

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ
ΣΕ ΕΤΕΡΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΙΙΙ-ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ

ΑΝΤΩΝΗΣ ΒΟΛΟΣΥΡΑΚΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ν. ΧΑΝΙΩΤΑΚΗΣ
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2010

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
LABORATORY OF ANALYTICAL CHEMISTRY

DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS AND BIOSENSORS
BASED ON HETEROSTRUCTURES AND NANOSTRUCTURES
OF GALLIUM NITRIDE

ANTONIS VOLOSSIRAKIS

HERAKLION 2010

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χανιωτάκης Νίκος (*Επιβλέπων Καθηγητής*)

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεωγακίλας Αλέξανδρος

Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Κρήτης

Τρικαλίτης Παντελής

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

*Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου ΠΕΝΕΔ 2003
«Ανάπτυξη μικροσυστημάτων βιοαισθητήρων για τηλεμέτρηση τοξικών
ουσιών» 03ΕΔ436*

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΒΟΛΟΣΥΡΑΚΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

■ **ΑΤΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Ημερομηνία Γέννησης: 18 Ιανουαρίου 1982
Εθνικότητα / Υπηκοότητα: Ελληνική
Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμος
Διεύθυνση: Ανωπόλεως 40, Ηράκλειο, Κρήτη, 71202
Τηλέφωνο: 2810-344039, 6936842489
e-mail: fmethodiko@gmail.com

■ **ΣΠΟΥΔΕΣ**

2010: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
2006–2010: Διακοπή Φοίτησης, Ίδρυση και απασχόληση στο Φροντιστήριο Μέσης Εκπαίδευσης «ΜΕΘΟΔΙΚΟ» στην Νάουσα και στον Πρόδομο Πάρου.
2004-2006: Εισαγωγή στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
1999-2004: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης. Βαθμός πτυχίου 7.37 (Λίαν καλώς).
1996-1999: Λύκειο Νάουσας Πάρου. Βαθμός απολυτηρίου 18 και 4.

■ **ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

Α. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2004-2006: Ηράκλειο, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης Τμήμα Χημείας. Τίτλος: « Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων σε ετεροδομές και νανοδομές III – Νιτριδίων.
2002-2004: Ηράκλειο, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Διπλωματική Εργασία. Τίτλος: «Μελέτη

οργανοκασσιτερικών ενώσεων για ανάπτυξη επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων αρσενικών». Βαθμός διπλωματικής 10/10.

B. ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

01-06/2005 : Βοηθός στο Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας ΙΙ. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνος κ. Γιάννης Σαριδάκης

09 -12/2005: Βοηθός στο Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας Ι. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνος κ. Γιάννης Σαριδάκης

09-12/2000: Βοηθός στο Εργαστήρια Οργανικής Χημείας Ι. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνος κ. Αγάθος Καταχανάκης.

Γ. ΆΛΛΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ

08 -10/2005: Μέλος της τοπικής οργανωτικής επιτροπής του παγκοσμίου συνεδρίου IMA'05: 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications

■ ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά: Καλή First Certificate in English(Grade B)

Γερμανικά: Καλή Zertificat Deutsch als Fremdsprache(gut)

■ ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows XP. Προγράμματα Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), Origin, Corel, Photoshop.

■ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Designing an arsenate-selective sensor based on the bis(dichloroorganostannyl)methane derivative $[\text{Cl}_2(4-n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Sn}]_2\text{CH}_2$

Nikos A. Chaniotakis, Klaus Jurkschat, Gregor Reeske and Antonis Volosirakis
Analytica Chimica Acta, 553, 2005, 185

2. Potassium selective chemically modified field effect transistors based on AlGaN/GaN two-dimensional electron gas heterostructures.

Y. Alifragis, A. Volosirakis, N.A. Chaniotakis, G. Konstantinidis, A. Adikimenakis, A. Georgakilas. *Biosensors and Bioelectronics* 22, (2007) 2796–2801.

3. AlGaN/GaN high electron mobility transistor sensor sensitive to ammonium ions.

Y. Alifragis, A. Volosirakis, N. A. Chaniotakis, G. Konstantinidis, E. Iliopoulos and A. Georgakilas. *Physica Status Solidi* 204, (2007) 2059 - 2063.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό και ποιοτικό χαρακτηρισμό μεγάλης ποικιλίας αναλυτών. Βρίσκουν εφαρμογή σε αναλύσεις νερού, τροφίμων, σε κλινικές, περιβαλλοντικές και βιομηχανικές αναλύσεις. Η επιλεκτική αναγνώριση του αναλύτη πραγματοποιείται στο αισθητήριο στοιχείο του χημικού αισθητήρα που είναι υπεύθυνο και ουσιαστικά καθορίζει τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Ο μεταλλάκτης στη συνέχεια μεταφράζει την χημική πληροφορία σε αναλυτικό σήμα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων και βιοαισθητήρων που βασίζονται σε ετεροδομές και νανοδομές του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN). Αρχικά ελέγχθηκε εάν ο κρύσταλλος του GaN μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεταλλάκτης στην ανάπτυξη νέων χημικών αισθητήρων, εναποθέτοντας στην επιφάνεια του υγρές πολυμερικές μεμβράνες, επιλεκτικές σε συγκεκριμένα ιόντα.

Χρησιμοποιώντας την ετεροεπαφή (Heterojunction) AlGaN/GaN αναπτύχθηκαν μικροαισθητήρες ChemHEMTs για την επιλεκτική απόκριση σε κατιόντων καλίου, νατρίου, αμμωνιακών και νιτρικών ανιόντων. Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων που προέκυψαν είναι σαφώς καλύτερα από αυτά που παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία

Έγιναν προσπάθειες για ανάπτυξη ποτενσιομετρικού αισθητήρα βασιζόμενου σε νανοδομές GaN, και μπήκαν οι βάσεις για την περαιτέρω ανάπτυξη και εφαρμογή τέτοιων αισθητήρων.

Τέλος, οι αισθητήρες βασισμένοι σε δομές GaN χρησιμοποιήθηκαν ως μεταλλάκτες για την ανάπτυξη αμπερομετρικού βιοαισθητήρα γλυκόζης, με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Abstract

Chemical sensors are extensively used for the quantitative and qualitative characterization of a large range of analytes. They are applied in analyses of water, foodstuffs, in clinical analyses, and in environmental and industrial settings. The selective recognition of the analyte is taking place at the sensing element of the sensor which is responsible, and determines its analytical characteristics. The transducer in turn translates the chemical information to an analytical signal.

The aim of this work is the development of chemical sensors and biosensors based on heterostructures of Gallium Nitride (GaN). Initially the GaN crystal was evaluated in order to examine the possibilities of using this material as a transducer for the development of chemical sensors, by applying onto it selective polymeric membranes.

Based on the heterojunction of AlGaN/GaN ChemHEMTs microsensors were developed and optimized for the selective response to the cations of potassium, sodium, ammonium, and the nitrate anion. The analytical characteristics of the sensors that were developed are clearly better than those reported internationally.

There were efforts aiming at the design of potentiometric sensor based on nanostructures of GaN, and thus the ground was set for the further development of such sensors in the future.

Finally, sensors based on GaN structures were employed as transducers in the development of glucose biosensors. The initial results are very promising towards this direction.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ ΠΡΩΤΗ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Χημικοί Αισθητήρες	3
Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων.....	4
Αναλυτικά Χαρακτηριστικά Χημικών Αισθητήρων.....	7
Ποτενσιομετρικοί Αισθητήρες.....	9
Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων.....	10
Είδη Επιλεκτικών Ηλεκτροδίων.....	11
Ιοντοεκλεκτικά Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου.....	14
Βιοαισθητήρες.....	16
Ημιαγωγικά Υλικά.....	22
Νιτρίδιο του Γαλλίου (GaN).....	23

ΕΝΟΤΗΤΑ ΔΕΥΤΕΡΗ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ποτενσιομετρικοί Αισθητήρες GaN	26
Χρήση του GaN ως Μεταλλάκτη.....	28
Χρήση του AlGaIn/GaN HEMT ως Μεταλλάκτη.....	32
Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας Νανοδομής GaN.....	39
Αμπερομετρικός Βιοαισθητήρας Γλυκόζης Βασιζόμενος στον Ημιαγωγό GaN....	41
Συμπεράσματα.....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

ΕΝΟΤΗΤΑ ΠΡΩΤΗ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

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.

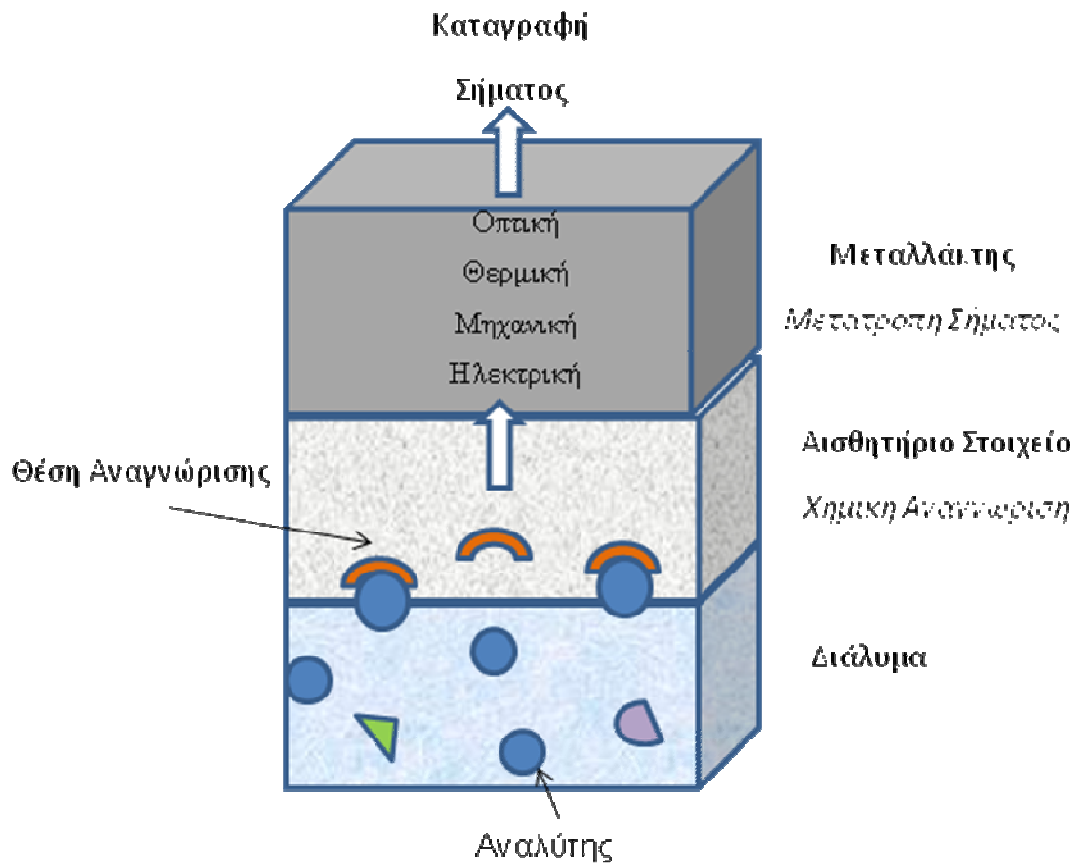
Χημικοί αισθητήρες, σύμφωνα με την IUPAC¹, ονομάζονται οι συσκευές που μετατρέπουν μια χημική πληροφορία σε αναλυτικό σήμα. Ο χημικός αισθητήρας πρέπει να αποκρίνεται επιλεκτικά και αντιστρεπτά στον αναλύτη (χημική ουσία ή ιόν) ενώ το παραγόμενο σήμα πρέπει να είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του αναλύτη.

Η χημική αναγνώριση του αναλύτη πραγματοποιείται στο αισθητήριο στοιχείο. Η χημική πληροφορία είναι συνήθως η ενεργότητα, ή η συγκέντρωση όταν πρόκειται για αραιά διαλύματα, μιας χημικής ουσίας (αναλύτης) στο προς ανάλυση δείγμα ενώ το αισθητήριο στοιχείο² 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 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.

Η χημική πληροφορία στη συνέχεια μεταφράζεται σε αναλυτικό σήμα. (ηλεκτρικό, οπτικό) με τη βοήθεια κάποιου μεταλλάκτη. Το σήμα αυτό ενισχύεται και

καταγράφεται. Στην εικόνα 1 φαίνεται η σχηματική απεικόνιση ενός χημικού αισθητήρα.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση ενός χημικού αισθητήρα.

1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Οι χημικοί αισθητήρες χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες με κριτήριο τον τρόπο που η χημική πληροφορία μετασχηματίζεται σε σήμα και το είδος του μετατροπέα σήματος που χρησιμοποιείται³:

- i. *Οπτικοί*
- ii. *Θερμικοί*
- iii. *Βαρομετρικοί*
- iv. *Ηλεκτροχημικοί*

Στους **οπτικούς αισθητήρες**⁴ το μετρούμενο σήμα βασίζεται στην μεταβολή 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 για την μέτρηση δε χρειάζεται αναφορικό σύστημα, μπορούν να ανιχνευτούν ταυτόχρονα περισσότερες από μία ενώσεις και υπάρχει η δυνατότητα συλλογής πληροφοριών που αφορούν δομικές αλλαγές. Κυριότερο μειονέκτημα, όμως, είναι η δυσκολία χρήσης τους σε θολά ή έγχρωμα διαλύματα.

Οι **θερμικοί αισθητήρες**⁵ βασίζονται στη μέτρηση της μεταβολής θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται που εκλύεται από μία φυσικοχημική διεργασία. Η μεταβολή της θερμοκρασίας ανιχνεύεται με ευαίσθητα θερμομέτρα ηλεκτρικής αντίστασης

Οι **βαρομετρικοί αισθητήρες** βασίζονται στις αλλαγές μάζας και στις επακόλουθες μεταβολές των συχνοτήτων συντονισμού που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του αισθητήρα παρουσία αερίων αναλυτών.

Οι **ηλεκτροχημικοί αισθητήρες** τέλος, όπου η χημική πληροφορία μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, χωρίζονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες: τους αμπερομετρικούς, τους αγωγιμομετρικούς και τους ποτενσιομετρικούς.

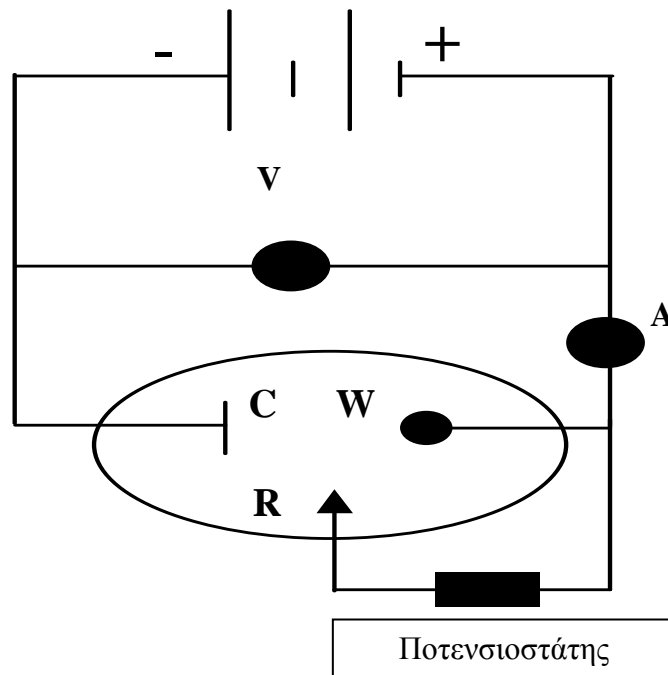
Οι **αγωγιμομετρικοί** αισθητήρες βασίζονται στην μέτρηση της μεταβολής της αγωγιμότητας του προς ανάλυση διαλύματος. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και η αλγεβρική τιμή της εξαρτάται από το φορτίο των ιόντων, την κινητικότητά τους, αλλά και τη σταθερά διάστασής τους. Επομένως, για να χρησιμοποιηθεί αγωγιμομετρικός αισθητήρας θα πρέπει κατά τη χημική ή βιολογική αναγνώριση να υπάρχει αλλαγή στον αριθμό των ιόντων, το φορτίο τους ή την κινητικότητά τους.

Οι **ποτενσιομετρικοί** αισθητήρες χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες, τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (Ion Selective Electrodes - ISEs) και τους αισθητήρες επαγόμενου πεδίου (Field Effect Transistors - FETs). Στα ISEs καταγράφεται το δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια μίας μεμβράνης (στερεής ή υγρής) ως προς ένα 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.

Οι αισθητήρες επαγόμενου πεδίου (FETs) βασίζονται 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.

Οι **αμπερομετρικοί** αισθητήρες τέλος, 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 2.



Εικόνα 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.

