



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ (Ι) ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός δομής λεπτών
υμενίων TiO_2 και μελέτη προσρόφησης σε
αυτά οργανικών ενώσεων.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πλατανιάς Αθανάσιος

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Δρ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΔΕΤΣΗ

Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Φυσικής και Θεωρητικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών σε συνεργασία με το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Β' του Ε.Ι.Ε. Δρ. Γεωργίου Μούσδη και της Επίκ. Καθηγήτριας Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ Αναστασίας Δέτση. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο, στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής και συγκεκριμένα:

Την Επίκουρο Καθηγήτρια Δέτση Αναστασία για την ανάθεση της εργασίας αυτής, την καθοδήγηση και την αδιάκοπη υποστήριξή της σε όλη τη διάρκειά της.

Τον Δρ. Γεώργιο Μούσδη για την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, και την αμέριστη υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τη Διδάκτορα Φασάκη Ιωάννα για την πολύτιμη βοήθειά της, προσφέροντας τις γνώσεις και την εμπειρία της στο αντικείμενο της εργασίας.

Την υποψήφια διδάκτορα Μαρίνα Ρουσσάκη για τις εύστοχες παρατηρήσεις της, το χρόνο της και την υποστήριξή της.

Τη διοίκηση του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και ιδιαίτερα το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας για τη δυνατότητα που μας έδωσαν να πραγματοποιήσουμε την παρούσα εργασία στα εργαστήρια τους.

Το προσωπικό του Ε.Ι.Ε. καθώς και του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με οποιοδήποτε τρόπο.

Τέλος, θέλω να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου σε ολόκληρη την οικογένειά μου για την κάθε είδους υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας αποτελεί η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων, η σύνθεση δύο οργανικών ενώσεων της οικογένειας των χαλκονών και οι δυνατότητες προσρόφησης τους στα παρασκευασθέντα υμένια. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την τιτανία και την ικανότητα προσρόφησης σε αυτή διάφορων υλικών, είναι ιδιαίτερα οξύμενο στις μέρες μας λόγω των προοπτικών και των εφαρμογών στις οποίες δύναται να χρησιμοποιηθεί, οι οποίες κυρίως αφορούν φωτοβολταϊκές εφαρμογές και εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιείται ως φωτοκαθαριστής ρύπων.

Ειδικότερα, κατασκευάστηκαν λεπτά υμένια TiO_2 μέσω της μεθόδου Sol-Gel σε διάφορα πάχη με τις μεθόδους εναπόθεσης με εμφάνιση (dip coating) και με περιστροφή (spin coating). Ακολουθώντας τις ίδιες τεχνικές κατασκευάστηκαν μεσοπορόδοι φιλμ τιτανίας και έγινε προσπάθεια πλήρωσής τους με δύο τύπους οργανικών ενώσεων (χαλκονών).

Οι χαλκόνες είναι φυσικά προϊόντα και ανήκουν στην οικογένεια των φλαβονοειδών. Ο δομικός σκελετός των χαλκονών αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους (A και B) που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός α,β -ακόρεστου καρβονυλικού συστήματος τριών ατόμων άνθρακα. Παράλληλα, εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία βιολογικών δράσεων που τις καθιστά ελκυστικές για τη σύνθεση νέων φαρμακευτικών σκευασμάτων.

Στη συνέχεια, τα υλικά αυτά μελετώνται ως προς την αγωγιμότητά τους και με τεχνικές χαρακτηρισμού όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS), η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Τα αποτελέσματα παρατίθενται μέσω πινάκων και εικόνων, με τις απαραίτητες επεξηγήσεις, ώστε να γίνονται το δυνατόν κατανοητότερα και ολοκληρώνονται με την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων.

Λέξεις κλειδιά: ημιαγωγοί, οξείδιο του τιτανίου, λεπτά υμένια, sol-gel, σύνθεση, μεσοπόροι, χαλκόνες

Abstract

The purpose of this research work is the synthesis, characterization and study of thin films of titanium oxide (TiO₂) with mesoporous and the absorption of two types of chalcones. The interest of the scientific community for titania and the ability it has to absorb some materials are particularly acute nowadays because of its prospects and applications that can be used, which mainly relate to photovoltaic applications, and applications used as photocleaning pollutants.

Specifically, thin films of TiO₂ were made by Sol-Gel method, in various thicknesses, with two deposition methods, dip coating and spin coating. Using the same techniques we attempted to built mesoporus titania film and fill them with two types of chalcones.

Chalcones are natural products belonging to the family of flavonoids. The structural backbone of chalcones consists of two aromatic rings (A and B) linked through an α,β - unsaturated carbonyl system of three carbon atoms. They also exhibit a wide variety of biological actions that make them attractive for the synthesis of new pharmaceuticals.

The films were studied for their electric conductivity and their morphological and optical properties through a wide range of characterization methods such as ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). The results are presented through tables and images with the necessary explanations so that they are comprehensible as possible and topped with useful conclusions.

Keywords: semiconductors, titanium dioxide, thin films, sol-gel, composition, mesopores, chalcones

Περίγραμμα Διπλωματικής Εργασίας

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται διαχωρισμός των οξειδίων σε μονωτές και ημιαγωγούς και δίνονται κάποιοι βασικοί ορισμοί.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφεται το οξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών. Γίνεται μια αναφορά στην ιστορική του προέλευση και ακολουθούν οι παράγραφοι για τις ιδιότητες του, τον τρόπο σύνθεσής και τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζεται.

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύεται η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του(Sol-Gel), οι χρήσεις και οι εφαρμογές τις.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται αναφορά και περιγραφή του όρου λεπτά υμένια. Στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν: η εναπόθεση με εμβάπτιση(Dip coating) και η εναπόθεση με περιστροφή (Spin Coating).

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται οι οργανικές ενώσεις(χαλκόνες), για τις οποίες έγινε προσπάθεια να προσροφηθούν στα υμένια του TiO_2 με μεσοπόρους.

Στο Κεφάλαιο 6 περιγράφονται όλες οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Στο Κεφάλαιο 7 περιγράφονται όλες οι ενώσεις και οι ιδιότητες τους που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υλικών.

Στο Κεφάλαιο 8 γίνεται μία τελευταία συγκέντρωση όλων των συσκευών, των οργάνων και των προγραμμάτων των ηλεκτρονικών υπολογιστών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Στο κεφάλαιο 9 γίνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη των υλικών.

Στο κεφάλαιο 10 παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη των υλικών TiO_2 και των χαλκονών.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 11 παρατίθενται τα συμπεράσματα από τη μελέτη των υλικών και προτείνονται μελλοντικά σχέδια για την περαιτέρω έρευνα και βελτίωση των υλικών αυτών.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	12
1 ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΟΞΕΙΔΙΑ.....	12
1.1 Οξείδια.....	12
1.2 Ημιαγωγοί –Βασικοί ορισμοί.....	12
1.3 Κρυσταλικότητα.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	16
2 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO ₂).....	16
2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	16
2.2 Ορισμός και Γενική Δομή.....	17
2.3 Εφαρμογές.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	19
3. SOL-GEL ΜΕΘΟΔΟΣ.....	19
3.1 Ορισμός.....	19
3.2 Ιστορική αναδρομή.....	19
3.3 Στάδια της διεργασίας.....	20
3.4 Σωματίδια και πολυμερή.....	21
3.5 Πολυμερισμός.....	22
3.6 Μεσοπόροι.....	23
3.7 Εφαρμογές.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	27
4 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ.....	27
4.1 Όρισμός.....	27
4.2 Μέθοδοι Εναπόθεσης.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	33
5 ΧΑΛΚΟΝΕΣ.....	33
5.1 Ορισμός.....	33
5.2 Σύνθεση Χαλκονών.....	34
5.3 Χρωματογραφία Λεπτής Στιβάδας (TLC).....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	38
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	38
6.1 Συσκευή Ανίχνευσης Αερίων(Μέτρηση ηλεκτραγωγιμότητας):.....	38
6.2 Φασματοφωτόμετρο.....	40
6.3 Όργανο μέτρησης πάχους δειγμάτων.....	41
6.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM):.....	43
6.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR):.....	45
6.6 Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης SEM.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	48
7.1 ΙΣΟΠΡΟΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ Ti(OiPr) ₄	48
7.1.1 Ορισμός.....	48
7.1.2 Σύνθεση.....	49
7.1.3 Ιδιότητες.....	49
7.2 ΜΟΝΟΜΕΘΥΛΑΙΘΕΡΑΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ (MPEG).....	50

7.2.1	Ορισμός	50
7.2.2	Σύνθεση.....	51
7.3	ΤΡΙΣΑΚΕΤΥΛΕΤΟΝΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ, $Fe(ACAC)_3$	51
7.3.1	Ορισμός	51
7.3.2	Σύνθεση.....	51
7.3.3	Εφαρμογές.....	51
7.4	ΝΙΤΡΙΚΟ ΚΑΔΜΙΟ $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	52
7.4.1.	Ορισμός	52
7.4.2	Εφαρμογές.....	53
7.4.3	Σύνθεση.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....		55
8.	ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....		56
9.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	56
9.1.1	1 ^η πειραματική διαδικασία.....	56
9.1.2.	2 ^η πειραματική διαδικασία.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10.....		66
10.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ:	66
10.1.1	Μετρήσεις ηλεκτραγωγιμότητας:	66
10.1.2	Μορφολογία και Δομή των φιλμ TiO_2	70
10.1.3	Οπτικές ιδιότητες:	79
10.1.3.2	¹ H NMR Χαλκονών	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11.....		97
11.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:.....		98

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Κατάληψη ζωνών από ηλεκτρόνια. Πυκνή σκίαση κατειλημμένη ζώνη, χ : χάσμα. Στην περίπτωση των ημιαγωγών υπάρχει και εναλλακτική περίπτωση: η ζώνη που φαίνεται σχεδόν κατειλημμένη είναι σχεδόν <<άδεια>>

Εικόνα 2: Μονωτής και αγωγός. (α) ο μονωτής έχει πλήρη ζώνη σθένους. (β) Ο αγωγός έχει μερικώς πλήρη ζώνη σθένους.

