup>21</sup> V. Vamvakaki & N. A. Chaniotakis, *Biosens. Bioelectron.*, 22, 2650, (2007).



## 7. ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΟΙ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟΥΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

### 7.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.2, η αρχή λειτουργίας των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων βασίζεται στην πραγματοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, αποτέλεσμα της οποίας είναι η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του συστήματος. Το ρεύμα αυτό επειδή αποτελεί το σήμα βάσει του οποίου γίνεται η ποσοτική ανάλυση της αντίδρασης ενισχύεται και καταγράφεται. Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από το σύστημα εξαρτάται τόσο από την εφαρμοζόμενη σε αυτό τάση, όσο και από την αγωγιμότητα των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένα το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode) και το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode). Επειδή, όμως, συνήθως τα βοηθητικά ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από μέταλλα υψηλής αγωγιμότητας, όπως για παράδειγμα πλατίνα (Pt), οι δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από το σύστημα είναι το υλικό κατασκευής του ηλεκτροδίου εργασίας και το εφαρμοζόμενο σε αυτό δυναμικό. Φυσικά, οι δύο αυτοί παράγοντες δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους, εφόσον το υλικό κατασκευής του ηλεκτροδίου εργασίας επηρεάζει το μέγεθος του αναγκαίου εφαρμοζόμενου δυναμικού. Επειδή, όμως, όσον αφορά τους αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες το ηλεκτρόδιο εργασίας εκτός από ανόργανα συστατικά περιέχει και ένα βιολογικό μόριο που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι κάποιο ένζυμο (Ενότητα 3), το εφαρμοζόμενο δυναμικό, καθώς και η ένταση του διερχόμενου ρεύματος, δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα υψηλά. Η εφαρμογή υψηλού δυναμικού και η διέλευση ρεύματος μεγάλης έντασης συνήθως προκαλεί απενεργοποίηση του

βιολογικού μορίου, και επομένως μείωση του χρόνου ζωής του βιοαισθητήρα. Για το λόγο αυτό, κατά την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων είναι βασική η επίτευξη διέλευσης, από το σύστημα, ηλεκτρικού ρεύματος με το μικρότερο δυνατό εφαρμοζόμενο δυναμικό. Όπως είναι λογικό, για την επίτευξη τέτοιων συνθηκών είναι απαραίτητη η χρήση υλικών για την κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας που να εμφανίζουν καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά, δηλαδή καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλό ρεύμα υποστρώματος, σχετικά μεγάλο εύρος δυναμικών λειτουργίας και καλή ηλεκτρική επικοινωνία με το ένζυμο (Ενότητα 3.4).

Από την άλλη πλευρά, όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 4, οι ημιαγωγοί της ομάδας των ΙΙΙ-νιτριδίων χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί μεγάλου ενεργειακού χάσματος (wide bandgap semiconductors), με εξαίρεση το InN. Όπως είναι αναμενόμενο, το γεγονός αυτό εκτός από τις οπτικές ιδιότητες του InN επηρεάζει σημαντικά και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Έτσι, το InN εξαιτίας του μικρού ενεργειακού χάσματος που παρουσιάζει έχει την τάση να σχηματίζει ένα επιφανειακό στρώμα φορέων, και συγκεκριμένα ηλεκτρονίων, εμφανίζοντας έτσι μια εγγενή επιφανειακή αγωγιμότητα αρνητικού τύπου (n-type).<sup>1</sup> Αυτό έχει ως αποτέλεσμα βασικά μεγέθη που σχετίζονται με τις ηλεκτρικές ιδιότητες αυτού του υλικού, όπως η ειδική αντίσταση, η συγκέντρωση φορέων και η κινητικότητα των φορέων, να είναι αρκετά διαφορετικά σε σχέση με αυτά των ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού χάσματος της ίδιας ομάδας. Για παράδειγμα, λεπτά υμένα (~1 μm) μη ντοπαρισμένου κρυστάλλου +c-plane GaN εμφανίζουν συνήθως ειδική αντίσταση ~1 ohm·cm, συγκέντρωση φορέων της τάξης των  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, και κινητικότητα φορέων που κυμαίνεται μεταξύ 500 - 900 cm<sup>2</sup>/V·s. Αντίθετα, όμως, αντίστοιχα λεπτά υμένα μη ντοπαρισμένου κρυστάλλου +c-plane InN, εμφανίζουν ειδική αντίσταση που κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  ohm·cm, συγκέντρωση φορέων  $10^{18}$  -  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, και κινητικότητα φορέων μεγαλύτερη από 1000 cm<sup>2</sup>/V·s.

Φαίνεται, λοιπόν, ότι για εφαρμογές που απαιτούν τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του υλικού, όπως για παράδειγμα η ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, ο κρυστάλλος InN είναι η καλύτερη επιλογή

από τα μέλη της ομάδας των III-νιτριδίων. Επίσης, για τέτοιου είδους εφαρμογές εμφανίζουν ενδιαφέρον και κάποια από τα κράματα της ομάδας των III-νιτριδίων, στα οποία υπερισχύει το In και έτσι το ενεργειακό τους χάσμα δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό. Εκτός, όμως, από τις επίπεδες μορφές των προαναφερθέντων κρυστάλλων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων παρουσιάζουν και οι νανοδομημένοι κρύσταλλοι III-νιτριδίων, όπως για παράδειγμα οι κρυσταλλικές νανοκολόνες. Ο κύριος λόγος για αυτό, δεν είναι μόνο η πολύ μεγάλη ενεργή τους επιφάνεια, αλλά και το γεγονός ότι, όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 4.4, οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται ανάλογα με τις διαστάσεις τους.<sup>2,3</sup>

Έτσι, ως στόχος τέθηκε η διερεύνηση της χρήσης επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων III-νιτριδίων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων. Η μελέτη αυτή περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

## 7.2 Διερεύνηση της χρήσης επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων III-νιτριδίων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης

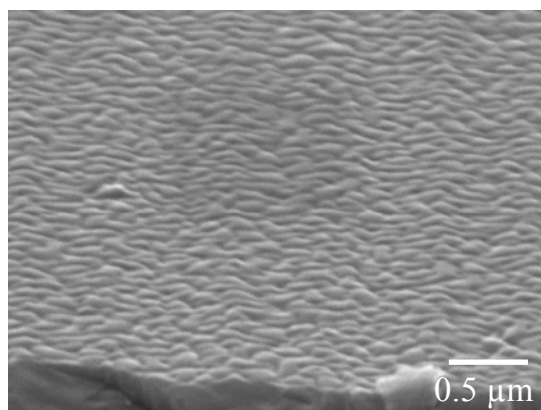
Στην παρούσα μελέτη που αφορά την εξέταση επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων III-νιτριδίων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, εκτός από κρυστάλλους InN και κράματα της μορφής  $Ga_xIn_{1-x}N$ , συμπεριλήφθηκαν και κάποιοι κρύσταλλοι GaN για λόγους σύγκρισης. Πιο αναλυτικά, στη συγκεκριμένη μελέτη συμπεριλήφθηκε ένα δείγμα +c-plane InN, το οποίο αποτελείται από ένα μη ντοπαρισμένο υμένιο 1.4  $\mu m$  InN (0001), που αναπτύχθηκε με τη μέθοδο της επίταξης με μοριακές δέσμες (RFMBE) πάνω σε ένα υπόστρωμα MOVPE  $\sim 2.0 \mu m$  GaN /  $Al_2O_3$  (0001), υψηλής αντίστασης. Η επιφανειακή τραχύτητα του κρυστάλλου αυτού προσδιορίστηκε στα  $\sim 10$  nm, ενώ μετρήσεις Hall-effect αποκάλυψαν μια πολύ υψηλή συγκέντρωση φορέων, της τάξης των  $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , με κινητικότητα της τάξης των  $1235 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Επιπλέον, στη μελέτη αυτή συμπεριλήφθηκε και ένα δείγμα κρυσταλλικών νανοκολόνων InN. Οι νανοκολόνες αυτές αναπτύχθηκαν με την τεχνική PAMBE (Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy), απευθείας πάνω σε γυμνό υπόστρωμα πυριτίου Si (111) n-type. Η κρυσταλλική τους ποιότητα είναι εξαιρετική (FWHM = 682 arc·sec), όπως προκύπτει από μετρήσεις XRD. Το μήκος τους είναι, κατά μέσο όρο, 700 nm, ενώ η μέση διάμετρός τους 85 nm. Φωτογραφία μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) των νανοκολόνων InN παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.2.1. Επειδή, όμως, οι νανοκολόνες αυτές έχουν αναπτυχθεί πάνω σε n-type Si, και οι ίδιες δεν σχηματίζουν ένα συμπαγές υλικό, ηλεκτρικές μετρήσεις τύπου Hall (Hall-effect measurements) δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθούν, εφόσον δε θα ήταν αξιόπιστες εξαιτίας της παράλληλης αγωγιμότητας μέσω του Si. Αντί αυτού, η αγωγιμότητα μίας τέτοιας μεμονωμένης νανοκολόνας InN, προσδιορίστηκε μέσω μετρήσεων AFM, με χρήση αγωγίμης ακίδας. Από τις μετρήσεις αυτές προέκυψε ότι η αγωγιμότητα των νανοκολόνων αυτών κυμαίνεται από 2.5 έως 5  $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ή αλλιώς η