1.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

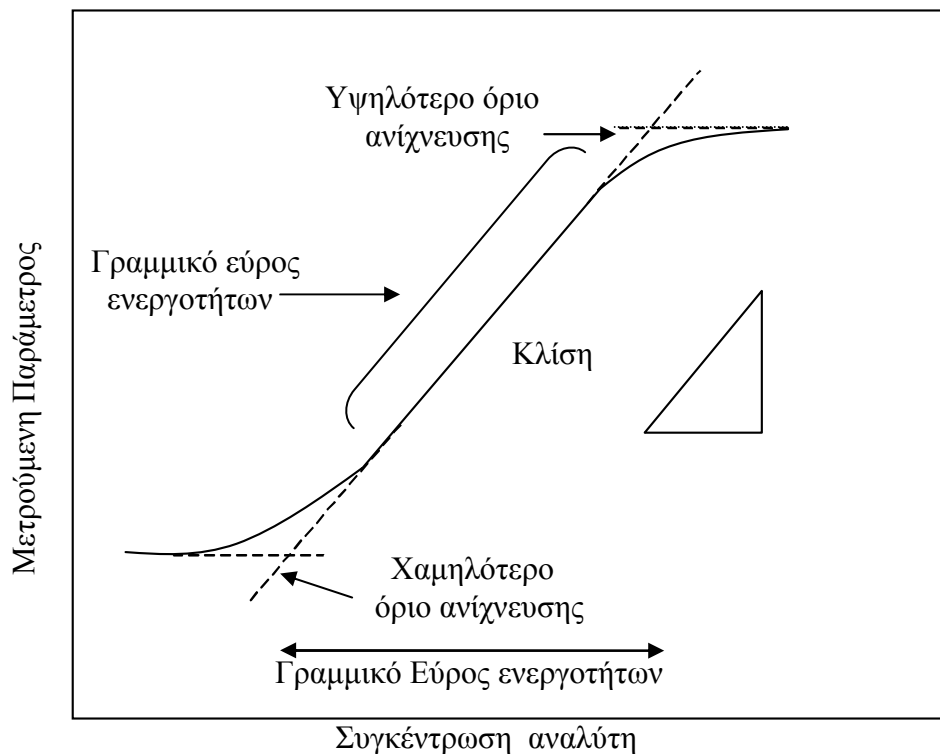
Για κάθε αισθητήρα χρειάζεται να καθιερωθούν κριτήρια που να περιγράφουν τη λειτουργία του και να επιτρέπουν την αξιολόγηση αλλά και τη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών αποτελεσμάτων. Η λειτουργία ενός αισθητήρα περιγράφεται από την καμπύλη βαθμονόμησης από την οποία εξάγονται μερικά από τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα όπως η ευαισθησία, το εύρος απόκρισης και το όριο ανίχνευσης. Σημαντικά χαρακτηριστικά επίσης είναι ο χρόνος απόκρισης, ο χρόνος ζωής και η επιλεκτικότητα του αισθητήρα στον αναλύτη^{6,7}.

Καμπύλη Βαθμονόμησης

Είναι η γραφική παράσταση της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του αναλύτη (Εικόνα 3). Προκύπτει από τη βαθμονόμηση του αισθητήρα, η οποία πραγματοποιείται είτε με προσθήκη γνωστής ποσότητας του αναλύτη είτε με χρήση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

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.



Εικόνα 3: Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης

Ευαισθησία

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 ευαισθησίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ακρίβειας στον ποσοτικό προσδιορισμό του αναλύτη. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που καθορίζουν την ευαισθησία 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 ή 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 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.

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 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, 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.

Χρόνος ζωής

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

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.

1.4 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

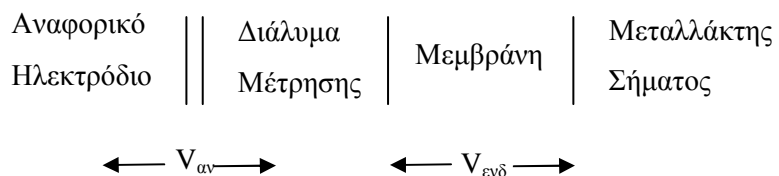
Η ποτενσιομετρία είναι το πεδίο της ηλεκτροαναλυτικής χημείας στο οποίο μετράται το δυναμικό ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου σε συνθήκες αμελητέας διαρροής ηλεκτρικού ρεύματος ($I \leq 10^{-10} \text{ A}$)⁸. Το μετρούμενο δυναμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μιας αναλυτικής ποσότητας. Η μέτρηση του δυναμικού πραγματοποιείται με το ποτενσιόμετρο, ένα όργανο με πολύ μεγάλη εσωτερική αντίσταση, συνήθως μεγαλύτερη του $10^{12} \Omega$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή ροή ρεύματος διαμέσου του στοιχείου με συνέπεια να είναι μηδενική η επίδραση στην ισορροπία των αντιδράσεων των ηλεκτροχημικών στοιχείων. Η ποτενσιομετρία διακρίνεται σε δύο αναλυτικές τεχνικές⁹: α) στην **άμεση ποτενσιομετρία**, όπου προσδιορίζεται η ενεργότητα ή η συγκέντρωση μίας συγκεκριμένης χημικής ουσίας άμεσα από το δυναμικό του στοιχείου και β) στην **έμμεση ποτενσιομετρία** και τις **ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις**, όπου προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη βάσει του όγκου του τιτλοδότη στο ισοδύναμο σημείο μιας τιτλοδότησης. Το ισοδύναμο σημείο υπολογίζεται από το μετρούμενο δυναμικό του στοιχείου.

1.5 ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ (ISEs)

Τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία των ποτενσιομετρικών αισθητήρων. Με τη χρήση ενός στοιχείου *ISE*, δηλαδή ενός *ISE* και ενός εξωτερικού ημιστοιχείου αναφοράς, είναι εφικτός ο άμεσος προσδιορισμός της συγκέντρωσης ενός αναλύτη στο δείγμα. Ο αναλύτης είναι κάποιο ιόν ενώ το αισθητήριο στοιχείο του *ISE* είναι επιλεκτικό προς το ανάλυση ιόν. Υπάρχουν επιλεκτικά ηλεκτρόδια για κατιόντα και για ανιόντα.

Το πρώτο *ISE* που κατασκευάστηκε ήταν το επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ύαλου για το κατιόν του υδρογόνου και κατασκευάστηκε από τον Cremer το 1906⁸¹⁰. Η καθιέρωση όμως των *ISEs* ήρθε μετά από μερικές δεκαετίες όταν οι M. Frant και J. Ross κατασκεύασαν ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο που αποκρινόταν αντιστρεπτά στα φθοριούχα ιόντα¹¹. Έκτοτε πλήθος επιλεκτικών ηλεκτροδίων¹²¹³ έχουν κατασκευαστεί για ιόντα όπως Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ag^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , ClO_4^- .

Στα *ISEs* η χημική αναγνώριση του αναλύτη πραγματοποιείται στο αισθητήριο στοιχείο που βρίσκεται στην επιφάνεια του χημικού αισθητήρα και βρίσκεται σε επαφή με τον μεταλλάκτη σήματος. Αποτελείται συνήθως από μη υδατοδιαλυτές ουσίες, και περιέχει ποσότητα μιας ακινητοποιημένης ενεργής ουσίας, η οποία επιδρά επιλεκτικά με τον αναλύτη. Η απόκριση των διαφόρων υλικών σε συγκεκριμένους αναλύτες πραγματοποιείται μέσω μιας ισορροπία ανταλλαγής ή ιονανταλλαγής στη διεπιφάνεια μεμβράνης/διαλύματος ανάλυσης, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δυναμικού μεμβράνης. Η μέτρηση του δυναμικού της μεμβράνης πραγματοποιείται έμμεσα με τη μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (HEΔ) του ηλεκτροχημικού στοιχείου:



Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δυναμικού της μεμβράνης στα *ISEs* είναι: $E = E_0 + 0,05916/n \log[X]$ ¹⁴. Όπου E_0 περιέχονται όλα στα σταθερά δυναμικά του συστήματος όπως το δυναμικό του αναφορικού ηλεκτροδίου και το δυναμικό επιδιαλύτωσης. Η θεωρητική λοιπόν απόκριση των *ISEs* είναι περίπου 59,2mV/ανά τάξη μεγέθους της συγκέντρωσης του αναλύτη για μονοσθενή ιόντα.

1.6 ΕΙΔΗ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Τα *ISEs* χωρίζονται, βάσει της κατασκευής τους, σε τρεις κατηγορίες: τα *ISEs* υγρής πολυμερικής μεμβράνης,, στερεάς επαφής (SC) και τα ηλεκτρόδια ειδικού τύπου.

ISE υγρής πολυμερικής μεμβράνης

Τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου είναι ηλεκτροχημικά ημιστοιχεία που το αισθητήριο στοιχείο τους είναι επιλεκτικές πολυμερικές μεμβράνες. Η μεμβράνη είναι μια οργανική φάση πρακτικά μη αναμίξιμη με το υδατικό διάλυμα ανάλυσης. Η χημική αναγνώριση βασίζεται στην επιλεκτική κατανομή ιόντων επί της μεμβράνης. Το στοιχείο του *ISE* συμπληρώνεται με ένα δεύτερο ημιστοιχείο, ένα αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο μετάλλου/ κορεσμένου άλατος μετάλλου σε περίσσεια ανιόντος X^- , που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Σύσταση της Υγρής Πολυμερικής μεμβράνης

Η υγρή πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιείται στα *ISE* είναι μια οργανική λιπόφιλη στοιβάδα, μη αναμίξιμη με το προς ανάλυση υδατικό διάλυμα. Τα κυριότερα συστατικά της είναι ο *ιονομεταφορέας* 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.

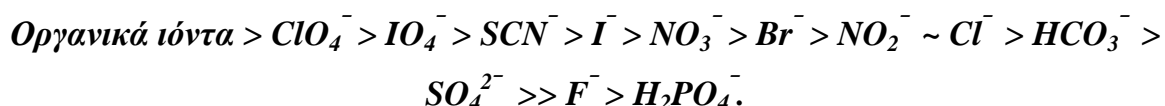
Ο *ιονομεταφορέας* αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό της μεμβράνης αφού είναι η ενεργή ουσία της μεμβράνης. Η επιλεκτική απόκριση του *ISE* στον αναλύτη εξαρτάται από τον ιονομεταφορέα αφού αλληλεπιδρά με τα προς ανίχνευση ιόντα και αυξάνει το βαθμό κατανομής των ιόντων στην μεμβράνη. Οι ιονομεταφορείς είναι ευκίνητες υδρόφοβες ανόργανες ή οργανικές ενώσεις και διακρίνονται ανάλογα με το φορτίο τους στη μη συμπλεγμένη μορφή σε τρεις κατηγορίες:

- *Ιονανταλλάκτες*
- *Ουδέτεροι ιονομεταφορείς*
- *Φορτισμένοι ιονομεταφορείς*

Για την επίτευξη ικανοποιητικής επιλεκτικότητας σε κάποιο ιόν απαιτείται η επιλεκτική συμπλοκοποίηση του ιονομεταφορέα με το προς ανάλυση ιόν. Η λιποφιλικότητα του ιονομεταφορέα παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στην κινητική της αντίδρασης απόκρισης των *ISEs* όσο και στον χρόνο ζωής του. Η αύξηση της λιποφιλικότητας των ιονομεταφορέων επιτυγχάνεται με την προσθήκη μακριών

λιπόφιλων¹⁵ αλυσίδων στη δομή του ιονομεταφορέα, αυξάνοντας το χρόνο ζωής του E.H.I, ελαττώνοντας όμως την απόκριση του ηλεκτροδίου στα προς ανάλυση ιόντα λόγω κινητικών περιορισμών.

Όσον αφορά στους ανιονανταλλάκτες ως ιονομεταφορείς σε E.H.I, η συμπεριφορά τους εξαρτάται από την ικανότητα εκχύλισης των ανιόντων από το υδατικό διάλυμα προς τη λιπόφιλη μεμβράνη. Η εκχύλιση αυτή καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης των ανιόντων η οποία ονομάζεται κλασσική ανιοντική σειρά επιλεκτικότητας του *Hofmeister*¹⁶:



Η παραπάνω σειρά εκφράζει την τάση των ανιόντων να εκχυλιστούν στη λιπόφιλη μεμβράνη για αυτό και ονομάζεται σειρά λιποφιλικότητας. Σε πολλές περιπτώσεις όμως λόγω της επιλεκτικής αλληλεπίδρασης του ιονομεταφορέα με το προς ανάλυση ιόν η σειρά επιλεκτικότητας αποκλίνει από την σειρά *Hofmeister*.

Ο *πλαστικοποιητής* είναι ο οργανικός διαλύτης των συστατικών της μεμβράνης και ειδικά του πολυμερούς που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται σε στερεή μορφή¹⁷. Τα κύρια χαρακτηριστικά του πλαστικοποιητή είναι η διηλεκτρική σταθερά του, η λιποφιλία και η δυνατότητα αλληλεπίδρασης με τον ιονομεταφορέα Η περιεκτικότητα του πλαστικοποιητή στη μεμβράνη είναι περίπου 65% (w/w)¹⁸. Οι μεμβράνες με τη συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε πλαστικοποιητή, παρουσιάζουν καλύτερες φυσικές ιδιότητες¹⁹, διασφαλίζοντας έτσι σχετικά υψηλές κινητικότητες των συστατικών της μεμβράνης. Μείωση στην περιεκτικότητα του πλαστικοποιητή, προκαλεί αλλαγή στην αντίσταση της μεμβράνης καθιστώντας αδύνατες τις ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

Το *πολυμερές* αποτελεί το υπόστρωμα της μεμβράνης. Το κριτήριο για την επιλογή του καταλληλότερου πολυμερούς είναι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (Tg), η θερμοκρασία δηλαδή στην οποία το πολυμερές μεταβαίνει από τη στερεή στην υγρή κατάσταση. Σε θερμοκρασία χαμηλότερη της Tg το πολυμερές είναι σκληρό και εύθραυστο ενώ σε μεγαλύτερη είναι μαλακό και εύκαμπτο.

Το πιο συνηθισμένο πολυμερές που χρησιμοποιείται σε μεμβράνες είναι το PVC²⁰. Για την χρήση του απαιτείται και η προσθήκη πλαστικοποιητή που διαλυτοποιεί το πολυμερές. Για τη βελτιστοποίηση του πολυμερούς ως προς την ικανότητα προσκόλλησης του στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων έχουν συντεθεί τροποποιημένες μορφές του PVC που περιέχουν ομάδες υδρόξυ, άμινο ή καρβοξυλικές. Η τυπική

περιεκτικότητα των μεμβρανών σε PVC είναι 33% (w/w). Εκτός από το PVC υπάρχουν και άλλα πολυμερή όπως η πολυουρεθάνη και το silicone rubber.

B) 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 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.

Τέτοιου τύπου επιλεκτικά ηλεκτρόδια βασίζονται είτε σε μεμβράνες ομογενείς όπου παρασκευάζονται από μια μόνο ένωση ή ομογενές μείγμα ουσιών, π.χ. AlCl , Ag_2S , LaF_3 είτε σε ετερογενείς όπου η ηλεκτρενεργή ουσία κατανέμεται ανομοιόμορφα σ' ένα αδρανές υλικό (silicon rubber ή υδρόφοβος γραφίτης),

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^{21} που αποδίδεται στο σχηματισμό οξειδίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου, π.χ. Ga_2O_3 και Sb_2O_3 , τα οποία αλληλεπιδρούν με τα πρωτόνια του δείγματος.

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.

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.

1.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Ο μηχανισμός απόκρισης και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των ISEs υγρής πολυμερικής μεμβράνης καθορίζονται τόσο από τη χημική σύσταση της πολυμερικής μεμβράνης, όσο και από την αλληλεπίδραση της με τον μεταλλάκτη σήματος. Το μοντέλο δυναμικού διεπιφάνειας φάσεων εξηγεί ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα²².

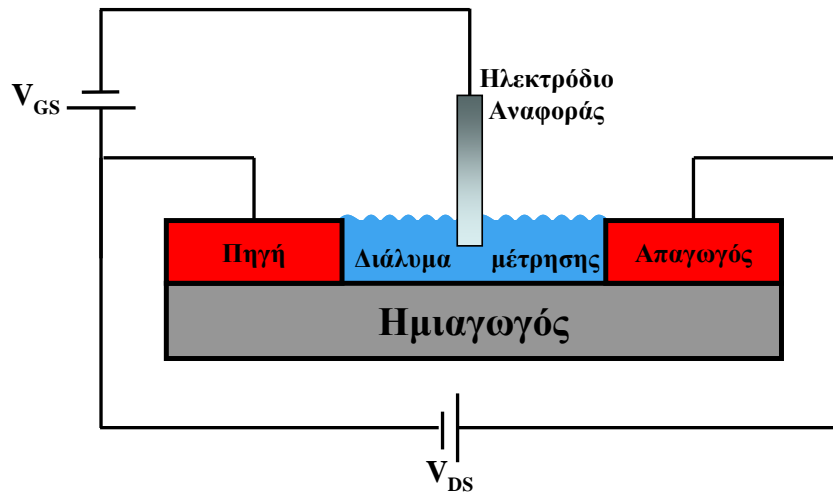
Σύμφωνα με αυτό, η χημική αναγνώριση του αναλύτη βασίζεται στη σύμπλεξη του με το ιοντοφόρο για τη δημιουργία του συμπλόκου ιοντοφόρου - αναλύτη. Η σύμπλεξη αυτή λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια της λιπόφιλης φάσης της μεμβράνης με το υδατικό διάλυμα, ενώ η κατανομή του συμπλόκου περιορίζεται στην εξωτερική επιφάνεια της υγρής πολυμερικής μεμβράνης. Οι μεμβράνες αυτές χαρακτηρίζονται επιφανειακά ενεργές (surface active membranes).