Εικόνα 3: (α) n-ημιαγωγός, (β) p-ημιαγωγός

Εικόνα 4: Κρυσταλλικές δομές (α) του ανατάση και (β) του ρουτιλίου.

Εικόνα 5: Νανοσωλήνες TiO_2

Εικόνα 6: Sol-gel μέθοδος

Εικόνα 7: SEM απεικόνιση λεπτού υμενίου TiO_2 κατασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel με μεσοπόρους

Εικόνα 8: Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης

Εικόνα 9: (α) Απεικόνιση της διάταξης dip coating στο Εργαστήριο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, (β) σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εμβάπτισης
Εικόνα 10: (α) Εργοστασιακό μηχάνημα συνεχούς παραγωγής, (β) το υπόστρωμα σε μορφή ρολού.

Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση της συνεχούς διαδικασίας

Εικόνα 12: Spin coater WS-400BX-6NPP/LITE

Εικόνα 13: Γενικός τύπος χαλκονών

Εικόνα 14: Αντίδραση σύνθεσης χαλκονών με τη μέθοδο Claisen-Schmidt

Εικόνα 15: Συμπύκνωση της 2'-υδροξυ-ακετοφαινόνης με αρωματικές αλδεϋδες υπό την επίδραση μικροκυμάτων.

Εικόνα 16: Χρήση τριχοειδών σωλήνων με ουσία κατά τη σύνθεση χαλκονών

Εικόνα 17: Πλάκα με ουσία σε φιαλίδιο με μίγμα ενώσεων

Εικόνα 18 : Απεικόνιση χρωματογραφήματος σε υπεριώδη ακτινοβολία.

Εικόνα 19: (α) Θάλαμος κενού και (β) σύστημα αντλιών (δεξιά από τις αντλίες φαίνονται τα όργανα μέτρησης πίεσης, με τα οποία είναι συνδεδεμένα ο θάλαμος)

Εικόνα 20: Συσκευή στήριξης, θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης μονοστρωματικών υμενίων.

Εικόνα 21: Ηλεκτρονικά όργανα

Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου, όπου διακρίνεται η πρόσπτωση της δέσμης (I), η ανάκλαση (R), η απορρόφηση (A) και η διαπερατότητα (T)

Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτόμετρου. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερείου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτησης του υποστρώματος R, προκειμένου να γίνει βαθμονόμηση του οργάνου και ο ανιχνευτής [60].

Εικόνα 24: (α) επίδραση της ακτίνας και της γωνίας της βελόνας κατά την περίπτωση χαραγής σε μεγάλο πλάτος (β) επίδραση της ακτίνας της βελόνας σε μια στενή χαραγή.

Εικόνα 25: Οι τρεις κατηγορίες τοπογραφίας της επιφάνειας

Εικόνα 26: ένα όργανο μικροσκοπίας ατομικής δύναμης

Εικόνα 27: Απεικόνιση της διάταξης μιας NMR κατασκευής

Εικόνα 28: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Εικόνα 29: Μοριακή δομή του ισοπροποξειδίου του τιτανίου

Εικόνα 30: η εμφάνιση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, $Ti(OiPr)_4$

Εικόνα 31: Μοριακή δομή του Μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης

Εικόνα 32: Μοριακή δομή του τρισακετυλετόνιου του σιδήρου

Εικόνα 33: Απεικόνιση της μοριακής δομής του νιτρικού καδμίου

Εικόνα 34: Απεικόνιση της στερεής μορφής του νιτρικού καδμίου

Εικόνα 35: ύαλοι μικροσκοπίου κομμένοι σε κατάλληλο μέγεθος 25x25mm.

Εικόνα 36: Απεικόνιση υμενίου TiO_2 σε υπόστρωμα υάλου

Εικόνα 37: Γενική Μέθοδος Σύνθεσης Χαλκονών

Εικόνα 38: Μοριακή Δομή 2'-υδροξυ-4-νιτρο-χαλκόνη (χαλκόνη4)

Εικόνα 39: Μοριακή Δομή 2'-υδροξυ-4-χλωρο-χαλκόνη (χαλκόνη 5)

Εικόνα 40: Απεικόνιση AFM του δείγματος 1

Εικόνα 41: Απεικόνιση AFM μορφολογίας του δείγματος 1α

Εικόνα 42: Απεικόνιση AFM μορφολογίας του δείγματος 1α

Εικόνα 43: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους

Εικόνα 44: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους

Εικόνα 45: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους

Εικόνα 46: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους

Εικόνα 47: Φωτογραφία με τη μέθοδο της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το δείγμα 1α

Εικόνα 48: Φωτογραφία με τη μέθοδο της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το δείγμα 1α

Εικόνα 49: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 1α

Εικόνα 50: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 1β

Εικόνα 51: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 2α

Εικόνα 52: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 2β

Εικόνα 53: Δείγμα 1α , Σύγκριση καθαρού υποστρώματος υάλου με υμένιο TiO_2

Εικόνα 54: Δείγμα 2^α

Εικόνα 55: Δείγμα 2β

Εικόνα 56: Δείγμα 2γ

Εικόνα 57: Δείγμα 2δ

Εικόνα 58: Δείγμα 2ε

Εικόνα 4 Όλα μαζί

Εικόνα 60: Δείγμα 3α

Εικόνα 61: Δείγμα 3β

Εικόνα 5 Δείγμα 3γ

Εικόνα 63: Δείγμα 3δ

Εικόνα 64: Δείγμα 3ε
Εικόνα 65: Όλα μαζί
Εικόνα 66: Δείγμα 4α
Εικόνα 6 Δείγμα 4β
Εικόνα 68: Δειγμα 4γ
Εικόνα 69: Όλα μαζί
Εικόνα 70: Δείγμα 6α
Εικόνα 71: Δείγμα 6β
Εικόνα 72: Δείγμα 6γ
Εικόνα 73: Δείγμα 6α με χαλκόνη 4
Εικόνα 74: χαλκόνη 4 διαλυμένη σε αιθανόλη
Εικόνα 75: Δείγμα 6β με προσροφημένη χαλκόνη 4
Εικόνα 76: Φάσμα διαλύματος χαλκόνης
Εικόνα 77: Υμένιο 6α μετά την προσρόφηση χαλκόνης 5
Εικόνα 78: ^1H NMR Χαλκόνη 4
Εικόνα 79: Χαλκόνη 4
Εικόνα 79: ^1H NMR Χαλκόνη 4
Εικόνα 80: ^1H NMR Χαλκόνη 5
Εικόνα 81: ^1H NMR Χαλκόνη 5

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Βασικές ιδιότητες του TiO_2

Πίνακας 2: Ιδιοτήτων του Ισοπροποξειδίου του Τιτανίου

Πίνακας 3: Ιδιοτήτων του τρισακετυλετόνιου του σιδήρου

Πίνακας 4: Ιδιοτήτων του νιτρικού καδμίου

Πίνακας 5: Ονομασία υμενίων και αριθμός εμβαπτίσεων για φιλμ με $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 6: Ονομασία υμενίων και αριθμός εμβαπτίσεων για φιλμ με 2% w/v Fe_2O_3

Πίνακας 7: Ονομασία Υμενίων και αριθμός Εμβαπτίσεων φιλμ με 5% w/v Fe_2O_3

Πίνακας 8: Τα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσης εργασίας

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας των λεπτών φιλμ

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο Δείγμα 1α

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το Δείγμα 1α εκτός φούρνου

Πίνακας 12: Μελέτη αγωγιμότητας με ανεστραμμένη πολικότητα

Πίνακας 13: αποτελέσματα μετρήσεων με το υμένιο εκτός φούρνου

Πίνακας 14: Αποτελέσματα μετρήσεων με το υμένιο εκτός φούρνου και με αντίστροφη πολικότητα

Πίνακας 15: Συνοπτικός πίνακας

Πίνακας 16: Ενεργειακά χάσματα των φιλμ

Κεφάλαιο 1

1 Ημιαγώγιμα οξείδια

Για την κατανόηση των ιδιοτήτων του υλικού που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία (TiO_2), το οποίο ανήκει στην κατηγορία των κρυσταλλικών ημιαγώγιμων οξειδίων, κρίνεται απαραίτητο να δοθούν κάποιοι βασικοί ορισμοί πριν ακολουθήσει πιο συγκεκριμένα η περιγραφή του.