ειδική τους αντίσταση κυμαίνεται από 0.4 έως 0.2  $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ . Επίσης, με χρήση φασματοσκοπίας Raman, προσδιορίστηκε ότι η συγκέντρωση φορέων στις νανοκολόνες αυτές είναι της τάξεως  $2.8 - 5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Επιπλέον, εξετάστηκαν και δύο δείγματα GaN, ανάλογα με αυτά των δειγμάτων InN. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε ένα δείγμα +c-plane GaN που αποτελείται από 0.7  $\mu\text{m}$  μη ντοπαρισμένου GaN / 0.7  $\mu\text{m}$  n-type GaN ντοπαρισμένου με πυρίτιο (Si) στα  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  /  $\text{Al}_2\text{CO}_3$  (0001). Η ειδική αντίσταση του δείγματος αυτού είναι  $\sim 1 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ , η συγκέντρωση φορέων του  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , δηλαδή περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη του δείγματος +c-plane InN, και η κινητικότητα των φορέων του  $\sim 500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ , ενώ η αντίστοιχη του +c-plane InN είναι  $1235 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ . Επίσης, εξετάστηκε και ένα δείγμα κρυσταλλικών νανοκολόνων GaN, οι οποίες, όπως και οι αντίστοιχες νανοκολόνες InN, έχουν αναπτυχθεί απευθείας πάνω σε αγώγιμο πυρίτιο Si (111) n-type. Οι διαστάσεις των νανοκολόνων GaN είναι παρόμοιες με αυτές των νανοκολόνων InN, και η αγωγιμότητά τους βρέθηκε να κυμαίνεται από 0.07 έως 0.09  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , δηλαδή σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή των νανοκολόνων InN.

Τα τριμερή κράματα της μορφής  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ , που συμπεριλήφθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη, είναι συνολικά δύο, ένα που αφορά επίπεδο κρύσταλλο και ένα που αφορά κρυσταλλικές νανοκολόνες. Πιο αναλυτικά, ο επίπεδος κρύσταλλος είναι της μορφής +c-plane InGaN, με 14 % περιεκτικότητα σε Ga. Το δείγμα αυτό έχει αναπτυχθεί με την τεχνική PAMBE, και αποτελείται από 500 nm InGaN / 50 nm AlN / Si (111) n-type. Χαρακτηριστική φωτογραφία SEM του δείγματος αυτού παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.2.1. Το μοναδικό δείγμα κρυσταλλικών νανοκολόνων τριμερούς κράματος είναι της μορφής InGaN, με 3 % περιεκτικότητα σε Ga. Οι νανοκολόνες αυτές έχουν αναπτυχθεί απευθείας πάνω σε γυμνό υπόστρωμα Si (111) n-type, με την τεχνική PAMBE. Κατά μέσο όρο, το μήκος τους είναι 1500 nm, και η διάμετρός τους 80 nm. Το γεγονός ότι και τα δύο δείγματα κραμάτων έχουν αναπτυχθεί πάνω σε αγώγιμο πυρίτιο Si (111) n-type, καθιστά τις μετρήσεις Hall-effect μη αξιόπιστες, με αποτέλεσμα τέτοιου είδους μετρήσεις να μην πραγματοποιηθούν και επομένως

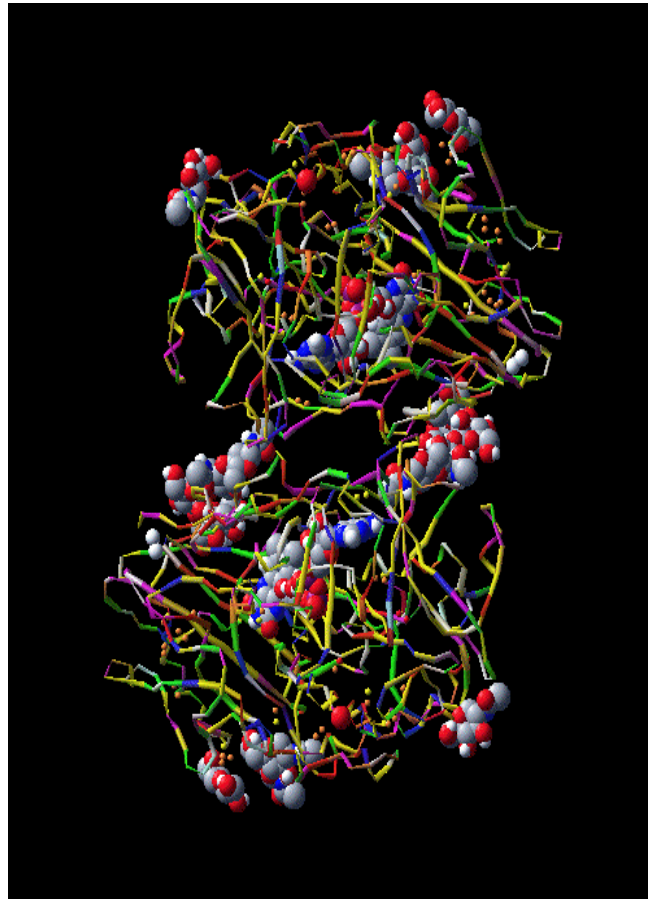
να μην προσδιοριστούν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Επειδή, όμως, και στα δύο αυτά δείγματα η περιεκτικότητα σε Ga είναι σχετικά χαμηλή, αναμένεται η τιμή του ενεργειακού τους χάσματος να είναι παραπλήσια αυτής του InN, και επομένως οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες να προσεγγίζουν εκείνες των αντίστοιχων επίπεδων και νανοδομημένων κρυστάλλων InN.



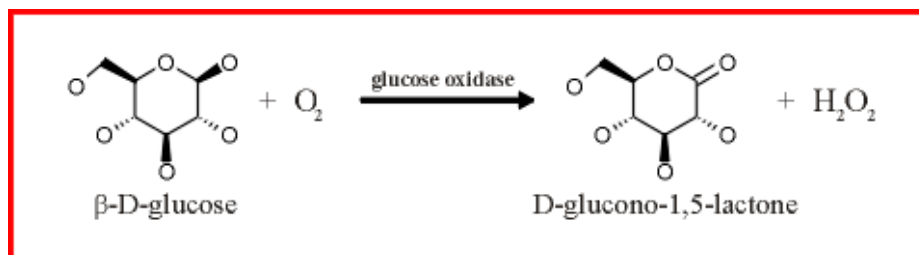
**Εικόνα 7.2.1:** Φωτογραφία SEM του επίπεδου κρυστάλλου InGaN.

Προκειμένου, λοιπόν, να αξιολογηθεί η καταλληλότητα όλων των προαναφερθέντων δειγμάτων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, επιλέχθηκε να εξεταστούν στο πρότυπο σύστημα του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης.