Στην περίπτωση των κατιοντικών αναλυτών, το ηλεκτρικό φορτίο του συμπλόκου ιοντοφόρου - κατιόντος αναλύτη είναι θετικότερο από αυτό του ελεύθερου ιοντοφόρου. Αντίθετα, στη περίπτωση των ανιοντικών αναλυτών το ηλεκτρικό φορτίο του συμπλόκου ιοντοφόρου - ανιόν αναλύτη είναι αρνητικότερο. Έτσι, για τα ηλεκτρικά ουδέτερα ιοντοφόρα, το ηλεκτρικό φορτίο του συμπλόκου γίνεται θετικό ή αρνητικό αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή του φορτίου συντελεί στη μεταβολή του δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών (εσωτερική και εξωτερική) της μεμβράνης.

1.8 ΙΟΝΤΟΕΚΛΕΚΤΙΚΑ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ (ISFETS)

Τα Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου επαφής μετάλλου - οξειδίου (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors - MOSFETs) χρησιμοποιούνται στους υπολογιστές και σε άλλα ηλεκτρικά κυκλώματα ως διακόπτες ελέγχου ροής ηλεκτρικού ρεύματος. Τα MOSFETs εμφανίζουν έντονη ευαισθησία σε μόλυνση της επιφάνειας από ιόντα. Η μελέτη αυτής της ευαισθησίας οδήγησε στην ανάπτυξη των Ιοντοεπιλεκτικών Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (ISFETs). (Εικόνα 4)

Τα ISFETs, σε σχέση με τα ISEs, μπορούν να εκτεθούν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και πιέσεις, δίνουν τη δυνατότητα κατασκευής – πολυαισθητήρων και τη δυνατότητα να περιοριστούν οι διαστάσεις των χημικών αισθητήρων στην κλίμακα των μικρομέτρων (μm).



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση του κυκλώματος ηλεκτροχημικών μετρήσεων ενός ISFET

Στο ISFET το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται από τη συσσώρευση φορτίου, των ιόντων του διαλύματος του αναλύτη, στην επιφάνεια της πύλης. Η διάχυση των ιόντων διαμέσου του οξειδίου ή της ηλεκτροχημικά ενεργής μεμβράνης είναι αρκετά αργή διαδικασία και συνεπώς δε λαμβάνεται υπόψη, δεδομένου ότι η απόκριση των συγκεκριμένων διατάξεων είναι σχεδόν άμεση.

Η τροποποίηση της επιλεκτικότητας των ISFETs πραγματοποιείται μέσω εναπόθεσης υγρής πολυμερικής μεμβράνης επιφάνεια του μετάλλου της Πύλης. Αυτοί οι χημικοί αισθητήρες χαρακτηρίζονται ως Chemical Sensitive Field Effect Transistors (ChemFETs). Σύμφωνα με τη IUPAC, όλα τα FETs των οποίων η Πύλη μπορεί να αλληλεπιδρά χημικά με μια ουσία ονομάζονται ChemFET (Chemical Sensitive Field Effect Transistors)^{23,24}.

Το πρώτο ChemFET κατασκευάστηκε το 1975²⁵ και βασιζόταν σε ένα pH-ISFET στο οποίο είχε εναποτεθεί μια πολυμερική μεμβράνη επιλεκτική στα ιόντα του καλίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται έκτοτε πλήθος ChemFETs επιλεκτικά τόσο για κατιόντα όσο και για ανιόντα που χρησιμοποιούνται σε κλινικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις^{26,27,28,29,30,31}.

Στα ChemFETs, η πολυμερική μεμβράνη που εναποτίθεται στην επιφάνεια της πύλης, έρχεται σε επαφή στην εξωτερική επιφάνεια με το υδατικό δείγμα και με τον μετατροπέα σήματος. Η χημική αναγνώριση του ιόντος του αναλύτη πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο που συμβαίνει και στα ISEs. Το αναλυτικό σήμα των ChemFETs βασίζεται στην κατανομή των ιόντων του αναλύτη στη φάση της πολυμερικής

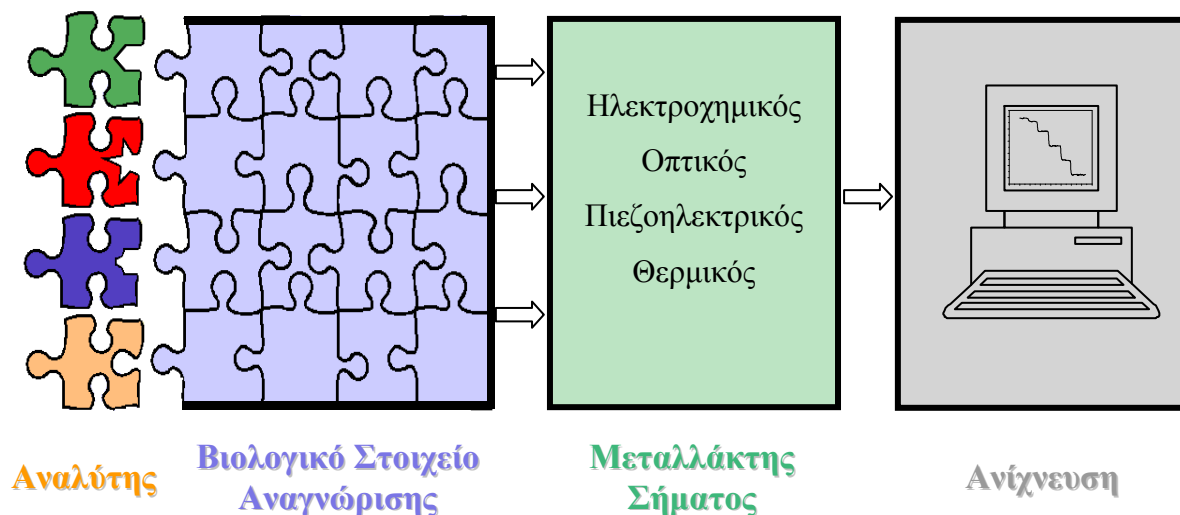
μεμβράνης, που προκαλεί μεταβολή του δυναμικού της μεμβράνης. Η κατανομή των ιόντων του αναλύτη λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Η μεταβολή του δυναμικού της μεμβράνης μετασχηματίζεται σε ηλεκτρικό σήμα μέσω του FET που παίζει το ρόλο του μεταλλάκτη σήματος.

1.9 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Ορισμός – Αρχή Λειτουργίας

Οι βιοαισθητήρες βρίσκονται στο προσκήνιο της έρευνας τα τελευταία 30 χρόνια, ενώ ραγδαία είναι η εξέλιξη στον τομέα αυτό κυρίως τα τελευταία 15 χρόνια. Η ανάπτυξη του πρώτου βιοαισθητήρα το 1962 από τον Clark^{32,33} έθεσε τις βάσεις για τη σύζευξη διαφορετικών επιστημονικών πεδίων όπως της χημείας, της φυσικής, της επιστήμης υλικών και της βιοτεχνολογίας με απώτερο στόχο τη σχεδίαση και ανάπτυξη βελτιωμένων, καινοτόμων και πιο αξιόπιστων συστημάτων βιοαισθητήρων. Η ιδιαιτερότητα που εμφανίζουν τα συστήματα βιοαισθητήρων σε σύγκριση με άλλα αναλυτικά όργανα έγκειται στο γεγονός ότι συνδυάζουν την ευαισθησία των χημικών αισθητήρων και την επιλεκτικότητα των βιολογικών μηχανισμών αναγνώρισης.

Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση της Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ο βιοαισθητήρας ορίζεται ως «Μία αυτόνομη και ολοκληρωμένη συσκευή ικανή να παρέχει ποσοτικές αναλυτικές πληροφορίες χρησιμοποιώντας ένα βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης που βρίσκεται σε άμεση επαφή με ένα μεταλλάκτη σήματος^{34,35}. Τα βιολογικά μόρια στα συστήματα των βιοαισθητήρων αλληλεπιδρούν με την προς ανάλυση ουσία και κατά την επιλεκτική βιολογική αντίδραση παράγεται το αναλυτικό σήμα. Απαραίτητη προϋπόθεση για ένα βιοαισθητήρα είναι το βιολογικό μόριο να βρίσκεται σε στενή επαφή τόσο με τον αναλύτη όσο και με το μεταλλάκτη σήματος. Οι βιοαισθητήρες αποτελούνται από δύο βασικά τμήματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 5 , το βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης και το φυσικοχημικό μεταλλάκτη σήματος.



Εικόνα 5. Γενικό διάγραμμα λειτουργίας των βιοαισθητήρων.

Βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης

Το βιολογικό στοιχείο αναγνώρισης αποτελεί το πιο σημαντικό τμήμα ενός βιοαισθητήρα³⁶. Πρόκειται για ένα βιολογικό μόριο το οποίο βρίσκεται στη διεπιφάνεια του βιοαισθητήρα με το δείγμα και αλληλεπιδρά επιλεκτικά μόνο με την προς ανάλυση ουσία χωρίς να επηρεάζεται από την παρουσία παρεμποδίζοντων ουσιών. Το βιολογικό μόριο είτε αποικοδομεί την προς ανάλυση ουσία είτε υφίσταται κάποιες μεταβολές στη δομή του ή στις βιολογικές ή φυσικοχημικές του ιδιότητες κατά την επιλεκτική βιολογική αναγνώριση. Ανάλογα με την αλληλεπίδραση του βιομορίου και του αναλύτη οι βιοαισθητήρες διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, κατάλυσης και συγγένειας³⁷.

Μεταλλάκτης σήματος

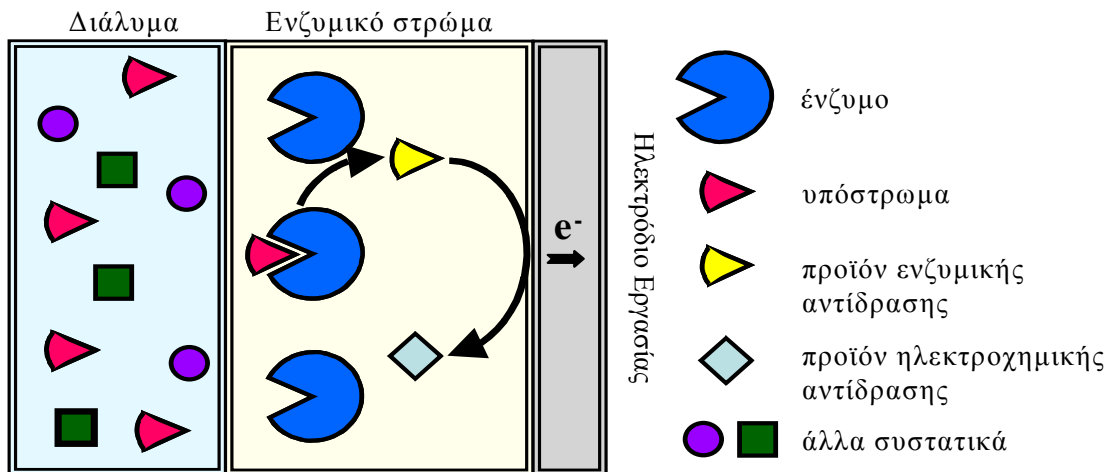
Ο μεταλλάκτης σήματος μετατρέπει τις μεταβολές που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση βιολογικού μορίου με τον αναλύτη σε σήμα το οποίο στη συνέχεια υφίσταται την κατάλληλη επεξεργασία και προκύπτει η αναλυτική πληροφορία. Ανάλογα με το σήμα που προκύπτει κατά τη βιολογική αναγνώριση και το είδος των αλλαγών που προκαλούνται στο σύστημα επιλέγεται ο καταλληλότερος μεταλλάκτης σήματος σε κάθε περίπτωση. Οι βιοαισθητήρες ανάλογα με το μεταλλάκτη σήματος που χρησιμοποιείται διακρίνονται σε ηλεκτροχημικούς, οπτικούς, πιεζοηλεκτρικούς και θερμικούς.

Ηλεκτροχημικοί Βιοαισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες είναι ευρέως διαδεδομένοι στη χημική ανάλυση εξαιτίας της δυνατότητάς τους να μετατρέπουν τη χημική πληροφορία σε ηλεκτρικό σήμα σε ένα μόνο στάδιο. Διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, στους αγωγιμομετρικούς, ποτενσιομετρικούς και αμπερομετρικούς αισθητήρες. Στους αγωγιμομετρικούς βιοαισθητήρες μετράται η μεταβολή στην αγωγιμότητα που προκύπτει από την αλλαγή του αριθμού, του φορτίου ή της κινητικότητας των ιόντων κατά τη βιολογική αναγνώριση του αναλύτη. Στους ποτενσιομετρικούς βιοαισθητήρες μετράται η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο σε συνθήκες μηδενικού ρεύματος, μετά την αποκατάσταση ισορροπίας. Η διαφορά δυναμικού είναι ανάλογη με το λογάριθμο της συγκέντρωσης του αναλύτη, σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst. Στους αμπερομετρικούς βιοαισθητήρες εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας και μετράται το ρεύμα που παράγεται κατά τη βιολογική αναγνώριση του αναλύτη.

Αμπερομετρικοί Βιοαισθητήρες

Οι αμπερομετρικοί βιοαισθητήρες βασίζονται στην ανίχνευση ηλεκτροχημικά ενεργών ουσιών που παράγονται ή καταναλώνονται κατά τη διαδικασία της βιολογικής αναγνώρισης μέσω της μέτρησης του ρεύματος που παράγεται κατά την οξείδωση ή αναγωγή των ηλεκτροενεργών ουσιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Η αρχή λειτουργίας ενός αμπερομετρικού ενζυμικού βιοαισθητήρα φαίνεται στην Εικόνα 6. Ο βιοαισθητήρας αποτελείται από το ενζυμικό στρώμα ή αλλιώς το αισθητήριο στοιχείο και το μεταλλάκτη που είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το υπόστρωμα διαχέεται προς το ενζυμικό στρώμα και δεσμεύεται από το ακινητοποιημένο ένζυμο. Κατά την ενζυμική αντίδραση προκύπτει το προϊόν το οποίο οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και παράγονται ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση που η ηλεκτροενεργή ουσία είναι κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης παρατηρείται αύξηση στο ρεύμα που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αναλύτη.



Εικόνα 6. Αρχή λειτουργίας ενός αμπερομετρικού ενζυμικού βιοαισθητήρα.

Σταθεροποίηση Ενζύμων

Τα ένζυμα ως βιοκαταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως σε υδατικά συστήματα. Η σταθερότητα των ενζύμων σε υδατικά διαλύματα είναι περιορισμένη καθώς συχνά προκαλείται αποδιάταξή τους. Παράλληλα όμως και οι οργανικοί διαλύτες δεν αποτελούν το καταλληλότερο μέσο για τα ένζυμα καθώς συμβάλλουν στην απενεργοποίησή τους. Ο βαθμός απενεργοποίησης εξαρτάται από το ένζυμο που χρησιμοποιείται και από το ποσοστό του νερού στο μέσο³⁸. Η παρουσία του νερού έστω και σε μικρό ποσοστό είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της καταλυτικής δράσης των ενζύμων³⁹. Έτσι σε κάθε περίπτωση πρέπει να βρίσκεται το καταλληλότερο μέσο ώστε όχι μόνο να είναι σταθερό το ένζυμο αλλά και δραστικό.

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη σταθερότητα των ενζύμων σε διάλυμα⁴⁰. Ένας βασικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία αφού τα ένζυμα είναι σταθερά σε μικρό εύρος θερμοκρασιών. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία οι δεσμοί υδρογόνου γίνονται πιο ασθενείς και οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μειώνονται. Έτσι σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η αποδιάταξη των ενζύμων. Μία άλλη σημαντική παράμετρος είναι το pH του περιβάλλοντος. Σε πολύ χαμηλές ή πολύ υψηλές τιμές pH τα ένζυμα υφίστανται υδρόλυση και απενεργοποιούνται. Πολλές φορές η παρουσία μικρής συγκέντρωσης αλάτων σε πρωτεϊνικά διαλύματα ευνοεί τη σταθερότητα της πρωτεΐνης. Ωστόσο όταν η συγκέντρωση του άλατος γίνεται πολύ μεγάλη αυξάνεται η επιφανειακή τάση του διαλύματος με αποτέλεσμα να παρατηρείται καταβύθιση της πρωτεΐνης και τελικά απενεργοποίησή της.