1.1 Οξείδια

Τα οξείδια των μετάλλων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [1]:

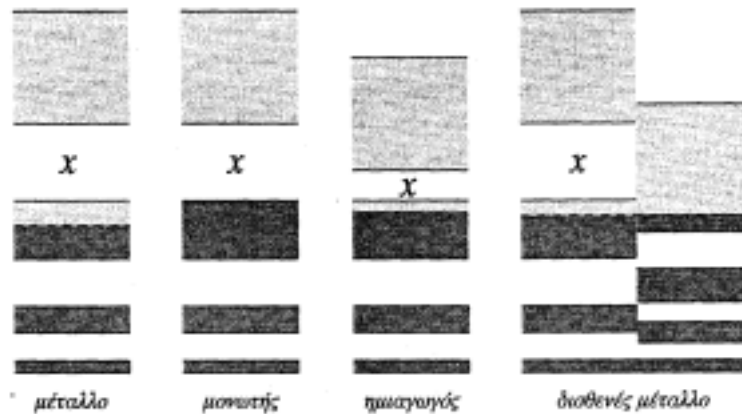
A) τα οξείδια ημιαγωγούς, δηλαδή τους ενδογενείς, τα μη στοιχειομετρικά οξείδια και τους ημιαγωγούς προσθήκης όπως τα Cu_2O , NiO , CoO , CuO , ZnO , FeO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 και άλλα, δηλαδή τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης και των αμέσως επόμενων ομάδων

B) τα στοιχειομετρικά οξείδια, τους μονωτές, όπως τα MgO , Al_2O_3 , SiO_2 .

Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) που αφορά την παρούσα εργασία ανήκει προφανώς στην πρώτη κατηγορία.

1.2 Ημιαγωγοί -Βασικοί ορισμοί

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται μεταξύ άλλων από τον τρόπο που έχουν καληφθεί οι ζώνες από τα ηλεκτρόνια. Στην ευσταθή κατάσταση κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατά το δυνατόν χαμηλότερη στάθμη (Εικόνα 1) αρκεί να μην είναι ήδη κατειλημμένη, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Σύμφωνα με αυτή, είναι αδύνατο να υπάρξουν στο ίδιο άτομο ή σύμπλεγμα ατόμων πάνω από δύο ηλεκτρόνια στην ίδια ενεργειακή στάθμη. Επιπλέον, αν δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή στάθμη υποχρεωτικά έχουν αντίθετο σπιν. Με την έννοια σύμπλεγμα ατόμων εννοείται το σύνολο των ατόμων στο οποίο ανήκουν από κοινού κάποια ηλεκτρόνια, όπως στο μόριο και το μεταλλικό πλέγμα. Οι χαμηλότερες στάθμες, συνεπώς, είναι εντελώς κατειλημμένες ώστε η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων να προέρχεται κυρίως από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους.



Εικόνα 7: Κατάληψη ζωνών από ηλεκτρόνια. Πυκνή σκίαση κατειλημμένη ζώνη, χ: χάσμα. Στην περίπτωση των ημιαγωγών υπάρχει και εναλλακτική περίπτωση: η ζώνη που φαίνεται σχεδόν κατειλημμένη είναι σχεδόν <<άδεια>>

Από φυσική άποψη σχετικά με την απόκριση των ηλεκτρονίων κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, ισχύει ότι: Ένας κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως **μονωτής** εάν έχει τέτοιο αριθμό ηλεκτρονίων που όλες οι (επιτρεπόμενες) ενεργειακές ζώνες να είναι πλήρως κατειλημμένες ή εντελώς <<άδειες>> από ηλεκτρόνια οπότε όταν εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο, δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια να κινηθούν. Αντίθετα, ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως **μέταλλο** εάν μια ή περισσότερες ενεργειακές ζώνες είναι εν μέρει κατειλημμένες από ηλεκτρόνια π.χ. κατά 10% έως 90%. Τέλος ένας κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως **ημιαγωγός**, εάν όλες οι ζώνες είναι σχεδόν πλήρως κατειλημμένες δηλαδή μία ή δύο ζώνες είναι ελάχιστα <<άδειες>> (ή ελάχιστα κατειλημμένες) από ηλεκτρόνια. Στους μονωτές το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ανώτερων σταθμών είναι πολύ μεγάλο (π.χ. 5-10 eV) ενώ στους ημιαγωγούς είναι πολύ μικρότερο έτσι ώστε να μπορεί να υπερπηδηθεί με θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων. Τονίζεται ότι ενώ η αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, στα μέταλλα συμβαίνει το αντίθετο.

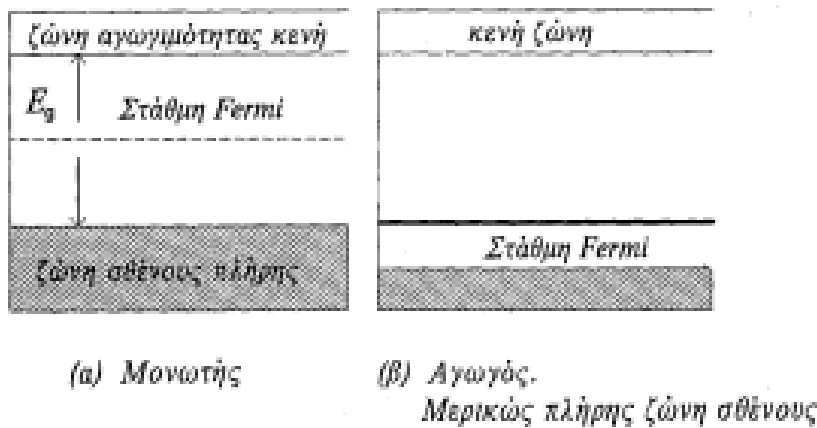
Η ταξινόμηση των στερεών σε μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς αντανακλά τις συνθήκες στις ανώτατες κατειλημμένες ζώνες. Στην ανώτατη ζώνη που μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια δίνεται η ονομασία **ζώνη αγωγιμότητας** (conduction band) ενώ στην αμέσως κάτω από αυτήν η ονομασία **ζώνη σθένους** (valence band). Σε μία από τις θεωρητικές προσεγγίσεις, τα ηλεκτρόνια θεωρούνται ότι βρίσκονται σε χώρο ελαφρώς <<περιοδικού>> δυναμικού και δεν ανήκουν σε συγκεκριμένο άτομο αλλά στο σύνολο του στερεού (κατάσταση σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου) [2].

Ως **ενεργειακό χάσμα** (band gap, E_g) ορίζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους και του κατώτερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας [3].

Στα μέταλλα η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν λέγεται **στάθμη Fermi**. Στους μονωτές η στάθμη Fermi είναι η ανώτερη στάθμη που θεωρητικά θα μπορούσε να καταληφθεί (έχει την πιθανότητα, κατά μέσο όρο, χωρίς να καταλαμβάνεται αυτή η

ίδια) και βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης στο απόλυτο μηδέν. Η στάθμη Fermi είναι η στάθμη του ηλεκτροχημικού δυναμικού και έχει την πιθανότητα $\frac{1}{2}$ να πληρωθεί με ηλεκτρόνια[1].

Ημιαγωγοί καθαρής χημικής σύνθεσης (στοιχειομετρικοί), έχουν σχετικά πλατύ χάσμα, ώστε στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος το υλικό να συμπεριφέρεται ως μονωτής. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων του υλικού διεγείρονται θερμικά στην ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό εμφανίζει μικρή αγωγιμότητα που αυξάνεται με την θερμοκρασία και για αυτό χαρακτηρίζονται ως **ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic)**. Εάν το υλικό περιέχει ένα μικρό ποσοστό προσμείξεων (**doping**), δηλαδή άτομα άλλου στοιχείου, η αγωγιμότητα μπορεί να εμφανίζεται ήδη στη συνήθη θερμοκρασία. Επειδή οι ηλεκτρικοί φορείς προέρχονται από τα άτομα προσμείξεων, αυτά τα υλικά ονομάζονται **εξωγενείς ημιαγωγοί (extrinsic)**.

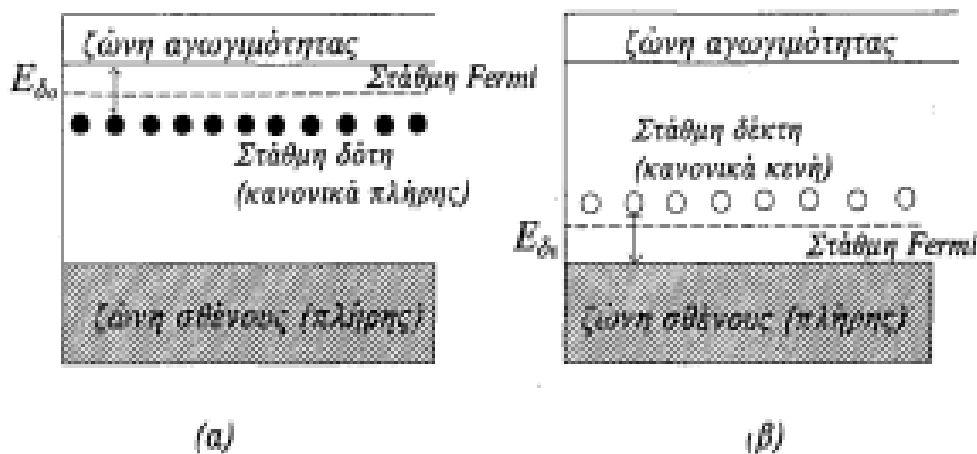


Εικόνα 8: Μονωτής και αγωγός. (α) ο μονωτής έχει πλήρη ζώνη σθένους. (β) Ο αγωγός έχει μερικώς πλήρη ζώνη σθένους.

Οι ενδογενείς ημιαγωγοί έχουν στη συνήθη θερμοκρασία πολύ μικρό αριθμό ευκίνητων φορέων και απαιτείται θερμική διέγερση για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια σθένους να υπερνικήσουν χάσμα ενέργειας μερικών eV. Φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι οι οπές (p) στην ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια (n) στην ζώνη αγωγιμότητας. Υπεύθυνη και για τα δύο είδη φορέων είναι η έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο. Ως οπές χαρακτηρίζονται κενές θέσεις από ηλεκτρόνια. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος [2].