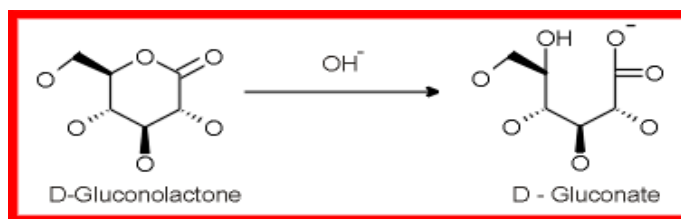
Πιο αναλυτικά, η οξειδάση της γλυκόζης (Glucose oxidase, GOx) είναι μια διμερής πρωτεΐνη (Εικόνα 7.2.2) με μοριακό βάρος 160 kDa, η οποία περιέχει ένα ισχυρά προσδεδεμένο ( $K_a = 1 \times 10^{-10}$ ) μόριο φλάβινο αδένινο διουκλεοτιδίου (FAD) ανά μονάδα μονομερούς, ως συμπαράγοντα (δηλαδή δύο μονάδες FAD ανά μονάδα ενζύμου). Το ένζυμο αυτό καταλύει την οξείδωση της β-D-γλυκόζης σε D-γλυκονο-1,5-λακτόνη και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων. Το αρχικό προϊόν της οξείδωσης της γλυκόζης, η D-γλυκονο-1,5-λακτόνη (Εξίσωση 7.2.1), αποτελεί ασθενή αναστολέα της οξειδάσης της γλυκόζης (GOx) που υδρολύεται αυθόρμητα σε γλυκονικό οξύ (Εξίσωση 7.2.2).



**Εικόνα 7.2.2:** Δομή του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης (GOx).

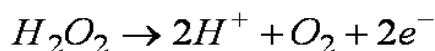


**Εξίσωση 7.2.1:** Οξείδωση της β-D-γλυκόζης σε D-γλόκονο-1,5-λακτόνη και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων.



**Εξίσωση 7.2.2:** Υδρόλυση της D-γλύκονο-1,5-λακτόνης σε γλυκονικό οξύ.

Η ενζυμική αυτή αντίδραση είναι δυνατόν να παρακολουθείται έμμεσα, δηλαδή αμπερομετρικά, μέσω της οξείδωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) στο ηλεκτρόδιο εργασίας (Εξίσωση 7.2.3). Για το σκοπό αυτό, το ένζυμο ακινητοποιείται πάνω σε μία αγώγιμη επιφάνεια και καταγράφεται το ρεύμα σε συνάρτηση με το χρόνο, εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό ως προς ένα αναφορικό ηλεκτρόδιο.



**Εξίσωση 7.2.3:** Οξείδωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Βάσει, λοιπόν, της παραπάνω ενζυμικής αντίδρασης προκύπτει ότι το πρώτο βήμα στην αξιολόγηση ενός υλικού για την εφαρμογή του σε αμπερομετρικό βιοαισθητήρα γλυκόζης είναι η εξέταση της αμπερομετρικής του απόκρισης στο  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν αισθητήρες από τα παραπάνω δείγματα, σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται στο Παράρτημα, και εξετάστηκε η αμπερομετρική τους απόκριση στο υπεροξείδιο του υδρογόνου. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με έναν ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie, Netherlands), χρησιμοποιώντας ως αναφορικό ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  (90-02, Thermo Orion, USA), και ως βοηθητικό ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt). Επίσης, όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M (pH = 6.0), με εφαρμοζόμενο δυναμικό (Working Potential) 0.8 V.



Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, για το σύνολο των έξι προαναφερθέντων δειγμάτων, μαζί με όσες πληροφορίες υπάρχουν για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του κάθε υλικού, αναφέρονται συνοπτικά στον Πίνακα 7.2. Στην τελευταία στήλη του πίνακα αναφέρεται η ευαισθησία του εκάστοτε αισθητήρα, ως προς το  $H_2O_2$ , όπως καταγράφηκε σε δυναμικό εργασίας +0.8 V, και υπολογίστηκε για εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 5 mM.

**Πίνακας 7.2:** Ηλεκτρικές ιδιότητες και ευαισθησία ως προς το  $H_2O_2$ , των κρυστάλλων III-νιτρίδιων.

Υλικό	Ειδική αντίσταση (ohm·cm)	Συγκέντρωση φορέων ( $cm^{-3}$ )	Κινητικότητα φορέων ( $cm^2 / V \cdot sec$ )	*Ευαισθησία ως προς το $H_2O_2$ (nA / mM·mm <sup>2</sup> )
+c-plane InN	$10^{-4} - 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{18}$	1235	1.9
+c-plane GaN	1	$3 \times 10^{16}$	500	-
+c-plane InGaN	-	-	-	1.2
Νανοκολόνες InN	0.2 – 0.4	$2.8 - 5.7 \times 10^{18}$	-	69.2
Νανοκολόνες GaN	11.1 – 14.3	-	-	-
Νανοκολόνες InGaN	-	-	-	181.4

\*Η ευαισθησία έχει υπολογιστεί για εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 5 mM  $H_2O_2$ , με δυναμικό εργασίας +0.8 V, και αναφέρεται ανά τετραγωνικό χιλιοστό της επιφάνειας του αισθητήρα.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2, η πρώτη διαπίστωση είναι ότι και τα δύο δείγματα GaN (+c-plane και νανοκολόνες) που εξετάστηκαν, δεν εμφάνισαν απόκριση στο  $H_2O_2$ . Συγκρίνοντας, τις ηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων GaN με αυτές των αντίστοιχων δειγμάτων InN που εμφάνισαν απόκριση στο  $H_2O_2$ , διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση φορέων του GaN είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του InN, ενώ επίσης η ειδική αντίσταση των δειγμάτων

GaN είναι κατά πολύ μεγαλύτερη, σε σχέση με αυτή των αντίστοιχων δειγμάτων InN. Και οι δύο αυτοί παράγοντες δικαιολογούν το πειραματικό αποτέλεσμα και εξηγούν γιατί οι αισθητήρες GaN δεν εμφάνισαν απόκριση στο  $H_2O_2$ , σε αντίθεση με τους αντίστοιχους αισθητήρες InN.

Τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα που αφορούν κρυστάλλους InN και κράματα της μορφής InGaN, εμφάνισαν αμπερομετρική απόκριση στο  $H_2O_2$ , και μάλιστα με παρόμοιο μικρό χρόνο απόκρισης ( $< 10$  sec). Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τους δύο επίπεδους κρυστάλλους +c-plane InN και InGaN, αυτός που εμφάνισε τη μικρότερη ευαισθησία είναι ο κρύσταλλος κράματος InGaN. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες του κράματος, παρότι δεν έχουν προσδιοριστεί ακριβώς, αναμένεται να είναι λιγότερο ευνοϊκές για αμπερομετρικές μετρήσεις εξαιτίας της περιεκτικότητάς του 14 % σε Ga. Πιο αναλυτικά, ως γνωστό, η παρουσία Ga στον κρύσταλλο του κράματος επιφέρει αύξηση του ενεργειακού χάσματος του υλικού, σε σχέση με αυτό του αμιγούς κρυστάλλου InN. Επειδή, όμως, στην περίπτωση του κρυστάλλου InN η μεγάλη επιφανειακή συγκέντρωση φορέων σχετίζεται με το μικρό ενεργειακό του χάσμα, αναμένεται η αύξηση του ενεργειακού χάσματος στην περίπτωση του κράματος να επιφέρει μείωση της επιφανειακής συγκέντρωσης φορέων και επομένως μείωση στην παρατηρούμενη αμπερομετρική απόκριση του υλικού.

Περνώντας στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων που αφορούν τους αισθητήρες που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι η ευαισθησία που αναφέρεται στην τελευταία στήλη του Πίνακα 7.2, έχει υπολογιστεί ως προς τα τετραγωνικά χιλιοστά ( $mm^2$ ) της επιφάνειας του αισθητήρα. Στην περίπτωση των αισθητήρων που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους, το εμβαδόν της επιφάνειας του αισθητήρα ταυτίζεται με την ενεργή κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, όμως, στην περίπτωση των αισθητήρων που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες, η ενεργή κρυσταλλική επιφάνεια είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το εμβαδόν της επιφάνειας του αισθητήρα. Έτσι, παρότι και στις δύο περιπτώσεις η ευαισθησία των αισθητήρων αναφέρεται ως προς τα τετραγωνικά χιλιοστά της επιφάνειας του αισθητήρα, δεν μπορεί να γίνει απευθείας σύγκριση μεταξύ των τιμών τους.