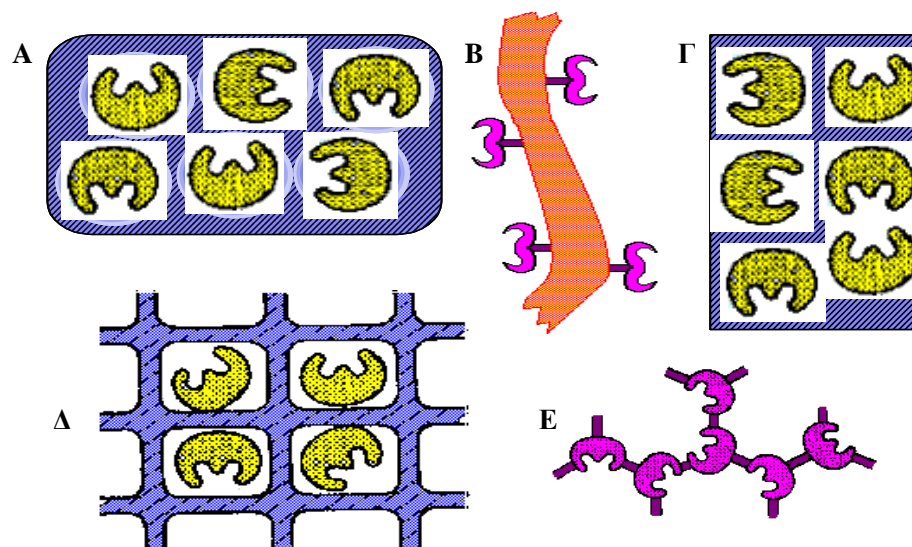
Για να αποφευχθεί η απενεργοποίηση των ενζύμων σε διάλυμα έχουν προταθεί πολλές διαδικασίες για τη σταθεροποίησή τους. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η σταθεροποίηση κατά την ακινητοποίησή τους σε στερεά υποστρώματα. Ο τρόπος αυτός σταθεροποίησης είναι ο πιο διαδεδομένος ειδικά στην περίπτωση των ενζυμικών βιοαισθητήρων, καθώς με την απευθείας ακινητοποίηση του ενζύμου στο μεταλλάκτη δεν απαιτείται επιπλέον σταθεροποίηση του ενζύμου. Η ακινητοποίηση πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα ένζυμα να διατηρούν την ενεργότητα και την επιλεκτικότητα τους και να είναι δυνατή η πρόσβαση του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο του ενζύμου. Οι κυριότερες μέθοδοι ακινητοποίησης περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Σταθεροποίηση Ενζύμων με Ακινητοποίηση

Διάφορα οργανικά και ανόργανα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για την ακινητοποίηση βιολογικών μορίων και συγκεκριμένα ενζύμων. Οι πιο βασικές μέθοδοι ακινητοποίησης των ενζύμων είναι η φυσική προσρόφηση, η ομοιοπολική δέσμευση, η παγίδευση, ο εγκλωβισμός και η διαμοριακή σύνδεση⁴¹ (Εικόνα 7).

Φυσική προσρόφηση

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος ακινητοποίησης είναι η φυσική προσρόφηση σε στερεά υλικά. Το ένζυμο συγκρατείται στο υλικό στήριξης μέσω ισχυρών ιοντικών αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου καθώς και ασθενών δυνάμεων Van der Waals ή υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων³⁸. Το ενεργό κέντρο του ενζύμου δεν επηρεάζεται κατά τη φυσική προσρόφηση με αποτέλεσμα να διατηρείται πλήρως η δραστηριότητα του ενζύμου. Ωστόσο πολύ συχνά παρατηρείται εκρόφηση του ενζύμου λόγω της ασθενούς δέσμευσής του στο υλικό στήριξης.



Εικόνα 7. Ακίνητοποίηση ενζύμων μέσω Α) φυσικής προσρόφησης, Β) ομοιοπολικής δέσμευσης, Γ) παγίδευσης, Δ) εγκλωβισμού και Ε) διαμοριακής σύνδεσης.

Ομοιοπολική δέσμευση

Πιο αποτελεσματική μέθοδο ακίνητοποίησης αποτελεί η ομοιοπολική δέσμευση σε επιφάνειες μέσω διαφόρων δραστικών ομάδων. Συνήθως ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μεταξύ των αμινομάδων, καρβοξυλομάδων, υδροξυλομάδων και θειολικών ομάδων των αμινοξέων του ενζύμου με τις αντίστοιχες δραστικές ομάδες της επιφάνειας του υλικού δέσμευσης³⁸. Για τη διατήρηση της δραστηρότητας του ενζύμου, οι συνθήκες των αντιδράσεων πρέπει να είναι ήπιες και τα αμινοξέα του ενεργού κέντρου είναι απαραίτητο να προστατεύονται ώστε να μη συμμετέχουν στον ομοιοπολικό δεσμό.

Φυσική Παγίδευση

Η παγίδευση ενζύμων στην επιφάνεια του μεταλλάκτη σήματος πραγματοποιείται μέσω μεμβρανών που έχουν διαφορετικά μεγέθη πόρων. Με αυτή τη μέθοδο ακίνητοποίησης το ένζυμο συγκρατείται κοντά στο μεταλλάκτη σήματος και διατηρεί πλήρως την ενεργότητα του. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται κατασκευάζονται συνήθως από οξική κυτταρίνη, πολυουραιθάνη, πολυτετραφθοροεθυλένιο (Teflon) και νάιλον. Χαρακτηριστικό των μεμβρανών είναι ότι επιτρέπουν τη διέλευση του αναλύτη προς το ενζυμικό στρώμα ενώ εμποδίζουν τη διέλευση μεγάλων μορίων του δείγματος προστατεύοντας έτσι το ένζυμο. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μικρή σταθερότητα.

Εγκλωβισμός

Ο εγκλωβισμός ενζύμων σε τρισδιάστατα πολυμερικά πλέγματα πραγματοποιείται μέσω διαφόρων μεθόδων πολυμερισμού. Το πλέγμα προκύπτει κατά το συμπολυμερισμό των κατάλληλων μονομερών παρουσία του ενζύμου. Με τον τρόπο αυτό ελέγχονται οι συνθήκες ακινητοποίησης του ενζύμου. Ωστόσο η αστάθεια των πολυμερικών πλεγμάτων αποτελεί βασικό μειονέκτημα της μεθόδου.

Διαμοριακή σύνδεση

Μία ακόμη μέθοδος χημικής ακινητοποίησης πραγματοποιείται μέσω διαμοριακής σύνδεσης των ενζύμων. Τα ενζυμικά μόρια συνδέονται μεταξύ τους μέσω διαφόρων συνδετικών κρίκων, όπως η γλουταραλδεϋδη και τελικά σχηματίζεται ένα πρωτεϊνικό πλέγμα. Μεγάλες συγκεντρώσεις του ενζύμου πρέπει να αποφεύγονται καθώς στην περίπτωση αυτή είναι πολύ πιθανό να προκύψει πλέγμα ενζύμων με μειωμένη δραστικότητα³⁸.

Γενικά η ακινητοποίηση ενζύμων σε επιφάνειες στερεών υποστρωμάτων περιορίζει την απενεργοποίησή τους μέσω διαδικασιών όπως είναι η συσσωμάτωση και η πρωτεόλυση. Ο βαθμός σταθεροποίησης που επιτυγχάνεται διαφέρει, ανάλογα με το ένζυμο και το υπόστρωμα ακινητοποίησης. Για αυτό άλλωστε γίνονται μελέτες βελτιστοποίησης σε κάθε περίπτωση, ώστε να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες για την ακινητοποίηση των ενζύμων.

1.10 ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ημιαγωγός είναι ένα κρυσταλλικό υλικό με αγωγιμότητα ενδιάμεση ενός αγωγού και ενός μονωτή. Τα ημιαγωγικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή διόδων και τρανζίστορ και κατά επέκταση στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Οι πρώτοι ημιαγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων στις ηλεκτρικές συσκευές, είναι στοιχεία όπως το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge). Το 1947 οι Schokley, Bardeen και Brattain κατασκεύασαν το πρώτο τρανζίστορ στα Bell Labs των ΗΠΑ.

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται στους στοιχειακούς ημιαγωγούς (Si, Ge) και στους σύνθετους αγωγούς που αποτελούνται από άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες του περιοδικού πίνακα. Οι σύνθετοι αγωγοί μπορούν να αποτελούνται από δύο διαφορετικά στοιχεία (δυναδικές ενώσεις). Χαρακτηριστικό παράδειγμα των ενώσεων αυτών είναι οι ημιαγωγοί III-V και II-VI. Οι ημιαγωγοί III-V προέρχονται από τη

στοιχειομετρική ανάμιξη στοιχείων της ομάδας III (Ga, Al, In) με στοιχεία της ομάδας V (N, As, P, Sb). Οι σύνθετοι ημιαγωγοί που προέρχονται από τη στοιχειομετρική ανάμιξη στοιχείων της ομάδας III, αποκλειστικά με άζωτο (N), ονομάζονται III-νιτρίδια.

Η ομάδα των III-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.⁴²

Στους συνθέτους ημιαγωγούς 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).

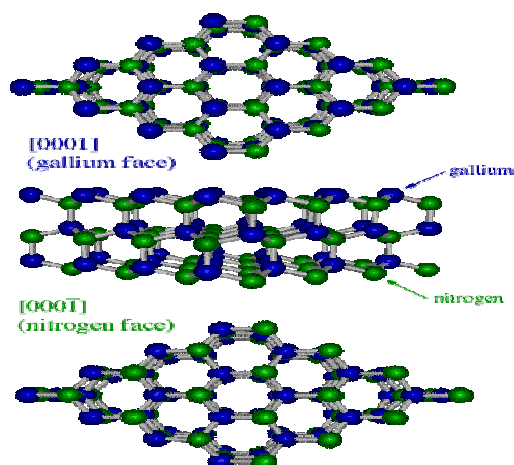
1.11 ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΑΛΛΙΟΥ GaN

Ο κρύσταλλος του Νιτρίδιου του Γαλλίου λόγω της αυξημένης θερμικής σταθερότητας (>600°C) και τη μεγάλη αντοχή ως προς τη χημική διάβρωση που παρουσιάζει είναι ιδανικό υλικό για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Τα III-νιτρίδια εκτός από τη χρήση τους για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων, επιδεικνύουν ικανότητες ανίχνευσης τοξικών, διαβρωτικών και άλλων αερίων,^{43,44} ενώ έχει αναφερθεί και η απόκρισή τους σε διάφορους υγρούς διαλύτες^{45,46,47} και πολυμερή⁴⁸. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι ο κρύσταλλος GaN μετώπου Ga, αποκρίνεται στα ανιόντα και το pH^{49,50,51,52,53,54,55,56,57}.

Τα άτομα στους ημιαγωγούς III - Νιτρίδια, ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος, όπως πίεση και θερμοκρασία, διατάσσονται με διάφορους τρόπους ώστε να σχηματίζουν την κρυσταλλική δομή τους. Τα III - Νιτρίδια κρυσταλλώνονται είτε σε μετασταθή κυβική δομή σφαλερίτη (zincblende), είτε σε εξαγωνική δομή βουρτζίτη (wurtzite).

Η πιο σταθερή κρυσταλλική δομή είναι αυτή της εξαγωνικής δομής πυκνής διάταξης (hexagonal close packed - hcp) - δομής βουρτζίτη (Εικόνα 8)⁵⁸, η οποία στην περίπτωση του ημιαγωγού του Νιτρίδιου του Γαλλίου (GaN) αποτελείται από ένα άτομο του Γαλλίου (Ga) και ένα άτομο Αζώτου (N) που ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό. Κάθε άτομο Γαλλίου (Ga) συνδέεται ομοιοπολικά με 4 γειτονικά άτομα Αζώτου (N)

σχηματίζοντας κανονικό τετράεδρο. Ομοίως και κάθε άτομο Αζώτου (N) συνδέεται με 4 γειτονικά άτομα γαλλίου.



Εικόνα 8: Εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hexagonal close packed - hcp) - δομής βουρτζίτη και κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης $[0001]$ και $[000\bar{1}]$.

Οι πιο συνηθισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης των ημιαγωγών ΙΙΙ - Νιτρίδιων με δομή βουρτζίτη είναι οι $[0001]$ και $[000\bar{1}]$, στις οποίες εμφανίζεται διαφορετική «πολικότητα». Στη διεύθυνση $[0001]$ οι δεσμοί ξεκινούν από ένα άτομο Γαλλίου (Ga) του κρυστάλλου και καταλήγουν σ' ένα άτομο Αζώτου (N) και το υλικό χαρακτηρίζεται ως μετώπου Γαλλίου (Ga-face) (Εικόνα 8). Στην αντίθετη κατεύθυνση $[000\bar{1}]$, οι δεσμοί ξεκινούν από ένα άτομο Αζώτου (N) και καταλήγουν σε ένα άτομο Γαλλίου (Ga) και τότε έχουμε πολικότητα μετώπου Αζώτου (N-face) (Εικόνα 8).

Στην επιφάνεια του κρυστάλλου μετώπου Γαλλίου (Ga-face), κάθε άτομο του Γαλλίου (Ga) έχει έναν ακόρεστο δεσμό (dangling bond), υψηλής ηλεκτρονικής συγγενείας (electron affinity), ο οποίος πρέπει να καλυφθεί από ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στο άτομο του Γαλλίου (Ga) και το άτομο του Αζώτου (N), έχει ως αποτέλεσμα την πόλωση του δεσμού προς το Αζωτο (N). Κατά συνέπεια το άτομο του Γαλλίου (Ga) παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων (οξύ κατά Lewis) σε σχέση με του Αζώτου (N). Η ιδιότητα αυτή του ατόμου του Γαλλίου (Ga), έχει ως αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά με βάσεις κατά Lewis, όπως νερό, θειόλες, αλκοόλες^{59,60,61,62,63} και κυρίως ανόργανα ανιόντα. Έτσι, στην επιφάνεια του κρυστάλλου του Νιτρίδιου του Γαλλίου (GaN) (0001) με πολικότητα μετώπου Γαλλίου (Ga-face), τα άτομα του Γαλλίου (Ga) λειτουργούν ως καθορισμένες θέσεις (fixed sites)

αλληλεπίδρασης, οι οποίες αλληλεπιδρούν με αναλύτες που συμπεριφέρονται ως βάσεις κατά Lewis.

Οι ημιαγωγοί των ΙΙΙ-νιτριδίων 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). Ετεροεπαφή είναι η διεπαφή που εμφανίζεται μεταξύ δύο στρωμάτων ή περιοχών ανόμοιων κρυσταλλικών ημιαγωγών. Αυτά τα ημιαγωγικά υλικά έχουν άνισα ενεργειακά χάσματα. Ο συνδυασμός πολλαπλάσιων ετεροεπαφών από κοινού σε μια συσκευή καλείται ετεροδομή. Ένας πιο σύγχρονος ορισμός αναφέρει ότι μια ετεροεπαφή είναι η διεπαφή μεταξύ δύο οποιωνδήποτε στερεάς κατάστασης υλικών συμπεριλαμβανομένων των κρυστάλλινων και άμορφων δομών μεταλλικού, μονωτή, και ημιαγωγικού υλικού.

Οι ημιαγωγοί των ΙΙΙ-νιτριδίων 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_2O_3), το καρβίδιο του πυριτίου (SiC), το πυρίτιο (Si) και το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs).

Ανάλογα με τις συνθήκες, τον τρόπο ανάπτυξης των ημιαγωγικών υλικών και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται μπορούν να προκύψουν νανοδομές ημιαγωγών. Νανοδομές ορίζουμε τις δομές που μια ή περισσότερες χωρικές διαστάσεις βρίσκονται στην περιοχή των νανομέτρων, ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) με διαστάσεις μέχρι 100nm . Μερικά παραδείγματα νανοδομών σε ημιαγωγικά υλικά είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), τα κβαντικά νήματα (quantum wires) και τα κβαντικά πηγάδια (quantum wells).

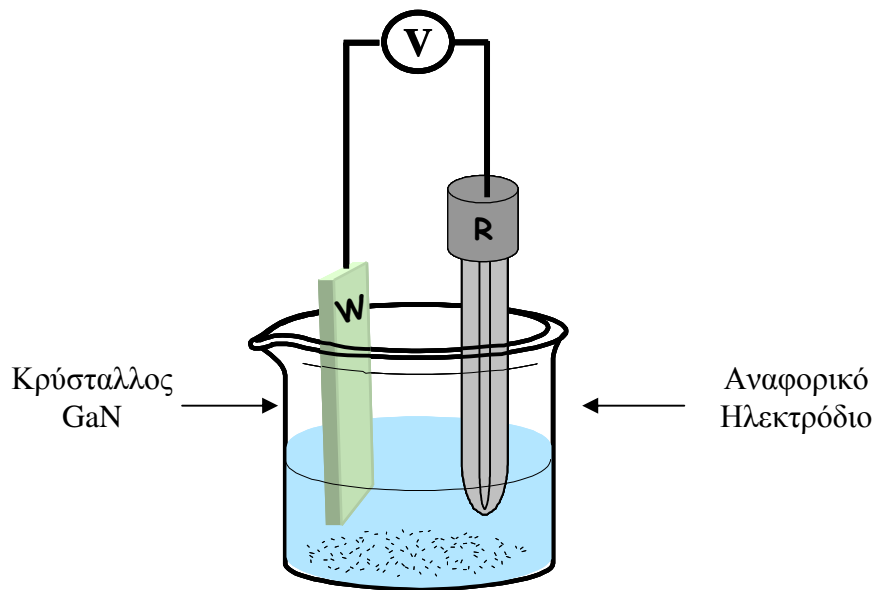
Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistors - FETs), που κατασκευάζονται από υλικά ετεροεπαφών της ομάδας των ΙΙΙ-νιτριδίων ονομάζονται HFETs (Heterojunction Field Effect Transistors) ή αλλιώς HEMTs (High Electron Mobility Transistors) Τα τρανζίστορ αυτά λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συχνότητες,⁶⁴ και αποδίδουν μεγαλύτερη ισχύ,⁶⁵ 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 εφαρμογές.

ΕΝΟΤΗΤΑ ΔΕΥΤΕΡΗ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.1 Ποτενσιομετρικοί Αισθητήρες GaN

Οι κρύσταλλοι του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) (0001), που κατασκευάστηκαν με την τεχνική επίταξης μοριακών δεσμών (MBE) πάνω σε υπόστρωμα Al_2O_3 στην Μικροηλεκτρονική του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, κόπηκαν σε διαστάσεις 5mm x 5mm, και για την ηλεκτρική επαφή τους εναποτέθηκε ένα στρώμα Ινδίου (In) στην άκρη της επιφάνειά τους. Μέσω χάλκινου καλωδίου, μικρής αντίστασης, συνδέθηκε το ηλεκτρόδιο με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 9. Όλες οι μεταλλικές επαφές καλύφθηκαν με εποξική κόλλα, ώστε να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική τους μόνωση από τα προς ανάλυση υδατικά διαλύματα.