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί βασίζονται σε στάθμες ενέργειας που δημιουργούνται από τις προσμίξεις στο πλέγμα. Υπάρχουν και στους εξωγενείς ημιαγωγούς δύο τύποι, οι n-ημιαγωγοί και οι p-ημιαγωγοί.

Στους ημιαγωγούς τύπου n η στάθμη Fermi βρίσκεται μεταξύ της στάθμης δότη και της ζώνης αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς τύπου p η στάθμη Fermi βρίσκεται μεταξύ της στάθμης δέκτη και της ζώνης σθένους.



Εικόνα 9: (α) n-ημιαγωγός, (β) p-ημιαγωγός

1.3 Κρυσταλικότητα

Η στερεά κατάσταση της ύλης περιέχει υλικά που χαρακτηρίζονται κρυσταλλικά και υλικά που χαρακτηρίζονται άμορφα. Για τα άμορφα υλικά δεν μπορεί να προβλεφθεί η θέση των ατόμων που τα αποτελούν και επομένως είναι αδύνατον να καθοριστεί επακριβώς η δομή τους. Σε αντίθεση με τα άμορφα, στα κρυσταλλικά υλικά τα άτομα, μόρια ή ιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις, χαρακτηριστικές του υλικού και δημιουργούν γεωμετρικά στερεά στο χώρο. Ως κρυσταλλική δομή ορίζεται μια διάταξη ατόμων, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβάνόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα. Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων που εκτείνεται κανονικά στο χώρο τα σημεία αυτά αναπαριστούν τις θέσεις των ατόμων.

Η εξέταση των κρυσταλλικών στερεών αρχίζει από τις απλούστερες δομές, παρόλο που τα υλικά αυτά δεν είναι απλά ή τελείως κανονικά. Τα περισσότερα, σπάνια αποτελούνται από μόνο ένα (μονο)κρύσταλλο, αλλά είναι συνήθως συσσωματώματα μικρών κρυσταλλιτών. Το τμήμα της ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή, ονομάζεται κρύσταλλός ή κρυσταλλίτης ή κόκκος. Τα κρυσταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι πολυκρυσταλλικά, αποτελούνται δηλαδή από ένα σύνολο κόκκων.

Το μέγεθος των κόκκων μεταβάλλεται από τιμές της τάξης των nm μέχρι μερικά cm, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του υλικού και των κατεργασιών, στις οποίες υποβάλλεται στη συνέχεια. Αν το μέγεθος των κόκκων είναι της τάξης των μερικών nm, για την παρατήρησή τους χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM,TEM)[4][5][6].

Κεφάλαιο 2

2 Οξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Το Τιτάνιο ως στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1791 από τον William Gregor, στην Αγγλία. Τέσσερα χρόνια αργότερα, ο Martin H. Klaproth, αναγνώρισε με τη σειρά το νέο αυτό χημικό στοιχείο ονόμασε Τιτάνιο εμπνεόμενος από τους Τιτάνες, που ήταν γιγαντιαία τέρατα που κυβερνούσαν τον κόσμο της ελληνικής μυθολογίας. Ο Martin H. Klaproth δεν ήταν σε θέση να παράξει το καθαρό στοιχείο του τιτανίου, ωστόσο, ήταν μόνο σε θέση να παράγει TiO_2 , ή διοξείδιο του τιτανίου[7]. Από τη δεκαετία του 1970 άρχισε να γίνεται εκτεταμένη έρευνα γύρω από τους ημιαγωγούς των οξειδίων (SCs), όπως η τιτανία.

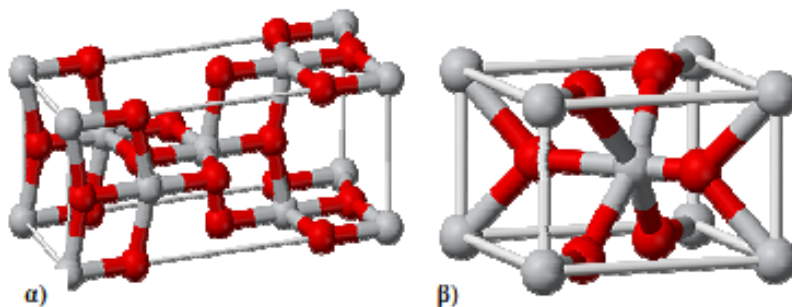
Το 1972 η Fujishima και η Honda ανακάλυψαν την φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού από ηλεκτρόδια κρυσταλλικού TiO_2 για την παραγωγή υδρογόνου[7], η οποία αποτελεί έναν καθαρό, φτηνό και κυρίως φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο για την παραγωγή καυσίμων υδρογόνου από την ηλιακή ενέργεια. Από τότε το ενδιαφέρον των επιστημόνων και των μηχανικών για τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τιτανίας έχει μεγαλώσει ραγδαία[8-12]. Επιπλέον, το οξείδιο του τιτανίου έχει βρεθεί ότι είναι ικανό να αποσυνθέτει μια μεγάλη γκάμα ρύπων για την απολύμανση του νερού και του αέρα[13-22]. Τέτοιες περιβαλλοντικές εφαρμογές αποτελούν στις μέρες μας μερικά από τα πιο ενεργά πεδία έρευνας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Από την άλλη μεριά, το 1991, ο O'Regan και ο Gratzel, ανακάλυψαν ένα νέο είδος ηλιακών κελιών βασισμένα σε φωτοηλεκτρόδια επικαλυμμένα με TiO_2 , τα επονομαζόμενα και DSSC[23], τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της σταθερότητας, του χαμηλού κόστους και της πολυχρηστικότητάς τους[15-24-36]. Σε αυτές τις φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές κελιών, χρησιμοποιείται συνήθως οξείδιο του τιτανίου με μεγάλη επιφάνεια και με υψηλό πορώδες για να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις. Ένας τρόπος για να συμβεί αυτό είναι να χρησιμοποιηθεί οξείδιο του τιτανίου με σωματίδια με μικρό μέγεθος, όπως νανοσωματίδια, ενώ ένας άλλος είναι να χρησιμοποιηθεί οξείδιο του τιτανίου με μεσοπόρους.

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, τα πορώδη στερεά υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη διάμετρο των πόρων, σε μικροπορώδο (<2nm), μεσοπορώδο (2-50nm) και μακροπορώδο (>50nm). Επίσης, υφίσταται και ο όρος νανοπορώδη, οποίος δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως, και χρησιμοποιείται για υλικά που έχουν πόρους σε μέγεθος νανομέτρων

και για τους οποίους δεν υπάρχουν περισσότερες πληροφορίες. Η σύνθεση των μεσοπορόδων υλικών περιγράφηκε σε μία πατέντα το 1971 για πρώτη φορά[37]. Παρόλα αυτά, τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά αυτού του υλικού δεν αναγνωρίστηκαν εξαιτίας της έλλειψης τεχνικών ανάλυσης και της κατανόησης της δομής των μεσοπόρων. Το ίδιο συνέβη και με τις έρευνες που έκαναν Ιάπωνες επιστήμονες το 1990[38]. Το 1992, επιστήμονες της εταιρείας Mobil Oil ανέφεραν μια νέα οικογένεια μεσοπορόδων κοσκίνων από πυρυτικό άλας, με ονομασία M41s, τα οποία κατασκευάστηκαν μέσω μια υπερμοριακής πρότυπης διαδικασίας, που άνοιξε ένα νέο πεδίο για έρευνα[39,40]. Μεταγενέστερα μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στη σύνθεση και στις εφαρμογές των μεσοπορόδων υλικών[41-50]. Πολύ δουλειά έχει γίνει για την ελεγχόμενη σύνθεση των μεσοπορόδων υλικών με διάφορες μεσοδομές[51-56], στις ιδιότητες των τοιχωμάτων των πόρων[57-60], στη μορφολογία, όπως επίσης και στη σύνθεση[61-65]. Η σύνθεση των μεσοπορόδων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με ένα πλήθος υλικών όπως είναι το πυρίτιο και ο άνθρακας[66-70], μέταλλα[71-73] και οξειδία [74-80] και πολλά άλλα, μεταξύ των οποίων η το οξείδιο του τιτανίου με μεσοπόρους αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εξ αυτών, διότι έχει εξαιρετικές προοπτικές να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές.

2.2 Ορισμός και Γενική Δομή

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ή τιτανία είναι ένα υλικό με ένα ευρύ φάσμα κοινών εφαρμογών αλλά και εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Είναι φθηνό, χημικά σταθερό, μη τοξικό και βιοσυμβατό. Το οξείδιο του τιτανίου κρυσταλλώνεται σε διάφορες μορφές: ρουτίλιο (rutile), ανάταση (anatase), και μπρουκίτη (brookite). Η πιο κοινή και πιο μελετημένη δομή είναι αυτή του ρουτιλίου καθώς είναι και η πιο σταθερή [81]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως το TiO_2 δεν κρυσταλλώνεται και υπάρχει σε άμορφη κατάσταση. Το TiO_2 μπορεί να παρασκευαστεί σε μορφή μονοκρυστάλλου, σκόνης κεραμικού και λεπτού υμενίου. Στο TiO_2 συνήθως υπάρχουν κενά οξυγόνου και γι' αυτό χαρακτηρίζεται και ως ημιαγωγός τύπου n [82]. Το ενεργειακό χάσμα (band gap) του υλικού είναι 3-3,4 eV [83].