Επομένως, η πολύ μεγάλη διαφορά που παρατηρείται στην ευαισθησία των αισθητήρων που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες (νανοκολόνες InN:  $69.2 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$  και νανοκολόνες InGaN:  $181.4 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ ), σε σχέση με αυτή των αισθητήρων που βασίζονται σε αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους (+c-plane InN:  $1.9 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$  και InGaN:  $1.2 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ ), δεν οφείλεται κατά βάση στις διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, αλλά στη διαφορετική ενεργή κρυσταλλική επιφάνεια. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι, παρόλο που οι αισθητήρες των επίπεδων κρυστάλλων εμφανίζουν πολύ μικρότερη ευαισθησία από ότι αυτοί των κρυσταλλικών νανοκολόνων, το γραμμικό τους εύρος είναι κατά πολύ μεγαλύτερο, εφόσον μπορεί να επεκταθεί μέχρι και για εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Συγκρίνοντας, όμως, τους δύο αισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων InN και InGaN μεταξύ τους, παρατηρείται ότι αυτός που βασίζεται σε νανοκολόνες κράματος InGaN εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία από ότι αυτός που βασίζεται σε νανοκολόνες αμιγούς κρυστάλλου InN. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με ότι αναμένεται βάσει της σύστασης του κάθε υλικού, αλλά και με ότι παρατηρήθηκε στην περίπτωση των αισθητήρων που βασίζονται στους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους. Ωστόσο, εάν ληφθούν υπόψη οι διαστάσεις των νανοκολόνων των δύο δειγμάτων, η παρατηρούμενη διαφορά στην ευαισθησία μπορεί να ερμηνευθεί. Πιο συγκεκριμένα, οι κρυσταλλικές νανοκολόνες InN έχουν, κατά μέσο όρο, μήκος 700 nm και διάμετρο 85 nm, ενώ οι αντίστοιχες νανοκολόνες InGaN έχουν περίπου την ίδια διάμετρο (80 nm) και μήκος 1500 nm. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι η ενεργή επιφάνεια των νανοκολόνων InGaN είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των νανοκολόνων InN, γεγονός που μπορεί να ερμηνεύσει την παρατηρούμενη διαφορά στις ευαισθησίες. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως το γεγονός ότι η αγωγιμότητα των κρυσταλλικών νανοκολόνων InN μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους, δεν ισχύει για τις νανοκολόνες GaN.<sup>3</sup> Αυτό οφείλεται στο ότι στην περίπτωση των νανοκολόνων InN το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται επιφανειακά, ακόμα και από την πλευρική τους επιφάνεια που είναι μη πολική,<sup>4</sup> ενώ αντίθετα στην περίπτωση των

νανοκολόνων GaN το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται διαμέσου του όγκου τους και γι' αυτό η αγωγιμότητά τους είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη μεταβολή της διαμέτρου τους, από μια οριακή τιμή και πάνω<sup>2</sup>.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη, αρχικά αναφέρεται ότι κανένας από τους κρυστάλλους GaN που εξετάστηκαν, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, εφόσον κανένας δεν παρουσίασε απόκριση στο H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Αντίθετα, όλες οι μορφές κρυστάλλων InN και InGaN που εξετάστηκαν, παρουσίασαν ικανοποιητική απόκριση στο H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων. Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τους επίπεδους κρυστάλλους InN και InGaN, εμφανίζουν και οι δύο παρόμοια ευαισθησία ως προς το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, με αυτή του κράματος να είναι ελαφρώς μικρότερη. Γενικότερα, όμως, οι αισθητήρες που βασίζονται στους επίπεδους κρυστάλλους InN και InGaN εμφανίζουν πολύ μικρότερη ευαισθησία σε σχέση με αυτούς που βασίζονται στις αντίστοιχες κρυσταλλικές νανοκολόνες (Πίνακας 7.2). Έτσι, προκειμένου για ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης, οι κρυσταλλικές νανοκολόνες αναμένεται να υπερτερούν έναντι των επίπεδων κρυστάλλων, όχι μόνο εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας ενζύμου που θα μπορούν να ακινητοποιούν δεδομένης της μεγαλύτερης ενεργής τους επιφάνειας, αλλά και εξαιτίας της μεγαλύτερης ευαισθησίας που παρουσιάζουν. Η ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης που βασίζονται σε επίπεδους και νανοδομημένους κρυστάλλους III-νιτριδίων, αναφέρεται στην επόμενη ενότητα.

### 7.3 Ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης βασιζόμενων σε δομές III-νιτριδίων

Με βάση τα αποτελέσματα της ενότητας 7.2 χρησιμοποιήθηκαν οι κρύσταλλοι InN και InGaN (επίπεδοι και νανοκολόνες) ως μέσο ακινητοποίησης του ενζύμου GOx, για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε ενζυμικό διάλυμα από λυοφιλοποιημένη σκόνη GOx του οργανισμού *Aspergillus niger* (215 units/mg), της εταιρείας Fluka, σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M με pH = 6.0. Η συγκέντρωση του ενζυμικού διαλύματος ήταν ~ 11 units/μL, και από αυτό τοποθετήθηκαν 20 μL στην αισθητήρια περιοχή του κάθε ηλεκτροδίου. Η εξάτμιση του διαλύματος από την επιφάνεια των αισθητήρων έγινε στους +4 °C σταδιακά, κατά τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα, πριν την καταγραφή της αμπερομετρικής απόκρισης των βιοαισθητήρων ως προς τη γλυκόζη, η επιφάνεια των αισθητήρων ξεπλύθηκε αρκετές φορές με ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M (pH = 6.0), προκειμένου να απομακρυνθεί από την επιφάνειά τους όλη η ποσότητα του μη προσροφημένου ενζύμου. Κατά τη διάρκεια της μελέτης σταθερότητας αποθήκευσης (storage stability study), μετά το τέλος κάθε μέτρησης, οι βιοαισθητήρες ξεπλένονταν με ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M (pH = 6.0), και φυλάσσονταν στους +4 °C. Η καταγραφή της αμπερομετρικής απόκρισης των βιοαισθητήρων ως προς τη γλυκόζη πραγματοποιούνταν σε ρυθμιστικό διάλυμα MES 0.01M (pH = 6), εφαρμόζοντας δυναμικό +0.8 V, μέσω ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου πλατίνας (Pt), και χρησιμοποιώντας ως αναφορικό ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο Ag / AgCl (90-02, Thermo Orion, USA). Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης Autolab PGSTAT 30, της εταιρίας Eco Chemie (Netherlands).

Στον Πίνακα 7.3 παρατίθεται η ευαισθησία που εμφάνισαν οι τέσσερις βιοαισθητήρες γλυκόζης, που βασίζονται στους προαναφερθέντες κρυστάλλους InN και InGaN, την πρώτη μέρα κατασκευής τους. Η ευαισθησία αυτή έχει υπολογιστεί για εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 5 mM γλυκόζης. Επίσης, στον

ίδιο πίνακα παρατίθεται και η ευαισθησία που εμφάνισε το κάθε υλικό, ως προς το  $H_2O_2$  (δεδομένα από τον Πίνακα 7.2), για λόγους σύγκρισης.

**Πίνακας 7.3:** Ευαισθησία των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης που βασίζονται σε κρυστάλλους *InN* και *InGaN*, την πρώτη μέρα κατασκευής τους.