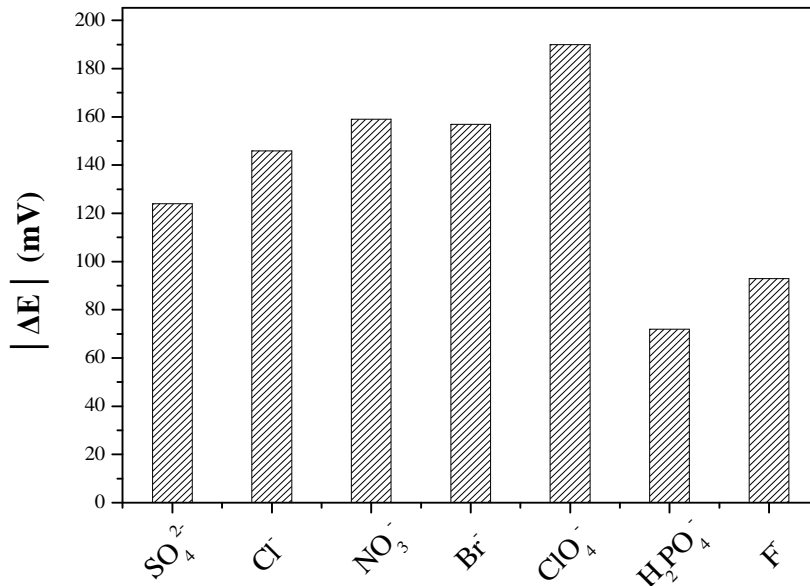


Εικόνα 9: Πειραματική διάταξη μέτρησης ποτενσιομετρικού αισθητήρα που βασίζεται στον κρύσταλλο του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN).

Μελέτη της Αλληλεπίδρασης του Κρυστάλλου GaN (0001) με Ανιόντα

Οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 50 mL απιονισμένου νερού με τη προσθήκη αλάτων μέχρι τελική συγκέντρωση 10^{-2}M . Η μέτρηση του δυναμικού των αισθητήρων GaN πραγματοποιήθηκε με το όργανο Keithley 6340 ως προς ένα αναφορικό ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται η συνολική απόκριση του GaN στα άλατα K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , KBr , $KClO_4$, KH_2PO_4 και KF . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου γίνεται αρνητικότερο, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Το γεγονός ότι η απόκριση στα ανιόντα διαφέρει αποτελεί επιβεβαίωση της επιλεκτικότητας του κρυστάλλου του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN). Η διαφορετική απόκριση του αισθητήρα στα διάφορα ιόντα εξαρτάται από τον αριθμό των καθορισμένων θέσεων αλληλεπίδρασης, καθώς επίσης από το ποσοστό κάλυψης αυτών, αλλά και από την ισχύ του δεσμού που σχηματίζεται ανάμεσα στο ανιόν και το άτομο του Γαλλίου (Ga).

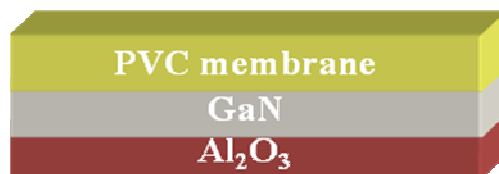


Αναλύτης	Συνολική Απόκριση (mV)
K_2SO_4	125
KCl	144
KNO_3	159
KBr	155
$KClO_4$	190
KH_2PO_4	72
KF	91

Εικόνα 10. Συνολική απόκριση του αισθητήρα GaN σε επτά διαφορετικά άλατα του καλίου, K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , KBr , $KClO_4$, KH_2PO_4 και KF .

2.2 Χρήση του GaN ως Μεταλλάκτη

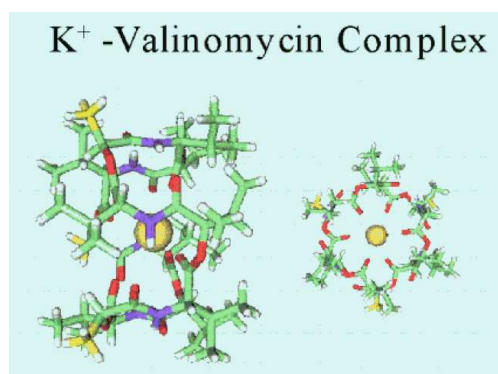
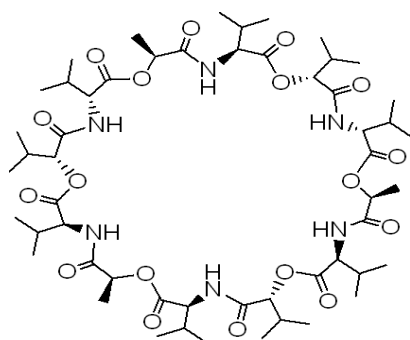
Εκτός από την άμεση απόκριση του κρυστάλλου στα ανιόντα μελετήθηκε επίσης η χρήση του GaN (0001) ως μεταλλάκτη σήματος. Στον κρύσταλλο του Νιτριδίου του γαλλίου (GaN) με διαστάσεις 5mm x 5mm έγινε εναπόθεση υγρής πολυμερικής μεμβράνης εικόνα 11. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες επιλεκτικές α) στα ιόντα καλίου (K^+) β) στα ιόντα αμμωνίου (NH_4^+) γ) στα ιόντα νατρίου (Na^+) και δ) στα νιτρικά (NO_3^-).



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση εναπόθεσης υγρής πολυμερικής μεμβράνης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου GaN

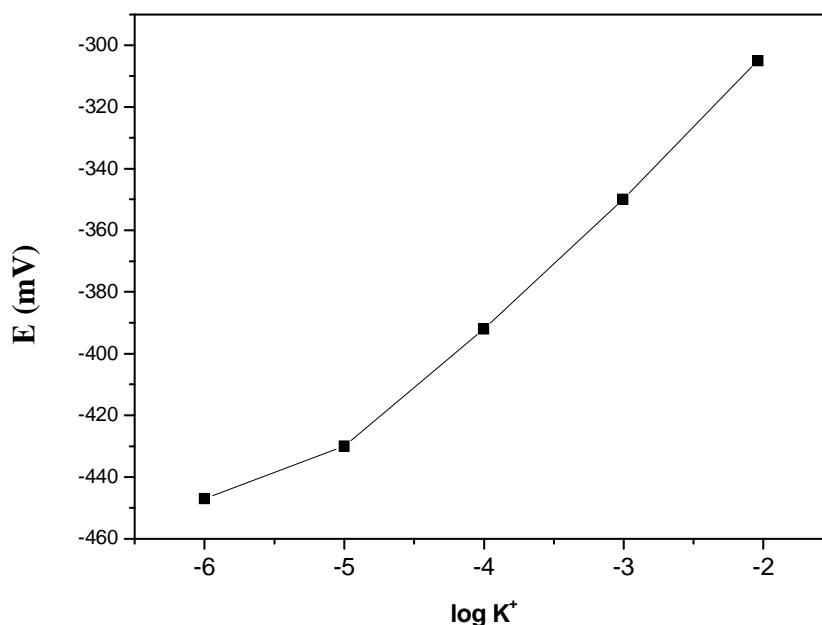
α) Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας κατιόντων Καλίου

Η σύσταση της υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι ίδια με αυτή της βιβλιογραφίας⁶⁶: 1% w/w βαλινομικίνη, 33% w/w πολυμερές (PVC) και 66% w/w πλαστικοποιητή DOS (bis(2-ethylhexyl) sebacate). Η βαλινομικίνη είναι ένα κυκλικό πεπτίδιο που μεταφέρει κατιόντα καλίου διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών. Στις πολυμερικές μεμβράνες συνδέεται αντιστρεπτά με τα ιόντα καλίου (Εικόνα 12).



Εικόνα 12 : Η δομή της βαλινομικίνης και το σύμπλοκο που σχηματίζει με το κατιόν καλίου

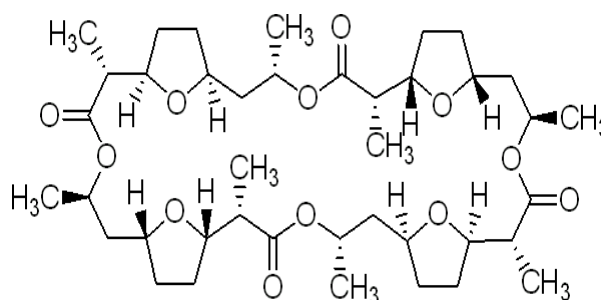
Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης για τον αισθητήρα. Η κλίση της ευθείας είναι 42,2 mV/pK⁺. Ο αισθητήρας παρουσιάζει μικρό χρόνο απόκρισης (περίπου 5s) ενώ οι μετρήσεις είναι επαναλήψιμες.



Εικόνα 13 : Καμπύλη βαθμονόμησης ποτενσιομετρικού αισθητήρα K⁺.

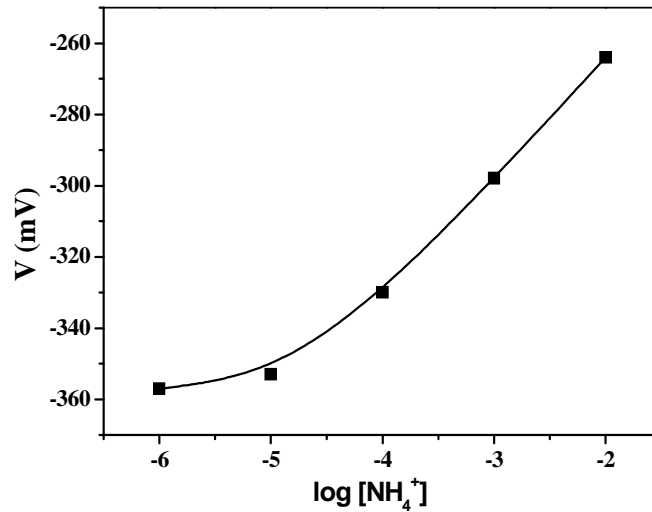
Β) Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας Αμμωνιακών

Η επιλεκτική μεμβράνη αμμωνιακών περιέχει: 1% w/w ιονοφόρου Nonactin, (εικόνα 14) 33% w/w πολυμερες (PVC) και 66% w/w πλαστικοποιητή DOS (bis(2-ethylhexyl) sebacate). Οι μετρήσεις έγιναν με προσθήκες NH₄Cl σε διάλυμα MES (2-[N-morpholino] ethanesulfonic acid) με pH=5,5, μεταβάλλοντας έτσι τη συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου (NH₄⁺) από 10⁻⁶ M έως 10⁻² M. Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης είναι 29.8mV/p[NH₄⁺] (εικόνα 15).



Nonactin C₄₀H₆₄O₁₂

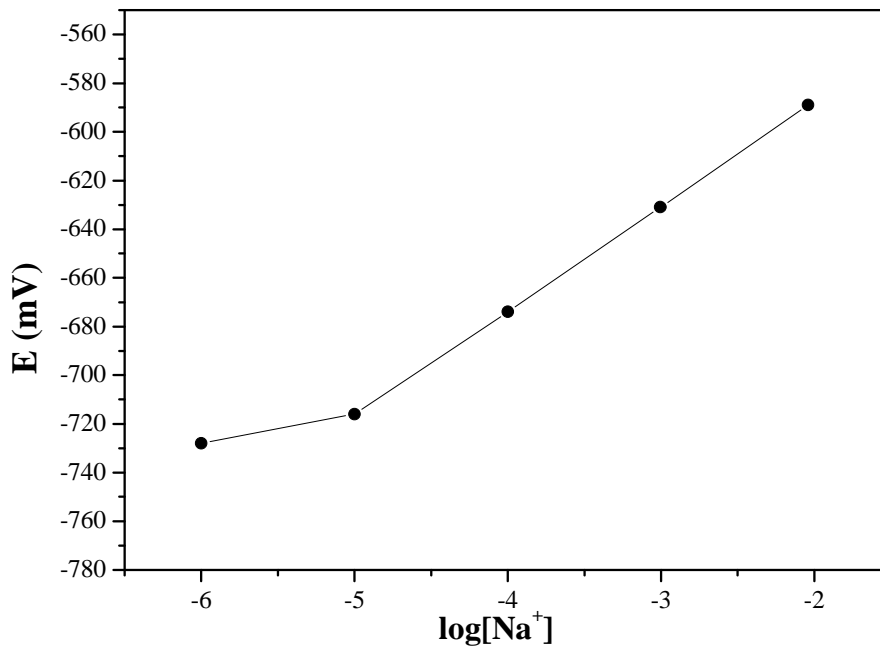
Εικόνα 14 : Η δομή της Nonactin



Εικόνα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης του ποτενσιομετρικού αισθητήρα NH_4^+ .

Γ) Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας κατιόντων Νατρίου.

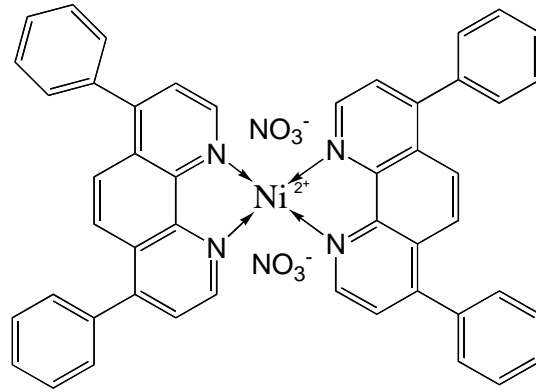
Η μεμβράνη του αισθητήρα νατρίου παρασκευάστηκε με ιοντοφόρο Νατρίου (N,N, N',N'-Tetracyclohexyl-1,2-phenylenedioxydiacetamide) 1% w/w, πολυμερές PVC 33% και πλαστικοποιητή BPAA (Bis (1butylpentyl)adipate) 66% . Ο αισθητήρας παρουσίασε απόκριση 42,9.mV/ p[Na+] . (Εικόνα 16).



Εικόνα 16 : Καμπύλη βαθμονόμησης του ποτενσιομετρικού αισθητήρα Na^+ .

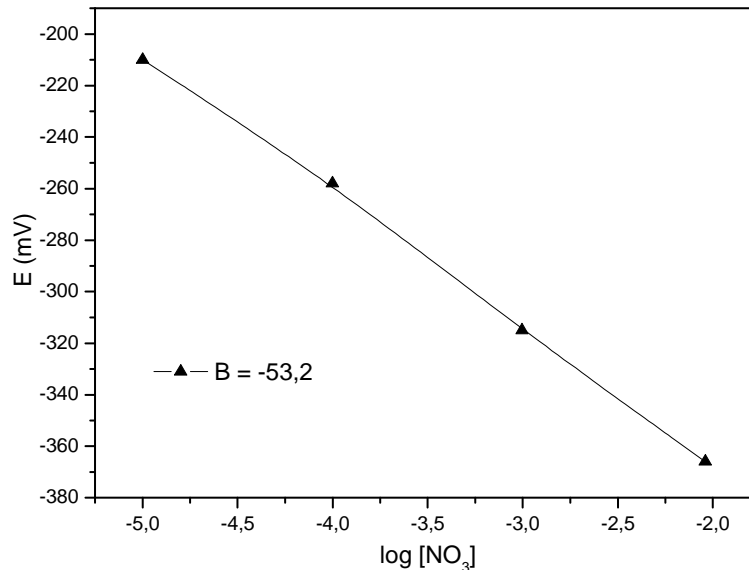
δ) Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας Νιτρικών

Το διάλυμα της μεμβράνης νιτρικών παρασκευάστηκε με 3% w/w ιοντοφόρο νιτρικών (nickel phenanthroline) (*Εικόνα 17*), πολυμερές PVC 31% και πλαστικοποιητή DOS 66%, σε διαλύτη THF (Tetrahydrofuran).



Εικόνα 17 : Η δομή της Nickel Phenanthroline.

Ο αισθητήρας παρουσίασε απόκριση 53,2.mV/ p[NO₃⁻], μικρό χρόνο απόκρισης (περίπου 5s) και επαναληψιμότητα των μετρήσεων(Εικόνα 18).



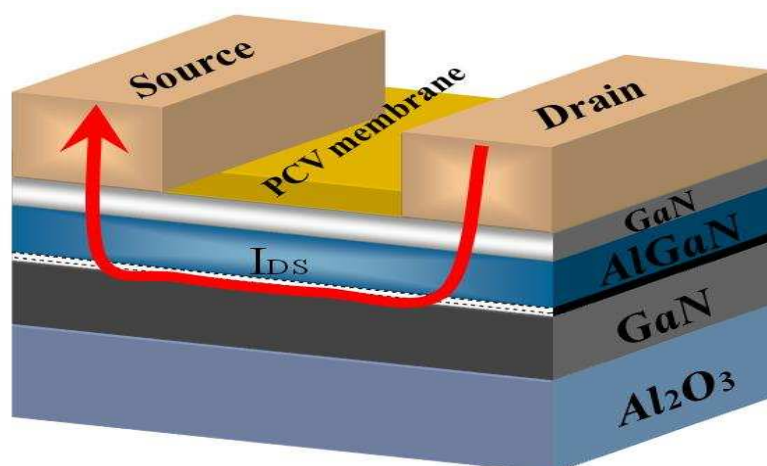
Εικόνα18 : Καμπύλη βαθμονόμησης του ποτενσιομετρικού αισθητηρα NO₃⁻.