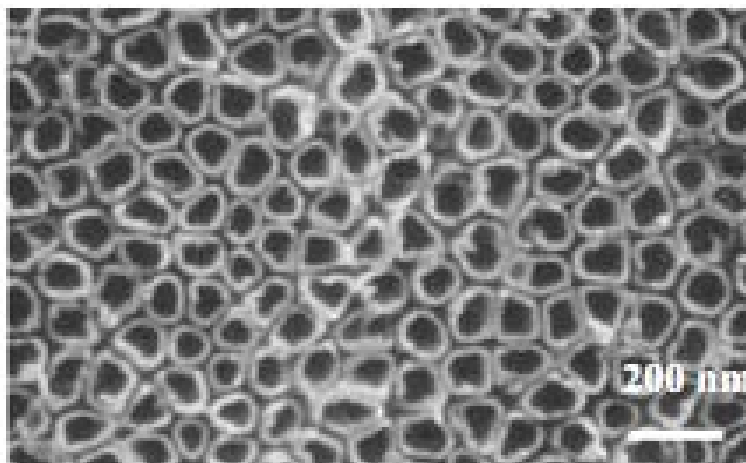
Εικόνα 4: Κρυσταλλικές δομές (α) του ανατάση και (β) του ρουτιλίου

Πίνακας 1: Βασικές ιδιότητες του TiO₂

Χρώμα	Λευκό
Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Μοριακός τύπος	TiO ₂
Σημείο τήξης	1800 °C
Πυκνότητα	4,23 g/cm ³

2.3 Εφαρμογές

Το TiO₂ χρησιμοποιείται ευρέως ως η βάση για την κατασκευή λευκών χρωμάτων λόγω της λάμψης του και του υψηλού δείκτη διάθλασης (4 εκατομμύρια τόνοι καταναλώνονται ετησίως για αυτή τη χρήση). Σε μορφή λεπτού υμενίου ο δείκτης διάθλασης του και το χρώμα του το καθιστούν εξαιρετικό υλικό για οπτικές επιστρώσεις σε διηλεκτρικούς καθρέπτες και σε πολύτιμους λίθους. Το TiO₂ σε μορφή σκόνης λόγω της αδιαφάνειας του χρησιμοποιείται σε μπογιές, πλαστικά, χαρτιά, μελάνια, τρόφιμα, καλλυντικά (π.χ. αντηλιακά), φάρμακα (χάπια και ταμπλέτες) και σε οδοντόπαστες [84]. Το TiO₂, κυρίως στη δομή του ανατάση χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης κάτω από υπεριώδες φως [85]. Επίσης, χρησιμοποιείται σε χημικές ηλιακές κυψελίδες (Graetzel cell), ενώ συμμετέχει σε υδρολύσεις π.χ. διάσπαση νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το TiO₂ βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία σε καθαρισμό τοξικών υγρών αποβλήτων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως αισθητήρας αερίων (π.χ. αισθητήρας λ για την ανίχνευση οξυγόνου) σε μορφή λεπτού υμενίου και κυρίως με δομή νανοσωλήνων [86]. Τέλος, καθώς είναι βιοσυμβατό υλικό, επιτρέπει την ενοποίηση μεταξύ ενός τεχνητού εμφυτεύματος και των οστών.



Εικόνα 5: Νανοσωλήνες TiO_2 [86]

Κεφάλαιο 3

3. Sol-gel μέθοδος

Στην εργασία αυτή τα λεπτά υμένα TiO_2 κατασκευάστηκαν με τη διαδικασία της sol-gel μεθόδου, η οποία περιγράφεται με αναλυτικό και λεπτομερή τρόπο στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

3.1 Ορισμός

Στην επιστήμη των υλικών, η διεργασία sol-gel είναι μία μέθοδος για την παραγωγή στερεών υλικών από τα μικρά μόρια. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μεταλλικών οξειδίων, ιδίως τα οξείδια του πυριτίου και τιτανίου. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη μετατροπή των μονομερών σε ένα κολλοειδές διάλυμα (sol) που δρα ως πρόδρομος για ένα ολοκληρωμένο δίκτυο (ή gel) από είτε διακριτά σωματίδια ή τα πολυμερή του δικτύου. Τυπικά πρόδρομες ουσίες είναι τα αλκοξείδια.

3.2 Ιστορική αναδρομή

Το ενδιαφέρον για τη sol-gel μέθοδο μπορεί να ανιχνευθεί από τα μέσα της δεκαετίας του 1800 με την παρατήρηση ότι η υδρόλυση του ορθοπυριτικού τετρααιθυλίου (TEOS) υπό όξινες συνθήκες οδήγησε στο σχηματισμό του SiO_2 σε μορφή ινών και μονόλιθους. Η τεχνική Sol-gel έτεινε να είναι τόσο σημαντική ώστε το 1990 περισσότερα από 35.000 ερευνητικές εργασίες δημοσιεύθηκαν σε όλο τον κόσμο για τη συγκεκριμένη διαδικασία.

3.3 Στάδια της διεργασίας

Σε αυτήν την χημική διαδικασία, το «sol» (ή solution, διάλυμα δηλαδή) εξελίσσεται σταδιακά προς το σχηματισμό ενός πηκτώματος, διφασικού συστήματος, που περιέχει τόσο μια υγρή όσο και μια στερεά φάση των οποίων οι μορφολογίες κυμαίνονται από διακριτά σωματίδια σε συνεχή δίκτυα πολυμερούς. Στην περίπτωση του κολλοειδούς, το κλάσμα όγκου των σωματιδίων (ή η πυκνότητα των σωματιδίων) μπορεί να είναι τόσο χαμηλό ώστε μια σημαντική ποσότητα του ρευστού να χρειαστεί να αφαιρεθεί αρχικά για να γίνουν διακριτές οι ιδιότητες της γέλης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Η απλούστερη μέθοδος είναι να δοθεί χρόνος να συμβεί η καθίζηση, και στη συνέχεια να εισαχθεί το υπόλοιπο υγρό. Επίσης για την επιτάχυνση της διαδικασίας διαχωρισμού φάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυγοκέντρηση. Η απομάκρυνση της υπόλοιπης υγρής (διαλύτης) φάσης απαιτεί μια διαδικασία ξήρανσης, η οποία συνήθως συνοδεύεται από ένα σημαντικό ποσοστό συρρίκνωσης και πύκνωσης. Ο ρυθμός με τον οποίο ο διαλύτης μπορεί να αφαιρεθεί, τελικά καθορίζεται από την κατανομή του πορώδους στο πήκτωμα. Η τελική μικροδομή του τελικού στοιχείου θα είναι επηρεασμένη σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές που έχουν επιβληθεί στο δείγμα κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης της επεξεργασίας. Στη συνέχεια, μία θερμική επεξεργασία, ή διαδικασία ψησίματος, είναι συχνά αναγκαία για να ευνοηθεί η περαιτέρω πολυσυμπύκνωση και να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες και η δομική σταθερότητα μέσω μιας τελικής πυροσυσσωμάτωσης, πύκνωσης και ανάπτυξης κόκκων. Ένα από τα ευδιάκριτα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτής της μεθόδου, σε αντίθεση με τις πιο παραδοσιακές τεχνικές επεξεργασίας είναι ότι η πύκνωση επιτυγχάνεται συχνά σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία.

Η πρόδρομος κολλοειδής ουσία μπορεί είτε να αποτίθεται επί ενός υποστρώματος για σχηματισμό ενός φιλμ (π.χ., με επικάλυψη με εμβάπτιση ή επικάλυψη με περιδίνηση), είτε να εισαχθεί σε ένα κατάλληλο δοχείο με το επιθυμητό σχήμα (π.χ., για να ληφθούν μονολιθικά κεραμικά, γυαλιά, ίνες, μεμβράνες, αεροπηκτώματα), ή να χρησιμοποιηθεί για να συντεθούν σκόρες (π.χ., μικροσφαίρες, νανοσφαίρες). Η sol-gel προσέγγιση είναι μια φτηνή τεχνική που γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία και επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της χημικής σύνθεσης του προϊόντος. Ακόμη και μικρές ποσότητες προσμίξεων, όπως οργανικών βαφών και άλλα σπανιότερα στοιχεία, μπορούν να εισαχθούν στο υγρό κολλοειδές και να καταλήξουν διεσπαρμένα ομοιόμορφα στο τελικό προϊόν. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία και κατασκευή κεραμικών και ως υλικό επένδυσης στις χυτεύσεις, ή ως μέσο για την παραγωγή πολύ λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων για διάφορους σκοπούς. Τα υλικά που προέρχονται από τη Sol-gel μέθοδο έχουν ποικίλες εφαρμογές. Στην οπτική, στην ηλεκτρονική, στην ενέργεια, στο

διαστημικό εξοπλισμό, στους (βιο)αισθητήρες, στα φάρμακα(π.χ. ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου), ως αντιδραστικό υλικό και σε τεχνολογίες διαχωρισμού (π.χ.χρωματογραφία)[87][88][89].

3.4 Σωματίδια και πολυμερή

Η διεργασία sol-gel είναι μία υγρή χημική τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τόσο υαλώδων όσο και κεραμικών υλικών. Στη διαδικασία αυτή, το κolloειδές διάλυμα εξελίσσεται σταδιακά προς το σχηματισμό ενός πηκτώματος-δικτύου που περιέχει τόσο μία υγρή φάση και μία στερεά φάση. Συνήθεις πρόδρομες δομές είναι αλκοξειδία μετάλλων και χλωριούχα μέταλλα, τα οποία υποβάλλονται σε αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης για να σχηματίσουν το κolloειδές διάλυμα. Η βασική δομή και η μορφολογία της στερεάς φάσης μπορεί να κυμαίνεται οπουδήποτε από μικρά κolloειδή σωματίδια μέχρι μία συνεχή αλυσίδα, όπως συμβαίνει στα δίκτυα των πολυμερών. [90] [91].