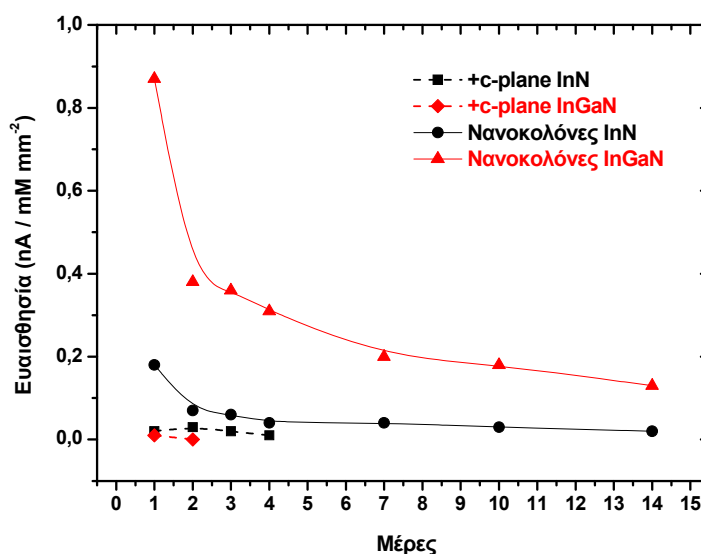
Υλικό	*Ευαισθησία ως προς το $H_2O_2$ (nA / mM·mm <sup>2</sup> )	*Ευαισθησία ως προς τη γλυκόζη (1 <sup>η</sup> μέρα) (nA / mM·mm <sup>2</sup> )
Επίπεδο InN	1.9	<b>0.023</b>
Επίπεδο InGaN	1.2	<b>0.011</b>
Νανοκολόνες InN	69.2	<b>0.179</b>
Νανοκολόνες InGaN	181.4	<b>0.875</b>

\*Η ευαισθησία έχει υπολογιστεί για εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 5 mM, σε δυναμικό εργασίας +0.8 V, και αναφέρεται ανά τετραγωνικό χιλιοστό της επιφάνειας του αισθητήρα.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.3, διαπιστώνεται ότι η τάση που παρατηρείται στις ευαισθησίες των βιοαισθητήρων γλυκόζης είναι ανάλογη με αυτή που παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του  $H_2O_2$ . Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τους βιοαισθητήρες που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους, αυτός που εμφανίζει τη μικρότερη ευαισθησία ως προς τη γλυκόζη είναι ο βιοαισθητήρας κράματος InGaN. Επιπλέον, κατά αναλογία με ότι παρατηρήθηκε στην περίπτωση του  $H_2O_2$ , οι βιοαισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς τη γλυκόζη, από ότι οι αντίστοιχοι των επίπεδων κρυστάλλων. Ωστόσο, στην περίπτωση των βιοαισθητήρων αυτών η παρατηρούμενη διαφορά μπορεί να αποδοθεί, τόσο στη μεγαλύτερη ευαισθησία που παρουσιάζουν οι κρυσταλλικές νανοκολόνες ως προς το  $H_2O_2$ , όσο και στη μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου που πιθανότατα ακινητοποιείται πάνω στην επιφάνεια των νανοκολόνων.

Στη συνέχεια, προκειμένου να διαπιστωθεί πιο από τα προαναφερθέντα υλικά αποτελεί καλύτερο υπόστρωμα ακινητοποίησης του ενζύμου GOx, πραγματοποιήθηκε μελέτη σταθερότητας αποθήκευσης (storage stability study)

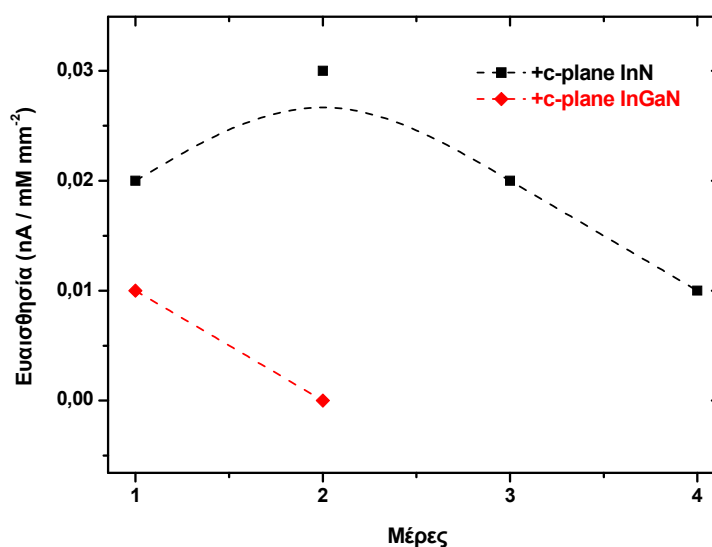
όλων των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης που κατασκευάστηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.3.1.



**Σχήμα 7.3.1:** Μελέτη σταθερότητας αποθήκευσης των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης που βασίζονται σε κρυστάλλους III-νιτριδίων.

Η πρώτη πολύ σημαντική διαπίστωση που προκύπτει από τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.3.1 είναι ότι οι δύο βιοαισθητήρες γλυκόζης που βασίζονται σε κρυσταλλικές νανοκολόνες εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία από τους αντίστοιχους βιοαισθητήρες που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους, καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης, αλλά και μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Πιο αναλυτικά, τη μεγαλύτερη ευαισθησία, καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης, την παρουσιάζει ο βιοαισθητήρας κρυσταλλικών νανοκολόνων InGaN, γεγονός που συνάδει τόσο με το ότι ο αισθητήρας αυτός εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, όσο και με το ότι ο αισθητήρας αυτός έχει τη μεγαλύτερη κρυσταλλική επιφάνεια. Ωστόσο, όσον αφορά και τους δύο βιοαισθητήρες κρυσταλλικών νανοκολόνων, παρατηρείται μία απότομη και μεγάλη μείωση στην αρχική ευαισθησία τους, η οποία ξεπερνά το 50%, περνώντας από την πρώτη, στη δεύτερη μέρα. Παρόμοια συμπεριφορά δεν παρατηρείται σε κανέναν από τους αντίστοιχους βιοαισθητήρες που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους, γεγονός που μαρτυρά ότι το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τη μορφολογία της επιφάνειας

του βιοαισθητήρα. Μια πιθανή ερμηνεία είναι να οφείλεται σε απομάκρυνση ποσότητας ενζύμου που είναι ασθενώς προσροφημένη στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Όπως είναι λογικό, το ασθενώς προσροφημένο ένζυμο απομακρύνεται πιο εύκολα κατά τις αλληπαλλήλες πλύσεις του βιοαισθητήρα που πραγματοποιούνται πριν και μετά από κάθε μέτρηση, αλλά και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, με αποτέλεσμα τελικά στην επιφάνεια του αισθητήρα να παραμένει μόνο η ποσότητα του ενζύμου που έχει εισέλθει βαθιά στα διάκενα μεταξύ των νανοκολόνων και είναι προσροφημένη ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Έτσι, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.3.1, μετά από την πρώτη απότομη μείωση, η ευαισθησία των δύο αυτών βιοαισθητήρων μειώνεται αργά και σταδιακά. Επομένως, διαπιστώνεται ότι η ποσότητα ενζύμου που παραμένει στους βιοαισθητήρες αυτούς από τη δεύτερη μέρα και μετά, συγκρατείται ισχυρά στην κρυσταλλική επιφάνεια, ενώ παράλληλα το ένζυμο διατηρεί την ενεργότητά του.



**Σχήμα 7.3.2:** Μελέτη σταθερότητας αποθήκευσης των αμπερομετρικών βιοαισθητήρων γλυκόζης που βασίζονται στους επίπεδους κρυστάλλους InN και InGaN.