Συμπέρασμα

Η εναπόθεση των υγρών πολυμερικών μεμβρανών στην επιφάνεια του κρυστάλλου GaN είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία αισθητήρων με αναλυτικά χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με τα ISEs που είναι εμπορικά διαθέσιμα⁶⁶. Εκτός από τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε αισθητήρα είναι σημαντικό ότι χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ηλεκτρόδιο GaN για όλους τους αισθητήρες αφού πρώτα πραγματοποιούνταν καθαρισμός με THF και αραιό υδροχλωρικό οξύ. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν και στην χρήση των ίδιων πολυμερικών μεμβρανών στα AlGaN/GaN HEMTs για την ανάπτυξη μικροαισθητήρων ChemHEMTs .

2.3 Χρήση του AlGaN/GaN HEMT ως Μεταλλάκτη

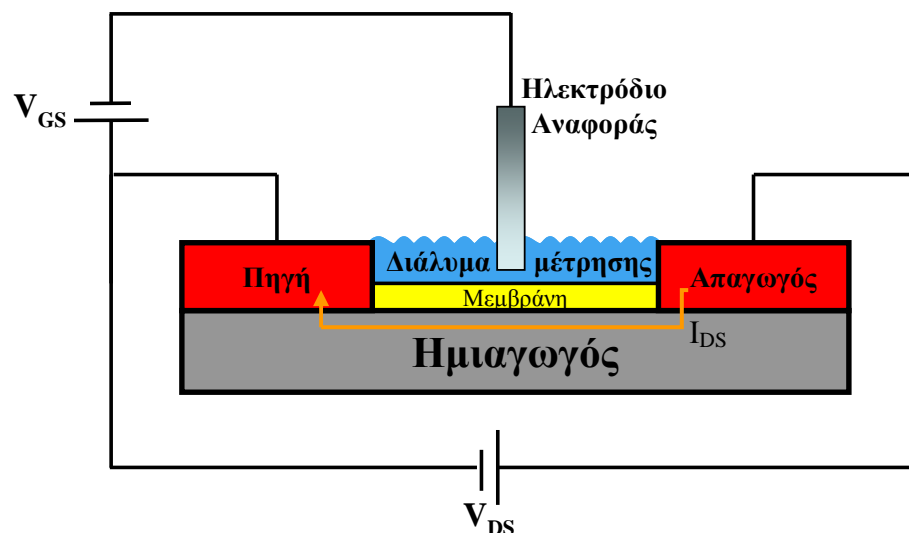
Οι ίδιες πολυμερικές μεμβράνες που αναφέρθηκαν παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν και για την ανάπτυξη μικροαισθητήρων ChemFETs (Εικόνα 19). Οι δομές που χρησιμοποιήθηκαν βασίζονται σε δομές HEMT, ετεροεπαφής AlGaN/GaN, κατασκευαστήκαν στην Μικροηλεκτρονική του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης από τον Ιωάννη Αλιφραγκή κατά την διάρκεια της εκπόνησης της Διδακτορικής του διατριβής και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία μαζί του.



Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των ChemHEMT που χρησιμοποιήθηκε ως χημικός αισθητήρας.

Μελέτη Απόκρισης των Μικροαισθητήρων ChemHEMTs με Πολυμερικές Μεμβράνες.

Οι μικροαισθητήρες ChemHEMTs συνδυάστηκαν με πολυμερικές μεμβράνες και εξετάστηκε η απόκριση τους σε κατιόντα και ανιόντα. Η επιλεκτικότητα των ISFET στα διάφορα ιόντα είναι γνωστό ότι μεταβάλλεται με τη χρήση επιλεκτικών μεμβρανών, οι οποίες εναποτίθενται στην περιοχή της πύλης. Ο μηχανισμός της χημικής αναγνώρισης των ιόντων στους μικροαισθητήρες ChemHEMTs με πολυμερική μεμβράνη βασίζεται στην κατανομή των ιόντων του αναλύτη στην πολυμερική μεμβράνη. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στον αναλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη σύμπλεξη των ιόντων με τον ιονομεταφορέα και συνεπώς μεταβολή της κατανομής των ιόντων στη διεπιφάνεια μεμβράνης/αναλύτη. Η μεταβολή αυτή έχει ως αποτέλεσμα να φορτιστεί η εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης και συνεπώς να γίνει θετικότερη όταν συμπλέκονται κατιόντα και αρνητικότερη όταν συμπλέκονται ανιόντα. Αυτό συντελεί στη μεταβολή του δυναμικού της μεμβράνης. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων τα I_{DS} και V_{DS} παραμένουν σταθερά, ενώ η αλλαγή στη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα προκαλεί μεταβολή στην τάση V_{GS} ανάμεσα στο αναφορικό ηλεκτρόδιο και στην πηγή. Η τάση αυτή είναι ίση με την διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην επιφάνεια της μεμβράνης και την πηγή, αλλά με αντίθετο πρόσημο. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στην εικόνα 20.

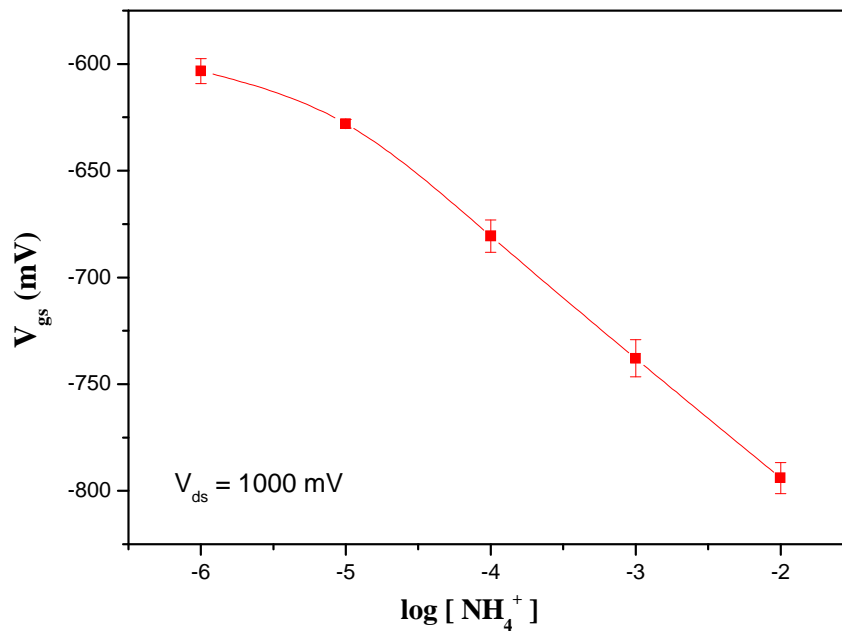


Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση του κυκλώματος ηλεκτροχημικών μετρήσεων του μικροαισθητήρα ChemHEMTs με πολυμερική μεμβράνη.

Οι μεμβράνες, με την ίδια σύνθεση με αυτή που αναφέρεται και παραπάνω, εναποτέθηκαν στην περιοχή της πύλης. Αμέσως μετά την εναπόθεση του διαλύματος της μεμβράνης, ο αισθητήρας αφέθηκε στον αέρα ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σχηματιστεί η μεμβράνη. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα για τους μικροαισθητήρες α) αμμωνιακών β) καλίου γ) νατρίου δ) νιτρικών.

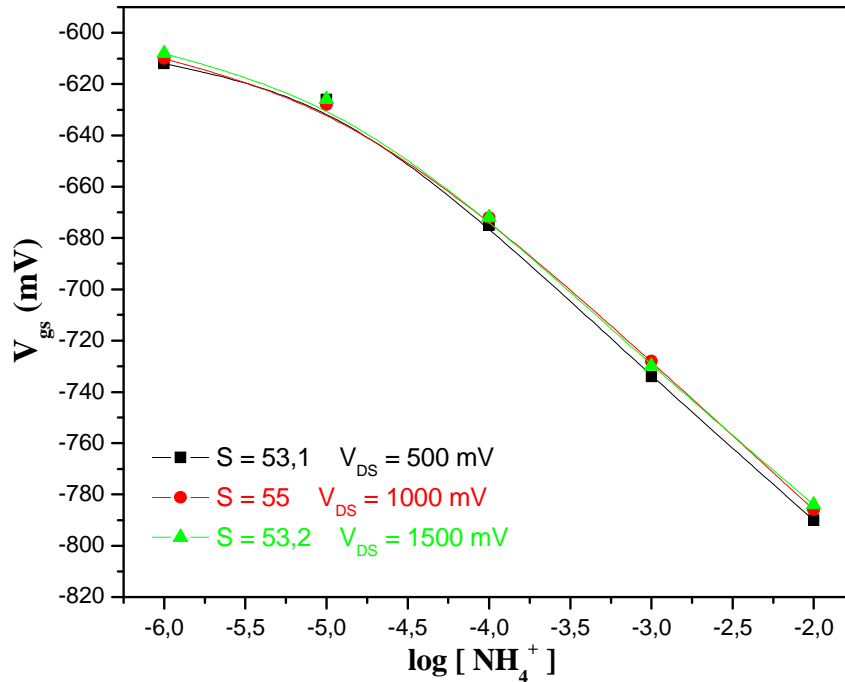
α) ChemHEMT Αισθητήρας Αμμωνιακών

Η συμπεριφορά του μικροαισθητήρα NH_4^+ -ChemHEMT⁶⁷ φαίνεται στη εικόνα 21. Η κλίση στη συγκεκριμένη καμπύλη βαθμονόμησης είναι ίση με $55,5 \pm 0,7 \text{ mV/pNH}_4^+$ και με γραμμικό εύρος από $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ έως $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. Επιπλέον, το NH_4^+ -ChemHEMT παρουσιάζει αρκετά χαμηλό όριο ανίχνευσης $5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$, το οποίο είναι συγκρίσιμο με αυτό των ISEs και κατά δύο τάξεις μικρότερο από αυτό των NH_4^+ -ChemFET που βασίζονται σε τεχνολογία Πυριτίου (Si)⁶⁸. Οι μετρήσεις ήταν επαναλήψιμες, ενώ η απόκριση του αισθητήρα ήταν άμεση ($\sim 10\text{s}$).



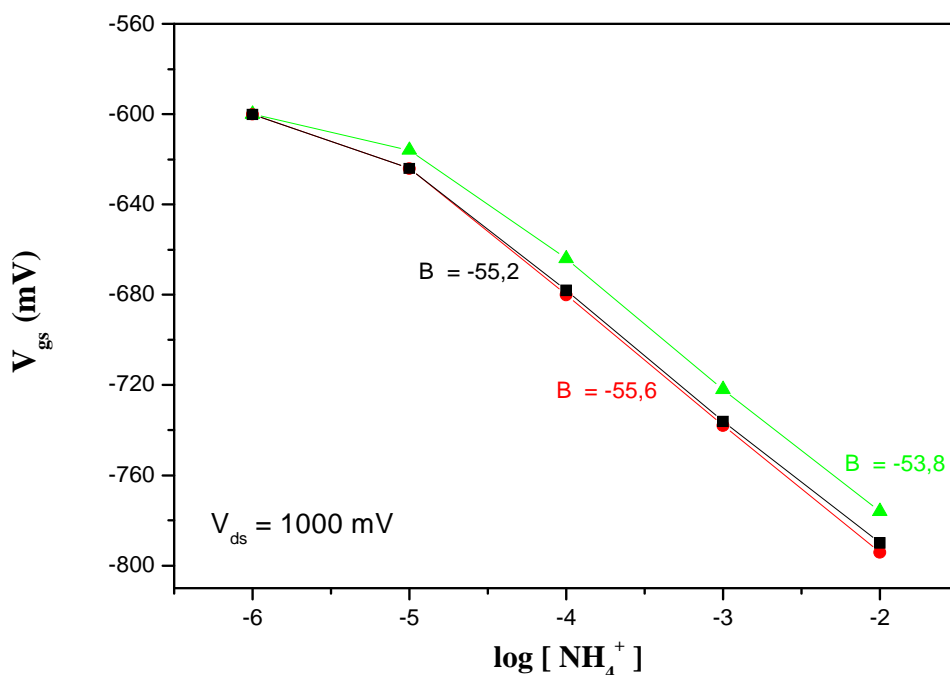
Εικόνα 21 . Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[\text{NH}_4^+]$ του μικροαισθητήρα NH_4^+ - ChemHEMT για σταθερά I_{DS} και V_{DS} . Οι τυπικές αποκλίσεις υπολογίστηκαν από το μέσο όρο τεσσάρων μετρήσεων.

Στην εικόνα 22 παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τρεις διαφορετικές τάσεις V_{DS} . ($V_{DS} = 500\text{mV}$, $V_{DS} = 1000\text{mV}$, $V_{DS} = 1500\text{mV}$). Όπως φαίνεται η τάση V_{DS} δεν επηρεάζει τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του μικροαισθητήρα.



Εικόνα 22: Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[NH_4^+]$ του μικροαισθητήρα NH_4^+ - ChemHEMT για τρεις διαφορετικές τάσεις V_{DS} . (■) $V_{DS} = 500\text{mV}$ (●) $V_{DS} = 1000\text{mV}$, (▲) $V_{DS} = 1500\text{mV}$.

Επίσης ο αισθητήρας παρουσιάζει μεγάλο χρόνο ζωής. Στην εικόνα 23 παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για μία χρονική περίοδο 2 μηνών. Η λειτουργία του αισθητήρα δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές. Το γεγονός αυτό, φανερώνει ότι η πολυμερική μεμβράνη προσδένεται ισχυρά στην επιφάνεια του κρυστάλλου του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN).

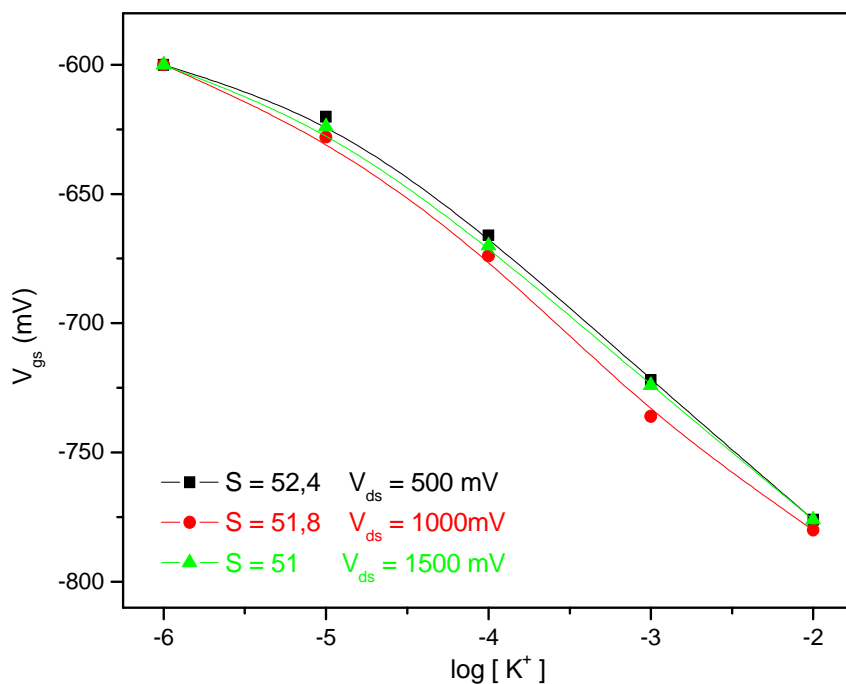


Εικόνα 23: Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[NH_4^+]$ για το NH_4^+ - ChemHEMT . (●)στις 10 μέρες, (■)στις 30 μέρες και(▲) στις 60 μέρες.

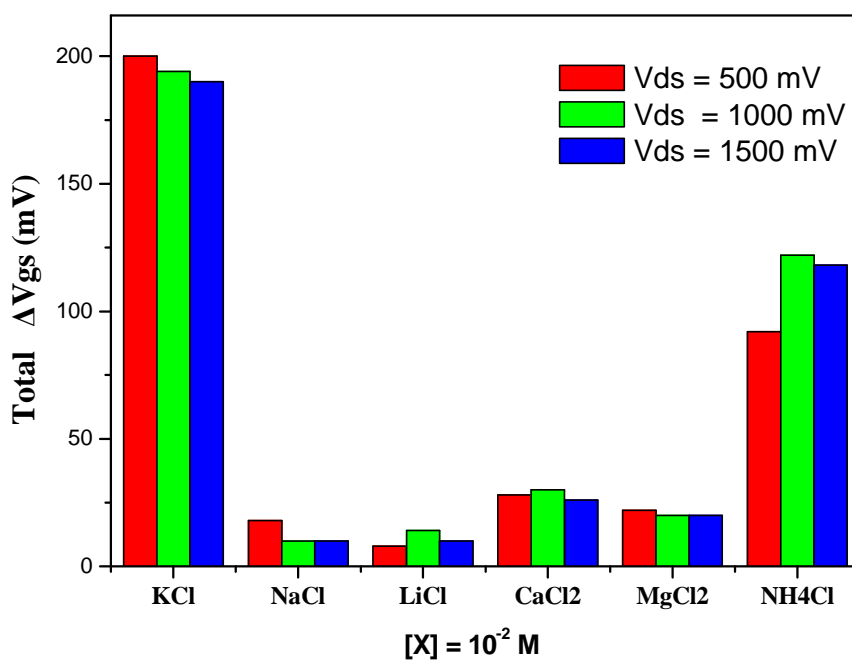
β) ChemHEMT Αισθητήρας Καλίου

Ο μικροαισθητήρας K^+ - ChemHEMT⁶⁹, παρουσίασε επίσης πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά. Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης του μικροαισθητήρα είναι ίση με 52 mV/pK⁺ και με γραμμικό εύρος από $1,0 \times 10^{-5} M$ έως $1,0 \times 10^{-2} M$. Επιπλέον, το K^+ -ChemHEMT παρουσιάζει χαμηλό όριο ανίχνευσης $3,1 \times 10^{-6} M$, το οποίο είναι συγκρίσιμο με αυτό των ISEs και κατά δύο τάξεις μικρότερο από αυτό των K^+ -ChemFETs που βασίζονται σε τεχνολογία Πυριτίου (Si)^{70,71}.