Ο όρος κolloειδές χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει ένα ευρύ φάσμα μιγμάτων, που αποτελούνται από στερεά και υγρά, ή και υγρά-υγρά, συσσωματώματα και τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα σε διάφορους βαθμούς σε ένα υγρό μέσο. Ο όρος αφορά κυρίως στο μέγεθος των μεμονωμένων σωματιδίων, τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες αυτές των ατόμων. Αυτή η περιοχή μεγέθους (ή η διάμετρος σωματιδίων) τυπικά κυμαίνεται από μερικές δεκάδες angstroms (10-10 m) μέχρι μερικά μικρόμετρα (10-6 m) [92].

- Υπό ορισμένες χημικές συνθήκες (συνήθως σε βασικά καταλυόμενα κolloειδή), τα σωματίδια μπορεί να αυξηθούν και να αποκτήσουν επαρκές μέγεθος ώστε να γίνουν κolloειδή, τα οποία όμως επηρεάζονται τόσο από τις δυνάμεις καθίζησης όσο και από τις δυνάμεις της βαρύτητας. Με τη χρήση κατάλληλων σταθεροποιητικών αναστολέων αυτά τα σφαιρικά σωματίδια μερικών υπο-μικρομέτρων μπορούν τελικά να αυτοσυναρμολογηθούν αποδίδοντας μικροδομές με άριστη διάταξη[93] [94].
- Κάτω από ορισμένες χημικές συνθήκες (συνήθως σε όξινα καταλυόμενα κolloειδή διαλύματα), οι διασωματιδιακές δυνάμεις έχουν επαρκή δύναμη για να προκαλέσουν σημαντική συσσωμάτωση και/ή κροκίδωση πριν από την ανάπτυξή τους. Ο σχηματισμός ενός πιο ανοικτού συνεχούς δικτύου από χαμηλής πυκνότητας πολυμερή παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες, τον σχηματισμό γυαλιού υψηλών επιδόσεων και γυάλινων/κεραμικών εξαρτημάτων δύο ή τριών διαστάσεων [95a].

Σε κάθε περίπτωση (είτε για μεμονωμένα σωματίδια ή για συνεχή δίκτυα πολυμερών) το

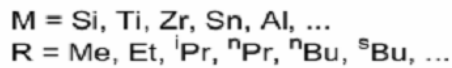
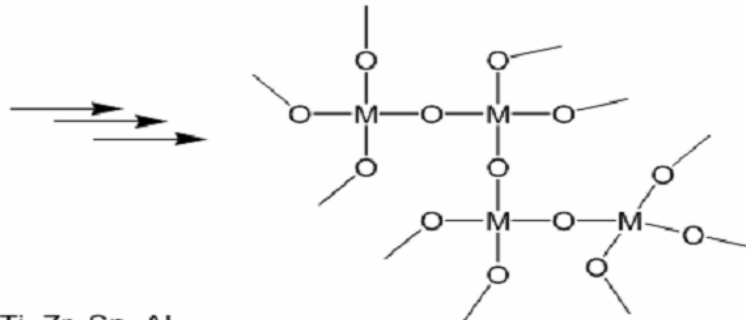
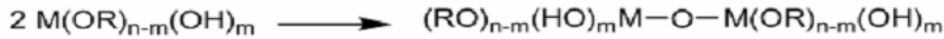
κολλοειδές διάλυμα (sol) εξελίσσεται προς το σχηματισμό ενός ανόργανου δικτύου που περιέχει μία υγρή φάση (gel). Ο σχηματισμός ενός οξειδίου μετάλλου περιλαμβάνει τη σύνδεση των κέντρων του μετάλλου με όξυ (MOM) ή υδρόξυ (M-OH-M) γέφυρες.

Σε αμφοτέρως τις περιπτώσεις (είτε για μεμονομένα σωματίδια ή για συνεχή δίκτυα πολυμερών), η διαδικασία ξήρανσης χρησιμεύει στην απομάκρυνση της υγρής φάσης από το gel, αποδίδοντας ένα μικρο-πορώδες άμορφο γυαλί ή μικρο-κρυσταλλικό κεραμικό. Περαιτέρω θερμική επεξεργασία (ψήσιμο) μπορεί να εφαρμοστεί με σκοπό να ευνοηθεί η περαιτέρω πολυσυμπύκνωση και να ενισχυθούν οι μηχανικές του ιδιότητες.

Με τη ρύθμιση του ιξώδους ενός κολλοειδούς διαλύματος σε μία κατάλληλη κλίμακα, τόσο μία γυάλινη οπτική ίνα υψηλής ποιότητας όσο και μία πυρίμαχη κεραμική ίνα μπορούν να εξαχθούν, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αισθητήρων οπτικών ινών και σε περιπτώσεις θερμικής μόνωσης, αντίστοιχα. Επιπλέον, ομοιόμορφες κεραμικές σκόνες φτιαγμένες με διάφορες χημικές συνθέσεις μπορούν να σχηματιστούν με καθίζηση.

3.5 Πολυμερισμός

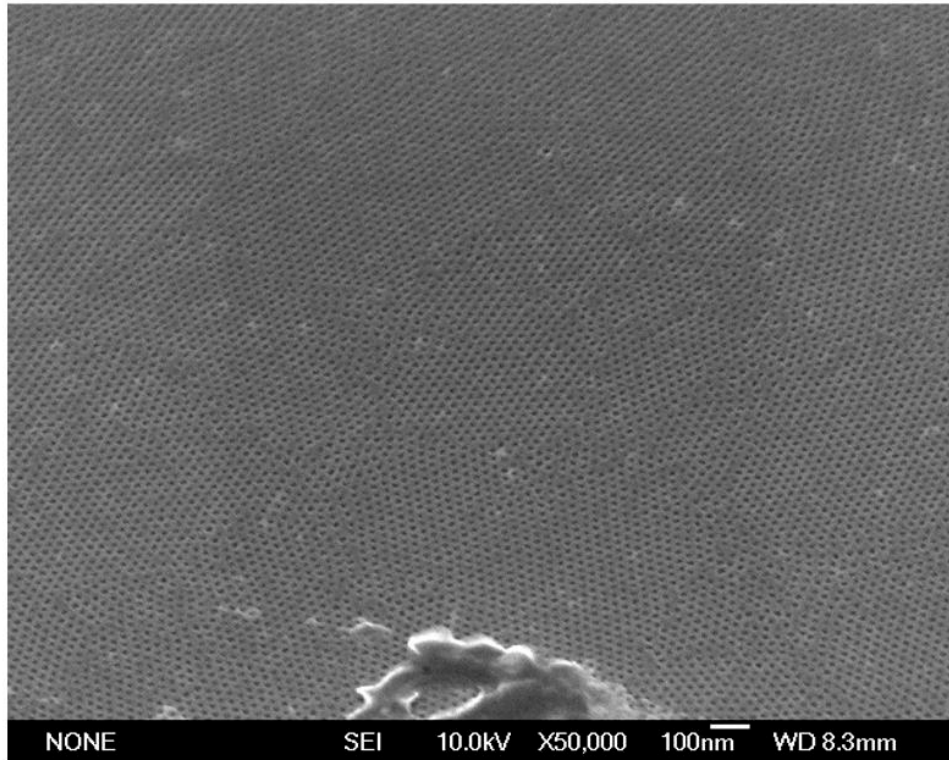
Η sol-gel επεξεργασία των νανοσκονών μέσα στο πολυμερές διαλυμένο σε μη υδατικό ή υδατικό διάλυμα, όπως περιγράφεται γενικά στην Εικόνα 6 [95β], είναι η ιδανική μέθοδος για τον σχηματισμό των αλληλοδιαπεραστικών δικτύων μεταξύ των ανόργανων και των οργανικών ομάδων στην ηπιότερη κατά το δυνατόν θερμοκρασία βελτιώνοντας τη συμβατότητα και οικοδομώντας μια ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων. Αυτή η διαδικασία έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την παρασκευή νανουλικών με διοξείδιο του πυριτίου, αλουμίνα, οξείδιο του ασβεστίου τιτανίας, σε μια σειρά από πολυμερικές μήτρες.

Hydrolysis:**Condensation:**

Εικόνα 6: Sol-gel μέθοδος[95β]

3.6 Μεσοπόροι

Για πολλές εφαρμογές είναι επιθυμητή η κατασκευή μεγάλων επιφανειών με φιλμ TiO_2 με μεσοπόρους. Τα φιλμ με μεσοπόρους με μέγεθος πόρων από 1 έως 10 nm έχουν παραχθεί με τη διαδικασία της sol-gel παρασκευής χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικές ουσίες, [96-98] στα οποία οι πόροι έχουν σχηματιστεί με spin[99-102] ή dip coating [103,104] μετά και την αφαίρεση του υλικού που ευθύνεται για τους πόρους. Μια άλλη μέθοδο είναι η χρήση πολυμερών συγκεκριμένου μεγέθους που μετά την καύση αφήνουν πόρους του ίδιου μεγέθους. Αυτή η πρότυπη μοριακή σύνθετη στρατηγική επιτρέπει τον έλεγχο της ποσότητας των πόρων, του σχήματος τους, του μεγέθους τους, την υφή του φιλμ και το πάχος του και μπορεί να οδηγήσει σε ένα φιλμ με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Αυτή η μεθοδολογία χρησιμοποιείται για τη δημιουργία διάφορων μεταβατικών οξειδίων των μετάλλων. Για παράδειγμα, πορώδη φιλμ TiO_2 έχουν κατασκευαστεί με τη χρήση του επιφανειοδραστικού $Ti(C_4H_9O)_4$ ως πρόδρομη ένωση. Η μικροδομή και το μέγεθος των πόρων των φιλμ TiO_2 μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας το είδος της επιφανειοδραστικής ένωσης.