Αντίθετα, όπως φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 7.3.2, η ευαισθησία των βιοαισθητήρων που βασίζονται στους επίπεδους κρυστάλλους InN και InGaN,



είναι πολύ διαφορετική. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση του βιοαισθητήρα InGaN, η αρχική ευαισθησία είναι τόσο μικρή ( $0.01 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ ) που από τη δεύτερη κιόλας ημέρα η ευαισθησία του θεωρείται μηδενική, διότι μετρήσεις της ευαισθησίας για τιμές μικρότερες των  $0.01 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ , δεν θεωρούνται αξιόπιστες, εξαιτίας του αυξημένου θορύβου. Στην περίπτωση, όμως, του βιοαισθητήρα InN, η αρχική ευαισθησία είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του InGaN. Συγκεκριμένα, η ευαισθησία του βιοαισθητήρα InN ξεκινά από  $0.02 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$  την πρώτη μέρα, αυξάνεται σε  $0.03 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$  τη δεύτερη, ενώ την τρίτη μέρα επανέρχεται στα  $0.02 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ . Την τέταρτη, όμως, ημέρα η ευαισθησία του πέφτει στην οριακή τιμή των  $0.01 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ , δηλαδή στο μισό της αρχικής της τιμής, και επομένως δεν πραγματοποιείται περαιτέρω μελέτη της ευαισθησίας του βιοαισθητήρα. Προκύπτει, λοιπόν, ότι η μείωση της ευαισθησίας των βιοαισθητήρων που βασίζονται σε επίπεδους κρυστάλλους είναι πολύ πιο γρήγορη από ότι αυτή που παρατηρείται στους αντίστοιχους βιοαισθητήρες των κρυσταλλικών νανοκολόνων. Ένα επιπλέον στοιχείο που συμβάλει στην εξαγωγή του ίδιου συμπεράσματος είναι το γεγονός ότι η ευαισθησία του βιοαισθητήρα κρυσταλλικών νανοκολόνων InN έπεσε στην οριακή τιμή των  $0.01 \text{ nA} / \text{mM}\cdot\text{mm}^2$ , την τριακοστή δεύτερη μέρα μέτρησής του.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη, καταρχήν αναφέρεται ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες InN και InGaN υπερτερούν σημαντικά, έναντι των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων όχι μόνο γιατί εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το  $\text{H}_2\text{O}_2$ , και επομένως και τη γλυκόζη, αλλά και γιατί αποτελούν καλύτερο υπόστρωμα ακινητοποίησης του ενζύμου GOx. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι ο επίπεδος κρύσταλλος InN εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά σε σχέση με τον αντίστοιχο επίπεδο κρύσταλλο InGaN, όσον αφορά την εφαρμογή του σε αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες. Αντίθετα, όμως, οι κρυσταλλικές νανοκολόνες InGaN μπορούν κάλλιστα να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες εφαρμογές και μάλιστα διαθέτοντας χαρακτηριστικά που μπορεί να είναι εξίσου καλά ή ακόμα και καλύτερα από

αυτά των νανοκολόνων InN. Ο κύριος λόγος γι' αυτό είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση των κρυσταλλικών νανοκολόνων InN, καθώς και των παρεμφερών κραμάτων, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να μεταβάλλονται, όχι μόνο συναρτήσει της σύστασής του, αλλά και συναρτήσει των διαστάσεων των νανοκολόνων. Έτσι, είναι δυνατόν νανοκολόνες με την ίδια σύσταση και διαφορετικές διαστάσεις να έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς και το αντίστροφο, δηλαδή νανοκολόνες με τις ίδιες διαστάσεις και διαφορετική σύσταση να έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Όπως είναι προφανές, το γεγονός αυτό παρέχει στο σύστημα μια ιδιαίτερη ευελιξία, που καθιστά εφικτή την προοπτική κατασκευής κρυσταλλικών νανοκολόνων, κατάλληλης σύστασης και διαστάσεων, προκειμένου να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες ηλεκτρικές ιδιότητες που απαιτούνται για την εκάστοτε εφαρμογή.

## Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> *W. Walukiewicz, et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 39, R83, (2006).*
- <sup>2</sup> *R. Calarco, et al., Nano Lett., 5, 981, (2005).*
- <sup>3</sup> *E. Calleja, et al., Appl. Phys. Lett., 90, 262110, (2007).*
- <sup>4</sup> *S. Lazić, et al., Phys. Rev. B, 76, 205319, (2007).*

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι ημιαγωγοί της οικογένειας των III - νιτρίδιων (AlN, GaN, InN και κράματα αυτών) έχουν πάψει πλέον να αποτελούν μόνο αντικείμενο σύγχρονης έρευνας στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, αλλά έχουν αρχίσει να καταλαμβάνουν και ένα σημαντικό ποσοστό της διεθνούς αγοράς ημιαγωγίμων εξαρτημάτων. Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί στην ανάπτυξη των συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών και ετεροεπαφών έχει αυξήσει τη διαθεσιμότητά τους, ενώ ταυτόχρονα έχει μειώσει το κόστος παραγωγής τους, βελτιώνοντας παράλληλα τα δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους. Το μεγάλο ενδιαφέρον για τα III - νιτρίδια έχει προκύψει από τις ασυναγώνιστες δυνατότητές τους στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής, κυρίως λόγω της ικανότητας εκπομπής φωτός σε μικρά μήκη κύματος (μπλε - υπεριώδες), καθώς επίσης και λόγω των εφαρμογών τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις υψηλής ισχύος και υψηλών συχνοτήτων. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας της εξαιρετικής χημικής αδράνειας, καθώς και θερμικής και μηχανικής αντοχής που εμφανίζουν, έχουν αρχίσει να αξιοποιούνται για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής προκύπτει ότι εκτός του κρυστάλλου +c-plane GaN που είναι ο πλέον διαδεδομένος και γι' αυτό ο πλέον μελετημένος από όλα τα III-νιτρίδια, και άλλα μέλη της ίδιας ομάδας, όπως για παράδειγμα το InN, καθώς και άλλες μη πολικές κρυσταλλικές κατευθύνσεις (π.χ. το a-plane GaN), είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως η ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, το InN, καθώς και κάποια κράματα της μορφής  $Ga_xIn_{1-x}N$  με υψηλή περιεκτικότητα σε In, είναι τα μόνα μέλη της ομάδας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Κυρίως, όμως, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής κατέδειξαν ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες III-νιτρίδιων υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων επίπεδων κρυστάλλων, όσον αφορά την ανάπτυξη βιοαισθητήρων. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ενεργή τους επιφάνεια, η οποία τους επιτρέπει να

ακίνητοποιούν μεγαλύτερη ποσότητα ενζύμου. Ωστόσο, η υπεροχή τους όσον αφορά το χρόνο ζωής του βιοαισθητήρα, πιθανόν να σχετίζεται με το ότι τα διάκενα μεταξύ των νανοκολόνων μπορούν να λειτουργήσουν ως νανοκοιλότητες (nanocavities) για το ακίνητοποιημένο ένζυμο, εξασφαλίζοντας έτσι μεγαλύτερη σταθερότητα. Το γεγονός αυτό διευρύνει κατά πολύ τις προοπτικές εφαρμογής αυτών των υλικών στην ανάπτυξη βιοαισθητήρων, μιας και καθιστά εφικτή τη χρήση νανοκολόνων με τις κατάλληλες διαστάσεις (νανοκοιλότητες) για την καλύτερη σταθεροποίηση του εκάστοτε ενζύμου. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση κρυσταλλικών νανοκολόνων για την ανάπτυξη αμπερομετρικών βιοαισθητήρων, διαπιστώθηκε ότι μεταβάλλοντας τη σύσταση και τις διαστάσεις των κρυσταλλικών νανοκολόνων είναι δυνατόν να μεταβάλλεται ελεγχόμενα η αγωγιμότητά τους. Το γεγονός αυτό παρέχει στο σύστημα μια ιδιαίτερη ευελιξία που καθιστά εφικτή την προοπτική κατασκευής κρυσταλλικών νανοκολόνων κατάλληλης σύστασης και διαστάσεων, προκειμένου να επιτυγχάνονται οι βέλτιστες ηλεκτρικές ιδιότητες για την εκάστοτε εφαρμογή.