Στην εικόνα 24 παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τρεις διαφορετικές τάσεις V_{DS} . ($V_{DS} = 500mV$, $V_{DS} = 1000mV$, $V_{DS} = 1500mV$) ενώ στην εικόνα 25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις επιλεκτικότητας του αισθητήρα οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο των ξεχωριστών διαλυμάτων, Separate Solution Method (SSM)⁷². Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι η τάση V_{DS} δεν επηρεάζει τα αναλυτικά χαρακτηριστικά λειτουργίας του μικροαισθητήρα ενώ ο συγκεκριμένος αισθητήρας παρουσιάζει πολύ καλή επιλεκτικότητα στα κατιόντα καλίου.



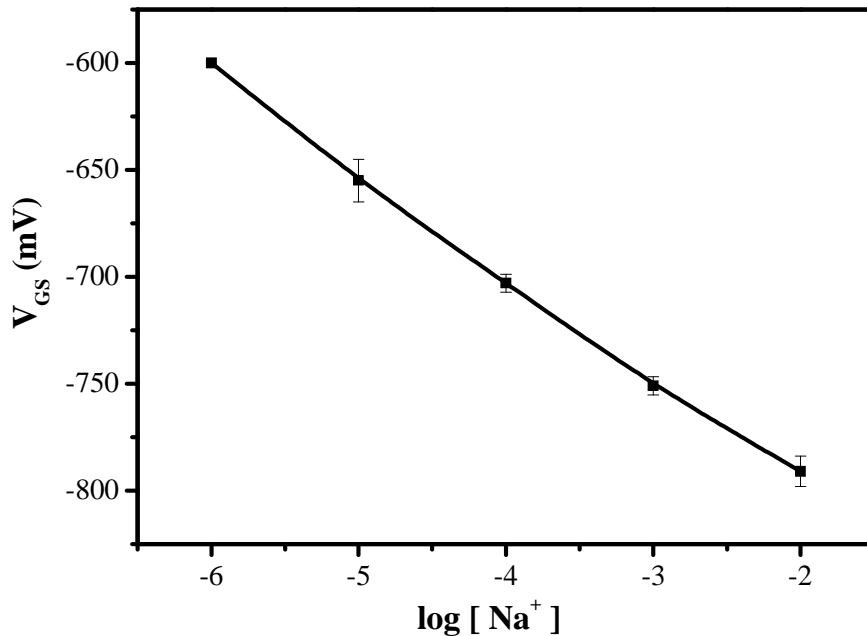
Εικόνα 24 . Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[K^+]$ του μικροαισθητήρα K^+ - ChemHEMT για τρεις διαφορετικές τάσεις V_{DS} . (■) $V_{DS} = 500mV$ (●) $V_{DS} = 1000mV$, (▲) $V_{DS} = 1500mV$.



Εικόνα 25 . Συνολική απόκριση του K^+ - ChemHEMT σε διάφορα άλατα για τρεις διαφορετικές τάσεις V_{DS} . (■) $V_{DS} = 500mV$ (●) $V_{DS} = 1000mV$, (▲) $V_{DS} = 1500mV$.

γ) ChemHEMT Αισθητήρας Νατρίου

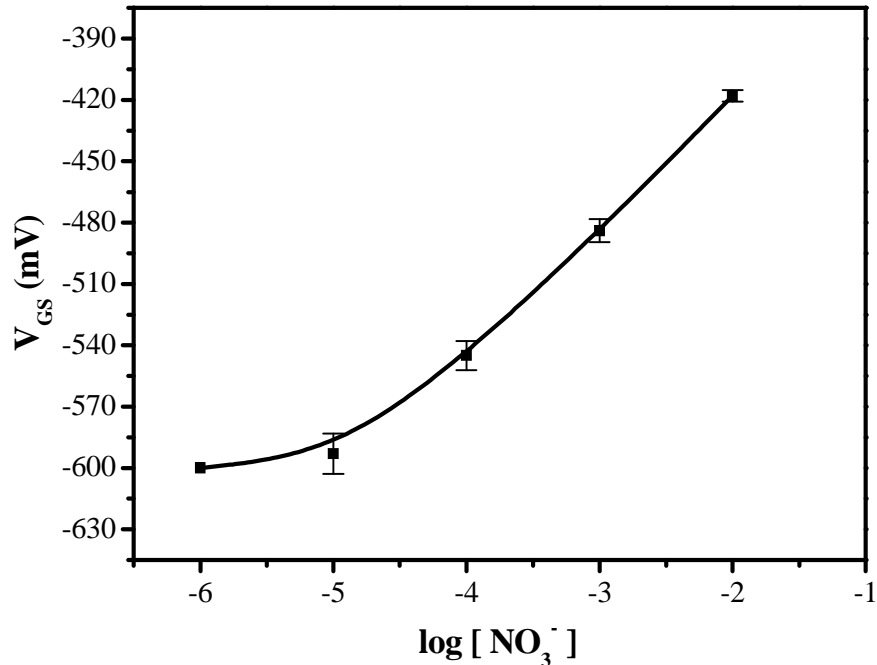
Για τον μικροαισθητήρα Na^+ - ChemHEMT η μεταβολή στην τάση V_{GS} ανάμεσα στην πηγή και το αναφορικό ηλεκτρόδιο παρουσιάζεται στην Εικόνα 26. Ο αισθητήρας Na^+ - ChemHEMT παρουσίασε ευαισθησία, $S=-45.6\pm 1.2$ mV/pNa⁺, για εύρος συγκεντρώσεων από 10^{-6}M έως 10^{-2}M , ενώ το όριο ανίχνευσης του ήταν στην τάξη των 10^{-6}M . Επίσης η επαναληψιμότητα του μικροαισθητήρα ήταν αρκετά ικανοποιητική ($\text{RSD} < 1\%$) και η σταθερότητα του αξιοσημείωτη (σταθερή απόκριση για δύο τουλάχιστον μήνες).



Εικόνα 26 . Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[\text{Na}^+]$ του μικροαισθητήρα Na^+ - ChemHEMT για σταθερά I_{DS} και V_{DS} . Οι τυπικές αποκλίσεις υπολογίστηκαν από το μέσο όρο τεσσάρων μετρήσεων.

δ) ChemHEMT Αισθητήρας Νιτρικών

Ο αισθητήρας NO_3^- - ChemHEMT παρουσίασε καλή ευαισθησία, $S=+63.5\pm 1.4$ mV/pNO₃⁻, για εύρος συγκεντρώσεων από 10^{-4}M έως 10^{-2}M , ενώ το όριο ανίχνευσης του ήταν στην τάξη των $9.4 \times 10^{-6}\text{M}$. (εικόνα 27)



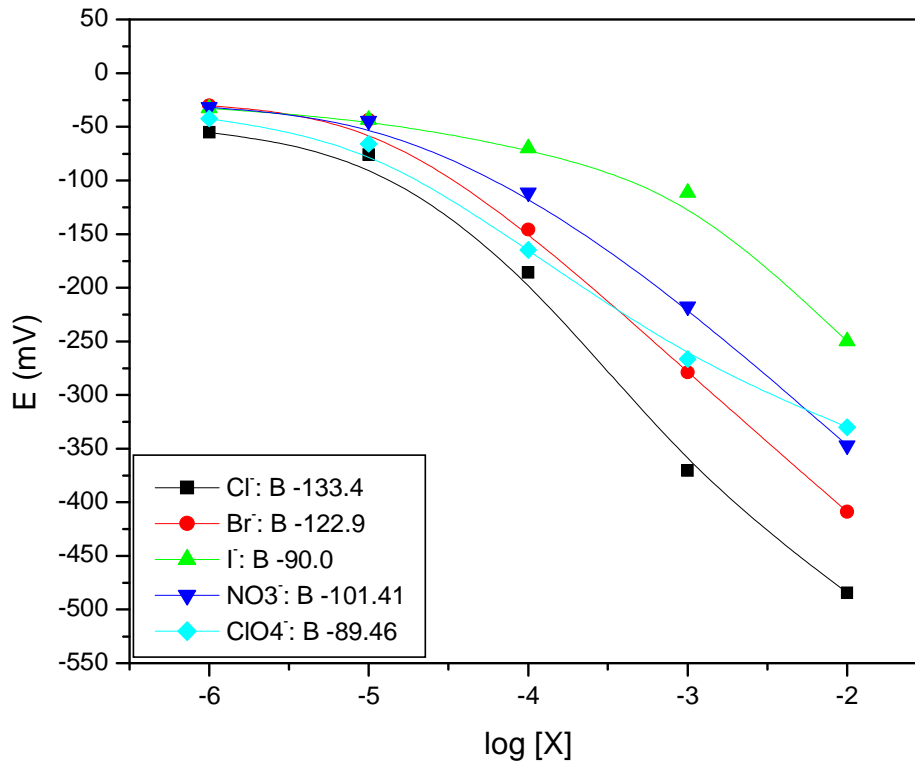
Εικόνα 27: Χαρακτηριστική καμπύλη $V_{GS} - \log[NO_3^-]$ του μικροαισθητήρα NO_3^- - ChemHEMT για σταθερά I_{DS} και V_{DS} . Οι τυπικές αποκλίσεις υπολογίστηκαν από το μέσο όρο τεσσάρων μετρήσεων.

2.4 Ποτενσιομετρικός Αισθητήρας Νανοδομής GaN

Για την ανάπτυξη του αισθητήρα χρησιμοποιήθηκε δείγμα νανοδομών GaN μικρής πυκνότητας, επιταξικά δομημένου με την τεχνική MOCVD ύψους 5 – 10 nm προς διάμετρο 40 – 80nm σε υπόστρωμα InAlGaIn. Το δείγμα παραχωρήθηκε από τον καθηγητή του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Νικόλαο Πελεκάνο.

Σε ένα κομμάτι του κρύσταλλου GaN μικρής πυκνότητας, επιταξικά δομημένου με την τεχνική MOCVD με διαστάσεις 5mm x 5mm, εναποτέθηκε ένα στρώμα Ινδίου (In) στην μία άκρη της επιφάνεια του για την δημιουργία ηλεκτρικής επαφής. Όλες οι μεταλλικές επαφές καλύφθηκαν με εποξική κόλλα, ώστε να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική τους μόνωση από τα προς ανάλυση υδατικά διαλύματα. Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 50 mL απιονισμένου νερού με τη διαδοχική προσθήκη αλάτων των καλίου (0,1 M stock solution). Στην Εικόνα 28 παρουσιάζονται ενδεικτικά

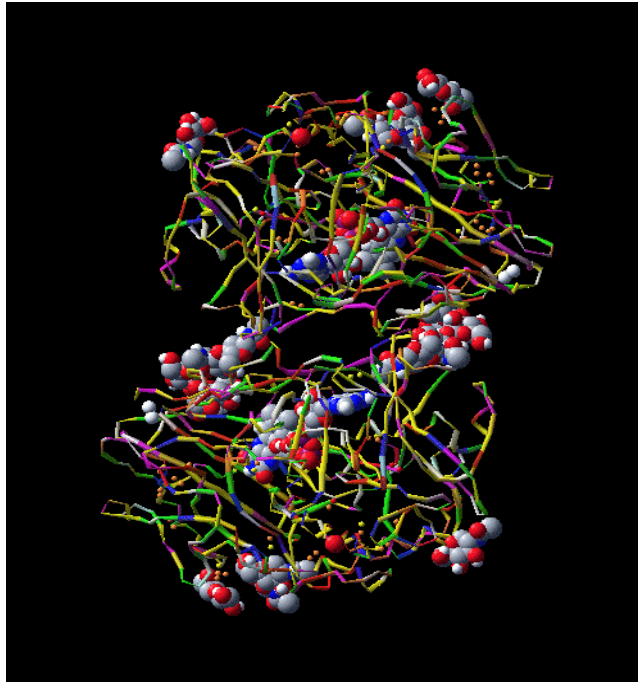
οι καμπύλες βαθμονόμησης του αισθητήρα GaN στα άλατα KClO_4 , KCl , KF και KNO_3 . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου γίνεται αρνητικότερο, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη όπως ήταν αναμενόμενο αλλά η κλίση και η συνολική απόκριση είναι πολύ μεγαλύτερη και κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη των νανοδομών GaN.



Εικόνα 28 Καμπύλη βαθμονόμησης του αισθητήρα που βασίζεται στον κρύσταλλο GaN μικρής πυκνότητας, επιταξιακά δομημένου με την τεχνική MOCVD.

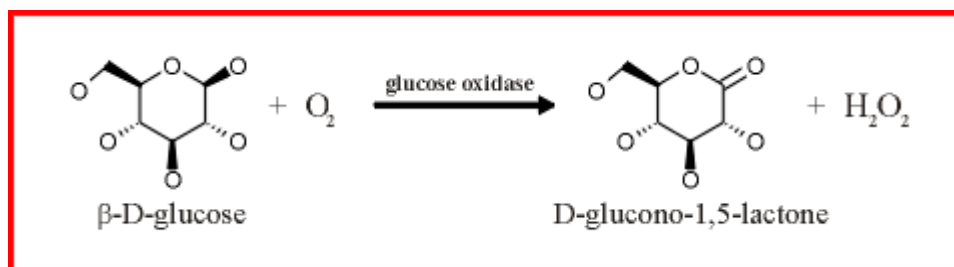
2.5 Αμπερομετρικός Βιοαισθητήρας Γλυκόζης Βασιζόμενος στον Ημιαγωγό GaN

Η οξειδάση της γλυκόζης (Glucose oxidase, GOx) από το μικροοργανισμό *Aspergillus niger* είναι μια διμερής πρωτεΐνη (Εικόνα 1) με μοριακό βάρος 160 kDa, η οποία περιέχει ένα ισχυρά προσδεδεμένο ($K_a = 1 \times 10^{-10}$) μόριο φλάβινο αδένινο δινουκλεοτιδίου (FAD) ανά μονάδα μονομερούς, ως συμπαραγοντα (δηλαδή δύο μονάδες FAD ανά μονάδα ενζύμου). *Εικόνα 29*

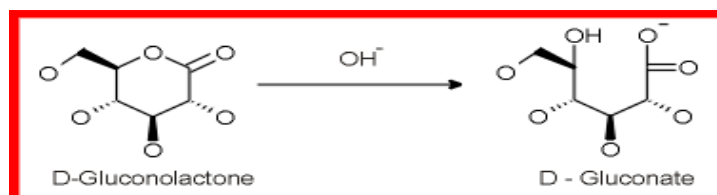


Εικόνα 29 : Δομή του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης

Το ένζυμο αυτό καταλύει την οξείδωση της β-D-γλυκόζης σε D-γλουκονο-1,5-λακτόνη και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων. Το αρχικό προϊόν της οξείδωσης της γλυκόζης, η D-γλουκονο-1,5-λακτόνη (Εικόνα 30), αποτελεί ασθενή αναστολέα της οξειδάσης της γλυκόζης (GOx) που υδρολύεται αυθόρμητα σε γλουκονικό (Εικόνα 31).

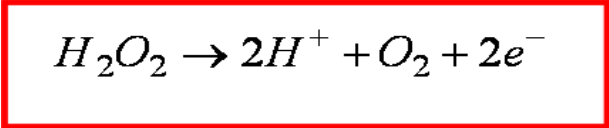


Εικόνα 30: Οξείδωση της β-D-γλυκόζης σε D-γλούκονο-1,5-λακτόνη και υπεροξείδιο του υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων.



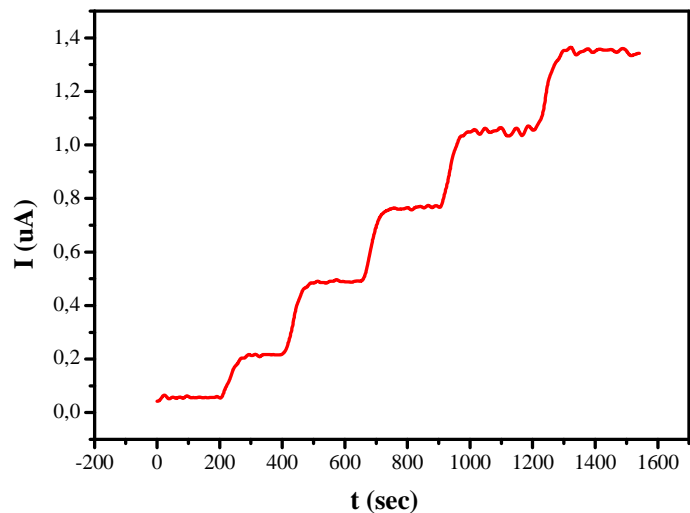
Εικόνα 31: Υδρόλυση της D-γλούκονο-1,5-λακτόνης σε γλουκονικό οξύ.

Η ενζυμική αυτή αντίδραση είναι δυνατόν να παρακολουθείται έμμεσα, μέσω της αμπερομετρικής καταγραφής της οξείδωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο εργασίας (Εικόνα 32). 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.