Εικόνα 7: SEM απεικόνιση λεπτού υμενίου TiO_2 κατασκευασμένο με τη μέθοδο sol-gel με μεσοπόρους [105α]

3.7 Εφαρμογές

Οι εφαρμογές για τα προϊόντα που προέρχονται μέσω της μεθόδου sol gel είναι πολυάριθμες [105β-110]. Για παράδειγμα, οι επιστήμονες έχουν χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή για την παραγωγή ορισμένων εκ των ελαφρύτερων υλικών στον κόσμο, καθώς επίσης και μερικά από τα σκληρότερα και ανθεκτικότερα κεραμικά υλικά.

3.7.1 Προστατευτικά Επιστρώματα

Οι εφαρμογές που βρίσκουν τα προϊόντα που προέρχονται από τη μέθοδο sol-gel είναι αναρίθμητες. Για παράδειγμα οι επιστήμονες έχουν χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή για να παράξουν μερικά από τα ελαφρύτερα υλικά όπως επίσης και μερικά κεραμικά υλικά με τεράστιες αντοχές. Ένα από τα μεγαλύτερα πεδία που βρίσκει εφαρμογή η μέθοδος αυτή είναι στην κατασκευή λεπτών φιλμ, τα οποία μπορούν να παραχθούν σε ένα κομμάτι υπόστρωμα με τον τρόπο της επικάλυψης διά περιστροφής (spin coating) ή επικάλυψης με εμβάπτιση (dip coating). Προστατευτικά και διακοσμητικά επιχρίσματα και ηλεκτρο-οπτικά εξαρτήματα μπορούν να εφαρμοστούν σε υποστρώματα από γυαλί, μέταλλο και άλλα είδη με αυτές τις μεθόδους. Χυτά

σε ένα καλούπι, και με περαιτέρω ξήρανση και θερμική επεξεργασία, πυκνά κεραμικά ή γυάλινα αντικείμενα με νέες ιδιότητες μπορούν να σχηματιστούν μόνο με αυτή τη μέθοδο και με καμία άλλη. Άλλες μέθοδοι επίστρωσης είναι η επίστρωση με ψεκασμό, η ηλεκτροφόρηση, η inkjet εκτύπωση ή η επίστρωση με ρολό.

3.7.2 Ίνες και Λεπτά Υμένια

Με το ιξώδες ενός κολλοειδούς διαλύματος να ρυθμίζεται σε μία κατάλληλη κλίμακα, τόσο οπτικές όσο και πυρίμαχες κεραμικές ίνες μπορούν να εξαχθούν ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αισθητήρων οπτικών ινών και στη θερμική μόνωση, αντίστοιχα. Έτσι, πολλά κεραμικά υλικά, τόσο υαλώδη όσο και κρυσταλλικά, έχουν βρει χρήση σε διάφορες μορφές από συστατικά στερεάς κατάστασης μέχρι σε διαφόρων μορφών επικαλύψεις επιφανειών, όπως λεπτά υμένια, επιστρώσεις και ίνες. [95α] [111]

3.7.3 Σκόνες σε κλίμακα νανόμετρων

Εξαιρετικά λεπτές και ομοιόμορφες σκόνες κεραμικών μπορούν να σχηματιστούν με καθίζηση. Αυτές οι σκόνες που είναι αποτέλεσμα ανάμειξης ενός ή περισσοτέρων συστατικών μπορούν να παραχθούν με σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων για οδοντιατρικές και βιοϊατρικές εφαρμογές. Αυτές οι σύνθετες μορφές σκόνης χρησιμοποιούνται ευρέως στα αγροχημικά προϊόντα και τα ζιζανιοκτόνα. Οι σκόνες που χρησιμοποιούνται για το γυάλισμα και τη λείανση, που βρίσκουν εφαρμογή σε μια ποικιλία από εργασίες φινιρίσματος, γίνονται με τη χρήση διεργασίας sol-gel τύπου. Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της sol-gel επεξεργασίας είναι στη σύνθεση του ζεόλιθου. Άλλα στοιχεία (μέταλλα, μεταλλικά οξείδια), μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν στο τελικό προϊόν και το πυριτικό κολλοειδές διάλυμα που σχηματίζεται με τη μέθοδο αυτή να είναι τελικά ιδιαίτερα σταθερό.

Μια άλλη εφαρμογή στον τομέα της έρευνας είναι η παγίδευση βιομορίων σε βιοαισθητήρες ή για καταλυτικούς σκοπούς, με το να εμποδίζουμε με φυσικό ή χημικό τρόπο τη διαφυγή τους και στην περίπτωση πρωτεϊνών ή άλλων μικρών μορίων που συνδέονται με χημικό τρόπο με το να τα αποκόπτουμε από το εξωτερικό περιβάλλον επιτρέποντας όμως μικρά μόρια να παρακολουθούνται. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα είναι ότι κάποια αλλαγή στο τοπικό περιβάλλον μπορεί να αλλάξει τη λειτουργικότητα των πρωτεϊνών ή των μικρών μορίων που είναι παγιδευμένα και η επίσης η διαδικασία της σύνθεσης μπορεί να καταστρέψει και αυτή με τη σειρά της την πρωτεΐνη. Για να παρακαμφθεί αυτό, διάφορες στρατηγικές έχουν εξερευνηθεί, όπως μονομερή με ειδικές ιδιότητες (π.χ. γλυκερόλη) ή ενσωματώνοντας πολυμερή τα οποία

σταθεροποιούν τις πρωτεΐνες(π.χ.PEG)[112].

Άλλα προϊόντα που κατασκευάζονται με αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν διάφορες κεραμικές μεμβράνες για μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, υπερεξάτμιση και αντίστροφη όσμωση. Εάν το υγρό σε υγρή γέλη απομακρύνεται υπό μία υπερκρίσιμη κατάσταση, ένα πολύ πορώδες και εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητας υλικό που ονομάζεται αεροτζέλ λαμβάνεται. Η ξήρανση του πηγματος μέσω χαμηλών θερμοκρασιών της τάξης των 25-100 ° C, είναι δυνατόν να δώσει πορώδεις στερεές μήτρες που ονομάζονται ξηρογέλες. Επιπλέον, μία ακόμη διεργασία sol-gel αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1950 για την παραγωγή ραδιενεργών πουδρών από UO_2 και ThO_2 για πυρηνικά καύσιμα, χωρίς τη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων σκόνης.

3.7.4 Οπτικο-μηχανικές

Πολλά μακροσκοπικά οπτικά στοιχεία και άλλα ενεργά οπτικά εξαρτήματα, καθώς και μεγάλου μεγέθους θερμοί και ψυχροί καθρέφτες, φακοί και διαιρέτες δέσμης φωτός μπορούν να κατασκευαστούν με τη βέλτιστη γεωμετρία γρήγορα και με χαμηλό κόστος μέσω της sol-gel διαδικασίας. Κατά την επεξεργασία κεραμικών νανουλικών υψηλών επιδόσεων με ανώτερες οπτικομηχανικές ιδιότητες κάτω από διαφορετικές συνθήκες, το μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων προσδιορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των κρυσταλλικών μορίων που βρίσκονται στο ακατέργαστο υλικό κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή του σχηματισμού του αντικειμένου. Έτσι, μια μείωση του αρχικού μεγέθους των μορίων πολύ κάτω από το μήκος κύματος του ορατού φωτός (~ 500 nm) εξαλείφει ένα μεγάλο μέρος της σκέδασης του φωτός, οδηγώντας σε ένα ημιδιαφανές ή διαφανές υλικό.

Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μικροσκοπικοί πόροι σε πυροσυσσωματωμένα κεραμικά νανοϋλικά παγιδεύονται κυρίως στις συνδέσεις των μικροκρυσταλλικών κόκκων, προκαλούν σκέδαση του φωτός και εμποδίζουν την πλήρη διαφάνεια. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι το συνολικό κλάσμα όγκου των εν λόγω νανοπόρων πρέπει να είναι μικρότερο από 1% για υψηλής ποιότητας οπτική μετάδοση και η πυκνότητα πρέπει να είναι 99,99% της θεωρητικής κρυσταλλικής πυκνότητας[113-114].

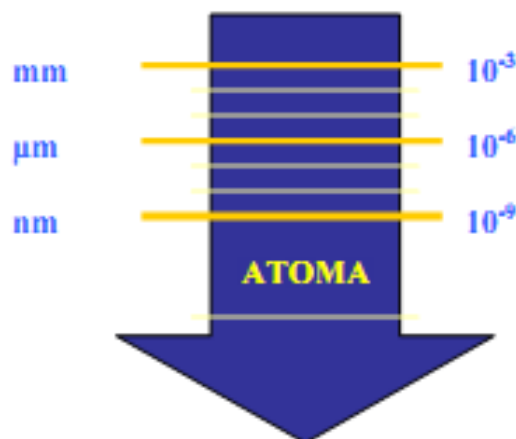
Κεφάλαιο 4

4 Λεπτά Υμένια

Η ανάγκη για συγκεκριμένες εφαρμογές με νέα προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες, οδήγησε στην τεχνολογία των Λεπτών Υμενίων (Thin Film Technology). Η διαδικασία και οι μηχανισμοί εναπόθεσης ατόμων/μορίων από την αέρια ή υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού υλικού αποτελεί τη βάση της τεχνολογίας αυτής [44].