Όλα αυτά, σε συνδυασμό με το ότι οι κρυσταλλικές νανοκολόνες III-νιτριδίων εμφανίζουν βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες σε σχέση με τους αντίστοιχους επίπεδους κρυστάλλους, τις καθιστά ιδανικούς υποψήφιους για την ανάπτυξη νέων, εξελιγμένων και πιο σύνθετων βιοαισθητήρων, που θα συνδυάζουν την ηλεκτρική με την οπτική επιδεκτικότητα, και μάλιστα σε πολύ μικρότερο μέγεθος (μικροαισθητήρας). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων αισθητήρων αποτελούν τα Light Addressable Potentiometric Sensors (LAPS). Ακόμα, αναμένεται ότι η επίτευξη ενσωμάτωσης τέτοιων νανοδομών στην περιοχή της πύλης ηλεκτρικών διατάξεων HFETs, θα οδηγήσει στη ανάπτυξη BioFETs με βελτιωμένα αναλυτικά χαρακτηριστικά, όπως πολύ υψηλή εξειδίκευση, χαμηλά όρια ανίχνευσης και υψηλή ευαισθησία. Μάλιστα, εάν σε τέτοιες δομές εφαρμοστούν και νέες πιο εκλεπτυσμένες τεχνικές ακίνητοποίησης ενζύμων, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν BioFETs με εξαιρετικά μεγάλο χρόνο ζωής.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

*Πρωτόκολλο κατασκευής χημικών αισθητήρων στερεάς κατάστασης βασιζόμενων σε κρυστάλλους ΙΙΙ-νιτριδίων.*

Οι κρύσταλλοι που χρησιμοποιούνται έχουν τη μορφή δισκίου (wafer) διαστάσεως συνήθως δύο ιντσών. Για την κατασκευή, όμως, του αντίστοιχου αισθητήρα χρησιμοποιείται συνήθως ένα μόνο τμήμα του κάθε δισκίου, διαστάσεων περίπου 5 x 5 mm. Η ηλεκτρική επαφή πραγματοποιείται μέσω ενός χάλκινου καλωδίου, μικρής αντίστασης, το ένα άκρο του οποίου συνδέεται στη μία άκρη της επιφάνειας του κρυστάλλου, μέσω ενός στρώματος ινδίου (In). Τέλος, όλες οι μεταλλικές επιφάνειες, το πίσω μέρος, καθώς και οι πλευρικές επιφάνειες του δισκίου, καλύπτονται με εποξική κόλλα, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική τους μόνωση από τα προς ανάλυση υδατικά διαλύματα.

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

### **ΣΠΟΥΔΕΣ**

- 2007-2009:** Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης, με θέμα: *«Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων σε ετεροδομές και νανοδομές III-Νιτρίδιων»* στα πλαίσια της Δράσης: ΠΕΝΕΔ 03.
- 2001-2003:** Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (MASTER) του Προγράμματος του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Κρήτης, με τίτλο *«Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα»*. Βαθμός Πτυχίου: ‘Άριστα’ (8.67).
- 1997-2001:** Πτυχίο Σχολής Θετικών Επιστημών Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης. Βαθμός Πτυχίου: ‘Λίαν Καλώς’ (8.00).
- 1993-1996:** Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Κρασιδίου με γενικό βαθμό ‘Άριστα’ (19).

### **ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ**

- 2002-2003:** Λήψη της υποτροφίας I.K.Y. για την άριστη επίδοση, συγκέντρωση του μεγαλύτερου μέσου όρου βαθμολογίας (8.67), στο σύνολο των μαθημάτων του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών *«Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα»*.
- 2001-2002:** Λήψη υποτροφίας για την άριστη επίδοση, συγκέντρωση του μεγαλύτερου μέσου όρου βαθμολογίας (8.67), κατά τη διάρκεια του Α έτους Μεταπτυχιακών Σπουδών στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών *«Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα»*.

### **ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

#### **A. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ**

- 01/2007-12/2009:** Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης, με θέμα: *«Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και*

βιοαισθητήρων σε ετεροδομές και νανοδομές III-Νιτριδίων» στα πλαίσια της Δράσης: Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού, ΠΕΝΕΔ 03.

Τίτλος έργου: «Ανάπτυξη μικροσυστημάτων βιοαισθητήρων για τηλεμέτρηση τοξικών ουσιών», με κωδικό 03ΕΔ436.

Υπεύθυνος Καθηγητής: Ν. Χανιωτάκης.

**2006-2007:**

Διαπίστευση ΕΣΥΔ

Συμμετοχή στην ομάδα ανάπτυξης και εφαρμογής του ISO 17025, στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Παν/μιου Κρήτης, με Υπεύθυνο Καθηγητή τον κύριο Ν. Χανιωτάκη.

Αναλυτής της μεθόδου: «Προσδιορισμός Οργανοχλωριωμένων Παρασιτοκτόνων σε Καρποφόρα Λαχανικά με τη Μέθοδο GC-ECD».

**05/2004-12/2006:** Ερευνητικός συνεργάτης και τεχνικό προσωπικό στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Υπεύθυνος Καθηγητής: Ν. Χανιωτάκης.

Θεματικές ενότητες εργασίας:

- ❖ Κβαντικές τελείες από νιτρίδια του γαλλίου (GaN). Σύνθεση και εφαρμογές για την ανάπτυξη αισθητήρων.
- ❖ Μελέτη παραμέτρων ποιότητας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου που σχετίζονται με την οξειδωτική του σταθερότητα, σε συσχέτιση με το χρόνο συγκομιδής.
- ❖ Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων σε λαχανικά και έδαφος, με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με ανιχνευτή μάζας και σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-MS & GC-ECD).
- ❖ Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων σε ζωικούς ιστούς, με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με ανιχνευτή μάζας και σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-MS & GC-ECD).

**11/2002-12/2002:** Τεχνική υποστήριξη της εξειδικευμένης υλικοτεχνικής υποδομής του ερευνητικού προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ, με τίτλο: “Απομόνωση και σύνθεση φυσικών προϊόντων με βιολογική δραστηριότητα”. Υπεύθυνος Καθηγητής: Μ. Ορφανόπουλος.



- 2001-2003:** Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στα πλαίσια του προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ: “Απομόνωση και σύνθεση φυσικών προϊόντων με βιολογική δραστηριότητα”, στο Τμήμα Χημείας του Παν/μιου Κρήτης. Διατριβή στον τομέα της Οργανικής Χημείας, με θέμα: «Αντιοξειδωτική δραστηριότητα οργανοσεληνιακών ενώσεων, κατά τη φωτοξείδωση σουλφιδίων». Υπεύθυνος καθηγητής: Μ. Στρατάκης.
- 2000-2001:** Διπλωματική εργασία στον τομέα της Οργανικής Χημείας, με θέμα: “Μελέτη της επίδρασης απομακρυσμένων υποκαταστατών στη διαστερεοεκλεκτικότητα των φωτοξειδώσεων χειρόμορφων αλκενίων, που λαμβάνουν χώρα μέσα σε ζεόλιθο”. Υπεύθυνος καθηγητής: Μ. Στρατάκης. Βαθμός: 10/10.

## **B. ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ**

- 01/2007-05/2009:** Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού, ΠΕΝΕΔ 03. Μέτρο 8.3. Τίτλος έργου: «Ανάπτυξη μικροσυστημάτων βιοαισθητήρων για τηλεμέτρηση τοξικών ουσιών», με κωδικό 03ΕΔ436.
- 05/2004-12/2006:** Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα GANANO, με τίτλο: “New generation of GaN-based sensor arrays for nano- and pico-fluidic systems for fast and reliable biomedical testing”, Contract No. STREP 505641-1.
- 03-08/2006:** Εκτέλεση έργου που εντάσσεται στο ερευνητικό πρόγραμμα «Κρητική Συνεργασία» του καν.1334/02 για την περίοδο 2004/2005.  
Τίτλος έργου: «Μελέτη παραμέτρων που σχετίζονται με την ποιότητα του παρθένου ελαιόλαδου με έμφαση στην περιεκτικότητα σε φυσικά αντιοξειδωτικά σε συσχέτιση με το χρόνο συλλογής του ελαιόκαρπου και το δυναμικό εξουδετέρωσης των ελευθέρων ριζών»
- 11-12/2002:** Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ, με τίτλο: “Απομόνωση και σύνθεση φυσικών προϊόντων με βιολογική δραστηριότητα”.
- 04-05/2002:** Διακρατικό Πρόγραμμα Ελλάδας – Ρουμανίας, με τίτλο: “Zeolites as materials for selective organic transformations”.

**09-11/2001:** Διακρατικό Πρόγραμμα Ελλάδας – Ρουμανίας, με τίτλο: “Zeolites as materials for selective organic transformations”.

### **Γ. ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

**02/2009-06/2009:** Διδασκαλία του μαθήματος “Επιστημονικός Γραμματισμός” στο (ΣΔΕ) Σχολείο Δεύτερης Ευκαιρίας Ιεράπετρας.