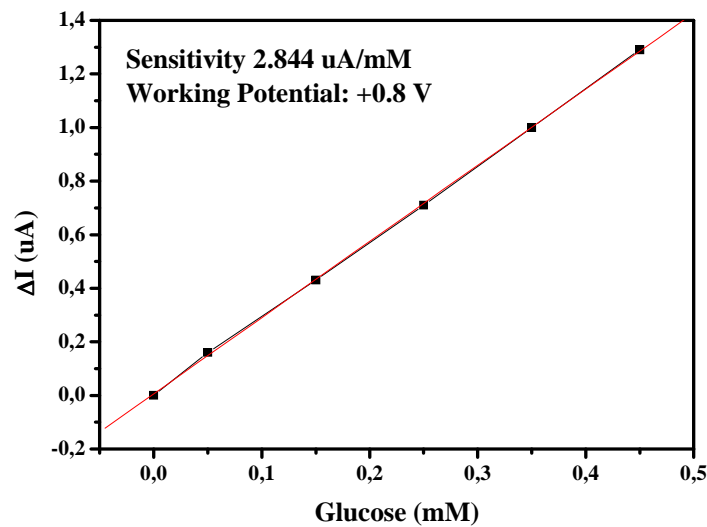


Εικόνα 32: Οξείδωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ενδεικτικά κατά την ακινητοποίηση της GOx σε ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας προκύπτει ένας βιοαισθητήρας γλυκόζης του οποίου η απόκριση και η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζονται στις εικόνες 33 και 34.



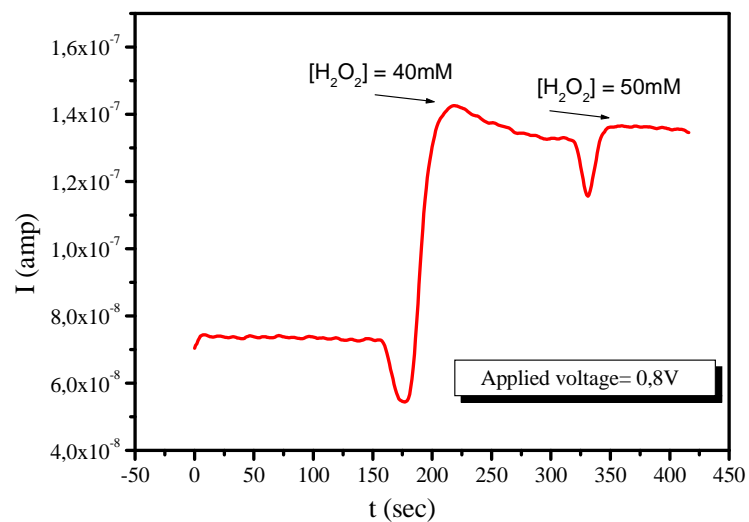
Εικόνα 33: Αμπερομετρική απόκριση ενός βιοαισθητήρα γλυκόζης, βασιζόμενου σε ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt-modified electrode).



Εικόνα 34: Καμπύλη βαθμονόμησης ενός βιοαισθητήρα γλυκόζης, βασιζόμενου σε ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt-modified electrode).

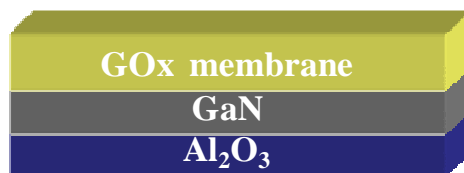
GaN Βιοαισθητήρας Γλυκόζης

Βασιζόμενοι στα παραπάνω δεδομένα κατασκευάστηκε ένας αμπερομετρικός βιοαισθητήρας γλυκόζης, βασιζόμενος στον ημιαγωγό GaN. Για το σκοπό αυτό αρχικά εξετάστηκε η αμπερομετρική απόκριση ενός GaN αισθητήρα, στο υπεροξείδιο του υδρογόνου (εικόνα 35).



Εικόνα 35: Αμπερομετρική απόκριση του GaN αισθητήρα στο υπεροξείδιο του υδρογόνου.

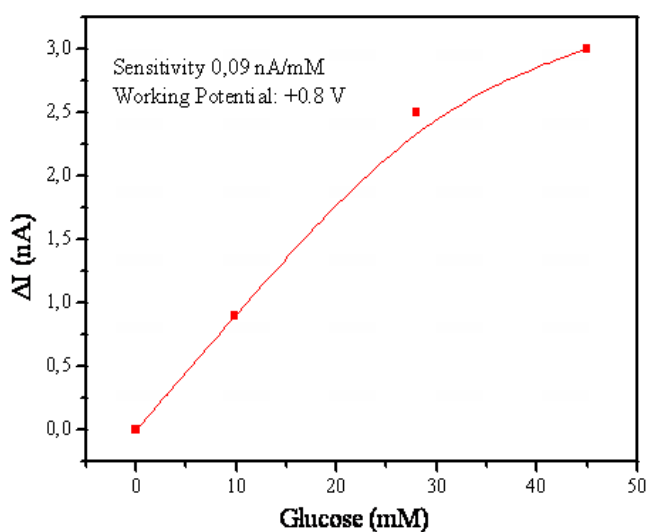
Με δεδομένη την αμπερομετρική απόκριση του αισθητήρα GaN στο υπεροξείδιο του υδρογόνου, ο αισθητήρας GaN χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αμπερομετρικού βιοαισθητήρα γλυκόζης. Η ακινητοποίηση του ενζύμου GOx στην επιφάνεια του GaN πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μίας πολυμερικής μεμβράνης Nafion όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα .



Εικόνα 36: Σχηματική απεικόνισης εναπόθεσης της μεμβράνης Nafion στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου GaN

Για την σύνθεση της μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν 3,85 ml αιθανόλης, 100 μl Nafion, 150μl NaHCO₃ 0,1 M (διάλυμα Α). Στην συνέχεια αναμειχθηκαν 5mg ενζύμου (οξειδάση της γλυκόζης) σε 100 μl ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (διάλυμα Β). Τέλος αναμειχθήκαν 30 μl διαλύματος Α και 10 μl διαλύματος Β και εναποτέθηκαν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου GaN.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης του βιοαισθητήρα που παρουσιάζεται στην εικόνα 37 παρατηρούμε ότι η ευαισθησία του βιοαισθητήρα είναι σχετικά μικρή (0.09nA/mM) πιθανότατα λόγω της υψηλής αντίστασης του GaN και της απενεργοποίησης του ενζύμου στην πολυμερική μεμβράνη εξαιτίας της παρουσίας αιθανόλης.



Εικόνα 37 : Καμπύλη βαθμονόμησης του GaN βιοαισθητήρα γλυκόζης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία ο ποτενσιομετρικός αισθητήρας που βασίζεται στον κρύσταλλο του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN) (0001) παρουσιάζει επιλεκτικότητα στα ανιόντα και μπορεί να αποτελέσει τη βάση μιας νέας γενιάς ποτενσιομετρικών αισθητήρων στερεάς κατάστασης. Ο κρύσταλλος GaN μπορεί να λειτουργήσει ως μεταλλάκτης σήματος στην ανάπτυξη αισθητήρων που βασίζονται στις υγρές πολυμερικές μεμβράνες.

Η εναπόθεση υγρών πολυμερικών μεμβρανών στην επιφάνεια του κρυστάλλου GaN είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία αισθητήρων με αναλυτικά χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με τα ISEs που είναι εμπορικά διαθέσιμα και έθεσε τις βάσεις για την ανάπτυξη των ChemHEMTs.

Τα Ιοντοεπιλεκτικά Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (ISFETs) που βασίζονται στις ετεροεπαφές AlGaN/GaN με δομή HEMT μπορούν να λειτουργούν ως μεταλλάκτες σήματος που σε συνδυασμό με τα πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στα ISEs, δίνουν τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων μικροαισθητήρων κατιόντων και ανιόντων (ChemHEMTs)

Οι μικροαισθητήρες κατιόντων αμμωνιακών, καλίου, νατρίου και ανιόντων νιτρικών που αναπτύχθηκαν εμφανίζουν ικανοποιητική απόκριση, μεγάλο χρόνο ζωής, ενώ επιπλέον χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο όριο ανίχνευσης. Η λειτουργία τους δεν επηρεάζεται από την τιμή του V_{DS} και δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές μέχρι και δύο μήνες μετά την εναπόθεση της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, φανερώνει ότι η πολυμερική μεμβράνη προσδένεται ισχυρά στην επιφάνεια του κρυστάλλου του Νιτριδίου του Γαλλίου (GaN).

Οι προσπάθειες για την ανάπτυξη ποτενσιομετρικού αισθητήρα βασιζόμενου σε νανοδομές GaN έδειξαν ότι και αυτές οι δομές παρουσιάζουν ανιοντική απόκριση αλλά πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω οι ιδιότητες τους και οι διάφορες δομές (dots, nanowires), ώστε να γίνει εφικτή η εφαρμογή τους σε αισθητήρες και βιοαισθητήρες.

Τέλος ο ημιαγωγός GaN μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων βάσει των αποτελεσμάτων του βιοαισθητήρα γλυκόζης. Παρόλα αυτά επειδή η κατασκευή αμπερομετρικών βιοαισθητήρων με ικανοποιητικά αναλυτικά χαρακτηριστικά απαιτεί υλικά μικρής αντίστασης είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση τόσο του ημιαγωγού GaN με αύξηση του βαθμού πρόσμειξης (Doping level) όσο και των

ωμικών επαφών. Επίσης περαιτέρω βελτιστοποίηση του βιοαισθητήρα μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας άλλες πολυμερικές μεμβράνες ή άλλες μεθόδους ακινητοποίησης του ενζύμου (π.χ. φυσική προσρόφηση) κατά τις οποίες το ένζυμο δεν απενεργοποιείται από το χημικό του περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ A. Hulanicki, et al., *Pure and Appl. Chem.*, 63, 1247, (1991).
- ² T. Wessa, et al., *Anal. Chem.*, 361, 239, (1998).
- ³ U.E. Spichiger Keller, "Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- ⁴ W. Seitz, *Anal. Chem.*, 1984. 56:p16A.
- ⁵ K. Camman, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken and B. Winter, *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.*, 1991. 30: p. 516-539.
- ⁶ R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, "Analytical Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- ⁷ D. Harris, *Quantitative Chemical Analysis, Fourth Edition 1995: W. H. Freeman and Company.*
- ⁸ Θ. Χατζηιωάννου, και Μ. Κουπάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, 1990: p. 79.
- ⁹ E. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations, Florida 1991*
- ¹⁰ M. Cremer, *Z. Biol.* 1906, 47, p:562.
- ¹¹ M. Frant, J. Ross, *Science* 1966, 154, p:1553.
- ¹² P. Anker, E. Wieland, D. Ammann, R.E. Dohner, R. Asper, W. Simon, *Anal. Chem.*, 1981, 53, (1970).
- ¹³ J.D. Czaban, *Anal. Chem.*, 57, 345A, (1985).
- ¹⁴ Daniel C. Harris *Ποσοτική Χημική ανάλυση, Πανεπιστημιακός Εκδόσεις Κρήτης Ηράκλειο 2009.*
- ¹⁵ D. Erne, K. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Chimia* 1981, 35, p:178.
- ¹⁶ F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 1888, 24, p:247
- ¹⁷ R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebbersold, U. Pedrazza, D. Ruegg, A. Schmid, U.E. Spichiger and W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 1994, 289, p:1 – 13.
- ¹⁸ A. Graggs, G. Moody, J. Thomas, *J. Chem. Edu.*, 51, 541, (1974).
- ¹⁹ M. Simon, R. Kusy, *Polymer*, 34, 5106, (1993).
- ²⁰ U. Fielder and J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 1973, 67, p:179.
- ²¹ V. A. Burakhta, *Anal. Chem.*, 58, 380, (2003).
- ²² E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 97, 3083, (1997).
- ²³ L. Bousse, N.F. de Rooij, P. Bergveld, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-30, 1263, (1983).
- ²⁴ P. Bergveld, *J. Physics E: Scientific Instr.*, 22, 678, (1989).
- ²⁵ S.D. Moss, J. Janata, C.C. Johnson, *Anal. Chem.*, 47, 2238, (1975).
- ²⁶ A. Barbaro, C. Colapicchioni, E. Davini, G. Mazzamurro, A.P. Piotta, F. Porcelli, *Adv. Mat.*, 4, 402, (1992).
- ²⁷ A. Sibbald, A.K. Covington, E.A. Cooper, R.F. Carter, *Clin. Chem.*, 29, 405, (1983).
- ²⁸ P.R. Hernandez, C. Taboada, L. Leija, V. Tsutsumi, B. Vazquez, F. Valdes Perezgasga, J.L. Reyes, *Sensors and Actuators B*, 46, 133, (1998).
- ²⁹ J. Munoz, C. Jimenez, A. Bratov, J. Bartroli, S. Alegret, C. Dominguez, *Biosens. and Bioelectr.*, 12, 577, (1997).

- ³⁰. N. Le Bris, D. Birot, *Anal. Chim. Acta*, 356, 205, (1997).
- ³¹. D. Schubnell, M. Lehmann, W. Baumann, F.G. Rott, B. Wolf, C.F. Beck, *Biosens. and Bioelectr.*, 14, 465, (1999).
- ³². Clark L.C., Lyons C., *Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1962, 102, 29.
- ³³. Clark L.C., *Monitor and control of blood and tissue O₂ tensions. Trans Am Soc Artif Intern Organs* 1956, 2, 41.
- ³⁴ IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)
<http://www.iupac.org/goldbook/B00663.pdf>
- ³⁵. Thévenot D.R., Toth K., Durst R. A., Wilson G.S., *Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification. Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 2333.
- ³⁶. Byfield M.P., Abuknesha R.A., *Biochemical aspects of biosensors. Biosens. Bioelectron.* 1994, 9, 373.
- ³⁷. Collings A.F., Caruso F., *Biosensors: recent advances. Rep. Prog. Phys.* 1997, 60, 1397.
- ³⁸. Drauz K., Waldmann H., *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis. Wiley-VCH, Inc., Vol 1, 2nd edition, 2002.*
- ³⁹. Klibanov A.M., *Why are enzymes less active in organic solvents than in water? Trends in Biotechn.* 1997, 15, 97.
- ⁴⁰. Fersht A., *Structure and Mechanism in Protein Science-A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding. W.H. Freeman and Company, New York, 1999.*
- ⁴¹. Eggins B.R., *Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons, 2002.*
- ⁴² F. Matsuda et al., *Phys. Stat. Sol. (c)*, 1-4, (2003)
- ⁴³ J. Schalwig, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 185, 39, (2001).
- ⁴⁴ B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1123, (2004).
- ⁴⁵ R. Neuberger, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 185, 85, (2001).
- ⁴⁶ H. Lu, et al., *J. Appl. Phys.*, 96, 3577, (2004).
- ⁴⁷ R. Mehandru, et al., *Solid-State Electron.*, 48, 351, (2004).
- ⁴⁸ B. S. Kang, et al., *Solid-State Electron.*, 48, 851, (2004).
- ⁴⁹ S. S. Kocha, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 142, L238, (1995).
- ⁵⁰ G. Steinhoff, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 83, 177, (2003).
- ⁵¹ N. A. Chaniotakis, et al., *Anal. Chem.* 76, 5552, (2004).
- ⁵² Y. Alifragis, et al., *Electroanalysis*, 17, 527, (2005).
- ⁵³ N. Chaniotakis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164103, (2005).
- ⁵⁴ Y. Alifragis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87, 253507, (2005).
- ⁵⁵ B. S. Kang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 173502, (2005).
- ⁵⁶ B. S. Kang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91, 012110, (2007).
- ⁵⁷ R. Dimitrova, et al., *Electroanalysis*, 19, 1799, (2007).
- ⁵⁸. Stefan Davidsson, "Molecular beam epitaxy growth and characterization of GaN, AlN and AlGaIn/GaN heterostructures", *Thesis for the degree of Doctor of Philosophy*,

-
- Microwave Electronics Laboratory, Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, Goteborg, 2005.*
- ⁵⁹. V.M. Bermudez, J.P. Long, *Surface Science*, 450, 98, (2000).
- ⁶⁰. V.M. Bermudez, *Surface Science*, 499, 109, (2002).
- ⁶¹. V.M. Bermudez, *Surface Science*, 499, 124, (2002).
- ⁶². V.M. Bermudez, *Surface Science*, 519, 173, (2002).
- ⁶³. V. M. Bermudez, *Langmuir*, 19, 6813, (2003).
- ⁶⁴. D. G. Ebling et al., *J. Cryst. Growth*, 453, 227, (2001).
- ⁶⁵. S. Mikroulis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2086, (2002).
- ⁶⁶ FlukaChemika, Selectophore : Ionophores, Membranes, Mini- ISE
- ⁶⁷. Y. Alifragis, A. Volosirakis, N.A. Chaniotakis, G. Konstantinidis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, *Physica Status Solidi (a)*, 204 No.6 , 2059 – 2063. 2007
- ⁶⁸. U. Oesch, S. Caras, J. Janata, *Anal. Chem.*, 53, 1983, (1981).
- ⁶⁹. Y. Alifragis, A. Volosirakis, N.A. Chaniotakis, G. Konstantinidis, A. Adikimenakis, A. Georgakilas, *Biosensors and Bioelectronics*, 22 , 2007.
- ⁷⁰. E. Totu, A.M. Josceanu, A.K. Covington, *Materials Science and Engineering, C* 18, 87-91, (2001).
- ⁷¹. S.D. Moss, J. Janata and C.C. Johnson, *Anal. Chem.*, Vol. 47, No.13, (1975).
- ⁷². Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S.Amemiya, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 10, pp. 1851-2082, (2000).