**01-06/2007:** Βοηθός ασκήσεων στο προπτυχιακό μάθημα “Αναλυτική Χημεία Ι”, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

**01-06/2006:** Βοηθός ασκήσεων στο προπτυχιακό μάθημα “Όργανική Χημεία ΙΙΙ”, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

**01-06/2004:** Βοηθός ασκήσεων στο προπτυχιακό μάθημα “Όργανική Χημεία ΙΙΙ”, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

**01-06/2003:** Βοηθός ασκήσεων στο προπτυχιακό μάθημα “Όργανική Χημεία ΙΙ”, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

**06-12/2002:** Βοηθός ασκήσεων στο προπτυχιακό μάθημα “Όργανική Χημεία Ι”, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

**09/2003-05/2004:** Πρόσθετη Διδασκαλία, στα μαθήματα «Χημεία» & «Φυσική», στην Β΄ τάξη του 2<sup>ου</sup> (ΤΕΛ) Τεχνικού Επαγγελματικού Λυκείου Ηρακλείου.

### **ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ**

1. N. Sofikiti, N. Chaniotakis, J. Grandal, M. Utrera, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, “Direct immobilization of enzymes in GaN and InN nanocolumns: The urease case study”, *Appl. Phys. Lett.*, 95, (2009), 113701.
2. N. Sofikiti, G. Tsiakatouras, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, N. Chaniotakis, “Influence of crystal polarity and metal electronegativity on the sensing properties of III-nitrides”, *J. Mater. Sci. Eng. (USA)* 3, (2009), 28-39.
3. N. Chaniotakis & N. Sofikiti, “Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review”, *Analytica Chimica Acta*, 615, (2008), 1-9.
4. V. Papadimitriou; T. G. Sotiroudis; A. Xenakis; N. Sofikiti; V. Stavyiannoudaki; N. A. Chaniotakis, “Oxidative stability and radical scavenging activity of extra

- virgin olive oils: An electron paramagnetic resonance spectroscopy study”, *Analytica Chimica Acta*, 573-574, (2006), 453-458.
5. M. Stratakis, C. Raptis, N. Sofikiti, C. Tsangarakis, G. Kosmas, I. Zaravinos, D. Kalaitzakis, D. Stavroulakis, C. Baskakis, A. Stathouloupoulou, “Intrazeolite photooxygenation of chiral alkenes. Control of facial selectivity by confinement and cation- $\pi$  interactions”, *Tetrahedron*, 2006, 62, 10623-10632.
  6. N. Sofikiti; M. Tofi; T. Montagnon; G. Vassilikogiannakis; M. Stratakis, “Synthesis of the spirocyclic core of the prunolides using a singlet oxygen-mediated cascade sequence”, *Org. Lett.*, 2005, 7, 2357-2359.
  7. M. Stratakis; N. Sofikiti; C. Baskakis; C. Raptis, “Dye-sensitized intrazeolite photooxygenation of 4-substituted cyclohexenes. Remote substituent effects in regioselectivity and diastereoselectivity”, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 5433-5436.
  8. N. Sofikiti; C. Rabalakos; M. Startakis, “Efficient trapping of the intermediates in the photooxygenation of sulfides by aryl selenides and selenoxides”, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 1335-1337.
  9. N. Sofikiti & M. Stratakis, “An indirect method for the oxidation of aryl phosphites to phosphates and aryl selenoxides to selenones”, *Arkivoc.* 2003, (vi), 30-35.
  10. M. Stratakis; C. Rabalakos; N. Sofikiti, “Selective deoxygenation of aryl selenoxides by triaryl phosphites. Evidence for a concerted transformation”, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 349-351.
  11. M. Stratakis; M. Stavroulakis; N. Sofikiti, “Thermal transformation of monoterpenes within thionin-supported zeolite Na-Y. Acid-catalysed or electron transfer-induced?”, *J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 16-20.
  12. M. Stratakis & N. Sofikiti, “Intrazeolite photo-oxygenation of (R)-(-)- $\alpha$ -phelladrene”, *J. Chem. Res.* 2002, 374-375.

## ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ / ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

### **Επιστημονικά Συνέδρια:**

1. NSTI Nanotech Conference & Expo 2009, 3-7 May 2009, Houston, Texas, USA, Poster Presentation: “Nanostructured and Bulk GaN & InN Transducers in Electrochemical Sensors and Biosensors.”

2. Material Research Society (MRS) Fall Meeting, 1-5 December 2008, Boston, Massachusetts, USA, Poster Presentation: “Nanostructured and Bulk GaN & InN Transducers in Electrochemical Sensors and Biosensors.”
3. European Material Research Society (E-MRS) Fall Meeting, 15th-19th September 2008, Warsaw, Poland, Oral Presentation: “Study of the influence of crystal orientation and bond polarity on the potentiometric response of III-N surfaces.”
4. European Material Research Society (E-MRS) Spring Meeting, May 28<sup>th</sup> to June 1<sup>st</sup> 2007, Strasbourg, France, Poster Presentation: “Sensors and biosensors based on AlGaIn / GaN heterostructures.”
5. European Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices, 18-20 September 2006, Iraklion, Crete, Greece, Poster Presentation: “GaN Quantum Dots. Synthesis and Applications in Sensor Development.”
6. 4<sup>th</sup> International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications (IMA'05), 2-6 October 2005, Iraklion, Crete, Greece, Oral Presentation: “Studies of Gallium Nitride semiconductor structures for the development of bio-sensors.”
7. 19<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 6-10 Νοεμβρίου 2002, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα, Προφορική Ανακοίνωση: “Εκλεκτική αναγωγή σεληνοξειδίων από αρυλο φωσφορώδεις εστέρες. Ενδείξεις για σύγχρονο μηχανισμό.”
8. 1<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας - Κύπρου, 3-7 Ιουλίου 2008, Πόλις Χρυσοχούς, Κύπρος, Προφορική Ανακοίνωση: “Μελέτη της επίδρασης της κρυσταλλικής κατεύθυνσης και της πόλωσης του δεσμού στην ποτενσιομετρική απόκριση επιφανειών III-N.”
9. 12<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, 7-10 Ιουλίου 2006, Σαντορίνη, Ελλάδα, Προφορική Ανακοίνωση: “Μελέτη παραμέτρων που σχετίζονται με την ποιότητα του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, με έμφαση στην περιεκτικότητα σε φυσικά αντιοξειδωτικά, σε συσχέτιση με το χρόνο συγκομιδής.”
10. 10<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, 2-4 Ιουλίου 2004, Κολυμπάρι Χανίων, Κρήτη, Ελλάδα, Προφορική Ανακοίνωση: “Αντιοξειδωτική δράση οργανικών ενώσεων του σεληνίου κατά τη φωτοξείδωση σουλφιδίων.”
11. 9<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, 27-29 Ιουνίου 2003, Ανώγεια Ρεθύμνης, Κρήτη, Ελλάδα, Προφορική Ανακοίνωση: “Μία έμμεση μέθοδος για την οξείδωση αρυλο φωσφορώδων εστέρων σε φωσφορικούς και αρυλο σεληνοξειδίων σε σεληνόνες.”

**Επιμορφωτικά Σεμινάρια:**

1. “TAQC-WFD”: Training courses on Analytical Quality Control and method validation in support to the Water Framework Directive, Marie Curie Conferences and Training Courses (SCF), 12-14 October 2006, Castel Gandolfo, Italy
2. User Meeting on GC-MS & LC-LC/MS Modern Instrumentation & Applications, Thermo Electro Corporation & Rigas Labs S.A., 29-30 November 2005, Gaia Center, Goulandri Museum, Athens, Greece
3. Scientific Seminar on Elemental Analysis with the use of XRF & XRD Spectroscopy, Thermo Electro Corporation & HELLAMCO S.A., 15 February 2005, Stratos Vasilikos Hotel, Athens, Greece

**ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

**Αγγλικά:** Άριστα (Proficiency of Michigan University)

**ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

ECDL Core Certificate (Microsoft Office Word 2003; Microsoft Office Excel 2003; Microsoft Int. Explorer 6 & Outlook Express 6); Microsoft Office Power Point; Microcal Origin; Chem Draw; ISIS Draw, CorelDRAW 11 Graphic