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά ορίζεται η έννοια ‘λεπτά υμένια’ και στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία: α) η εναπόθεση με καταβύθιση (dip coating) και β) με περιστροφή (spin coating).

4.1 Όρισμός



Εικόνα 8: Η πορεία στρέψης του επιστημονικού ενδιαφέροντος προς τις ολοένα και πιο μικρές κλίμακες της ύλης[6]

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (bulk) και που η μια διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [45].

Τα λεπτά υμένια, με πάχος από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες σημαντικές, όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή που στα πρώτα στάδια ανάπτυξης τους.

Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στην δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση [46]. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια έναποτίθενται στην

επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του αντίστοιχου υλικού, η δε ανάπτυξη του υμενίου σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι καθοριστικές για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών υλικών (nanostructured materials). Η ανάπτυξη μονοστρωματικών ή πολυστρωματικών δομών λεπτών υμενίων προσδίδει στο συνολικό σύστημα τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές βιολογικές) που απαιτούνται για την συγκεκριμένη χρήση τους αλλά και νέες εξαιρετικές ιδιότητες που θα επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογών τους και τη διάρκεια ζωής τους [47].

4.2 Μέθοδοι Εναπόθεσης

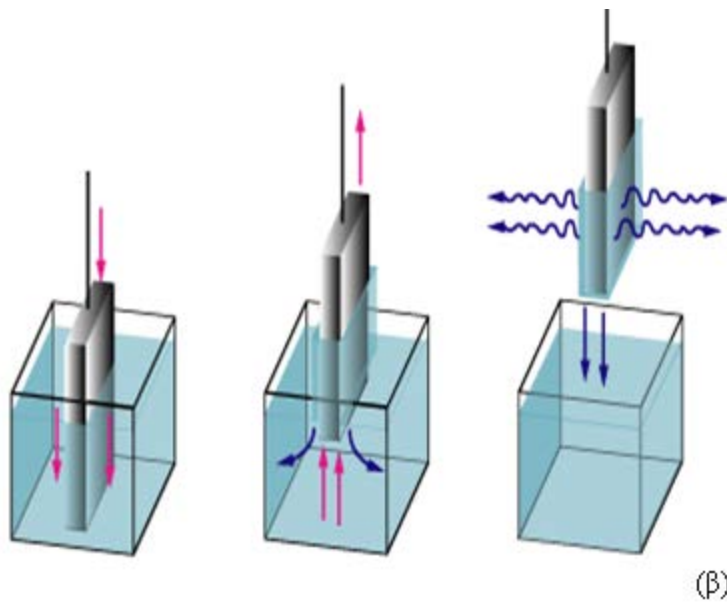
Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται οι μέθοδοι εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υλικών στην παρούσα εργασία. Η ανάπτυξη των πολυστρωματικών υλικών TiO_2 πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της επικάλυψης με εμβάπτισης (dip coating deposition) και της επικάλυψης με περιστροφή (spin coating deposition) στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, τεχνικές για τις οποίες γίνεται εκτενής περιγραφή.

Η εναπόθεση λεπτών υμενίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με φυσικό, χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο. Οι μέθοδοι dip coating και spin coating ανήκουν στις φυσικές μεθόδους εναπόθεσης.

4.2.1 Επικάλυψη με εμβάπτιση (Dip Coating)

Η μέθοδος dip coating αποτελεί ένα ιδιαίτερα δημοφιλή τρόπο για την κατασκευή λεπτών υμενίων για ερευνητικούς σκοπούς. Ομοίομορφες μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν πάνω σε επίπεδα ή κυλινδρικά υποστρώματα [119α]. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκαν επίπεδα υποστρώματα, συγκεκριμένα ύαλοι μικροσκοπίου κομμένοι σε μικρότερα κομμάτια διαστάσεων 25mm x 15mm.

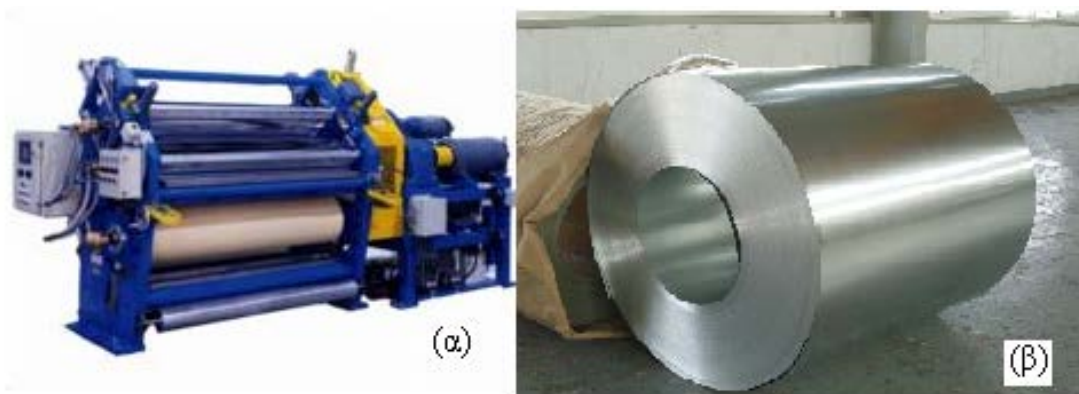
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι μια αυτοσχέδια διάταξη, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 9**, κατασκευασμένη από τους ερευνητές του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, η οποία παρέχει τη δυνατότητα πραγματοποίησης εμβάπτισεων με καθορισμό του χρόνου καταβύθισης (σε mm ανά second) και της κάθετης διαδρομής (σε mm) που ακολουθεί το εκάστοτε δείγμα ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε διαδικασίας. Το δείγμα, στην περίπτωσή μας, ύαλος μικροσκοπίου, στερεώνονταν στη συσκευή σε ένα μικρό μεταλλικό μανταλάκι και βυθίζονταν στο επιθυμητό διάλυμα για όσους φορές χρειάζεται.



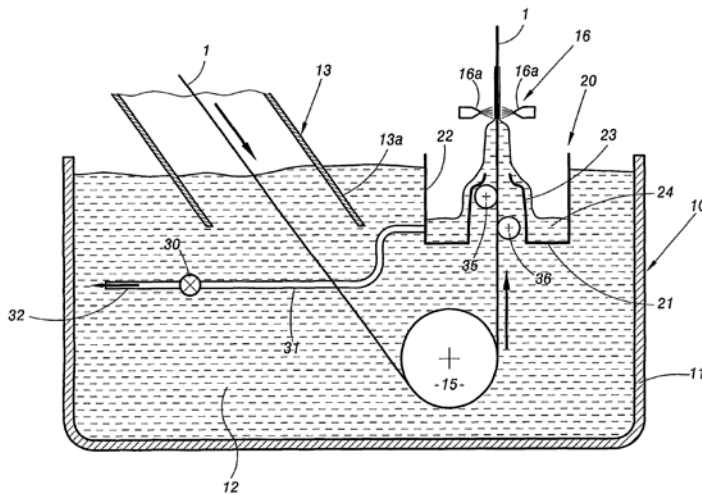
Εικόνα 9: (α) Απεικόνιση της διάταξης dip coating στο Εργαστήριο Θεωρητικής Φυσικής και Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, (β) σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εμβάπτισης[119β]Διαδικασία:

Η διαδικασία του dip coating μπορεί να διαιρεθεί σε 5 στάδια[120]:

- i. Βύθιση: Το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα του υλικού επίστρωσης σε μία σταθερή ταχύτητα.
- ii. Start-up: Το υπόστρωμα έχει παραμείνει μέσα στο διάλυμα για ένα διάστημα και έχει αρχίσει να σηκώνεται.
- iii. Εναπόθεση: Το λεπτό στρώμα εναποτίθεται στο υπόστρωμα ενώ σηκώνεται. Η ανύψωση πραγματοποιείται με σταθερή ταχύτητα για την αποφυγή τυχόν μικρορωγμών. Η ταχύτητα καθορίζει το πάχος της επικάλυψης (ταχύτερη απόσυρση δίνει παχύτερο υλικό επικάλυψης).
- iv. Αποστράγγιση: το πλεονάζον υγρό θα στραγγίξει από την επιφάνεια.
- v. Εξάτμιση: Ο διαλύτης εξατμίζεται από το υγρό, σχηματίζοντας το λεπτό στρώμα. Για πτητικούς διαλύτες, όπως αλκοόλες, η εξάτμιση αρχίζει ήδη κατά τη διάρκεια των βημάτων εναπόθεσης & αποστράγγισης. Στην συνεχή μέθοδο, η οποία συναντάται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα, τα στάδια πραγματοποιούνται απευθείας το ένα μετά το άλλο (Εικόνες 10,11).



Εικόνα 10: (α) Εργοστασιακό μηχάνημα συνεχούς παραγωγής, (β) το υπόστρωμα σε μορφή ρολού [119β]



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση της συνεχούς διαδικασίας[119β]

4.2.2 Επικάλυψη με Περιστροφή (Spin Coating)

Η διαδικασία επίστρωσης με τη μέθοδο spin coating είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση ομοιόμορφων λεπτών φιλμ σε επίπεδες επιφάνειες. Συνήθως, μικρή ποσότητα υλικού επίστρωσης εφαρμόζεται στον κέντρο του υποστρώματος, το οποίο περιστρέφεται είτε σε χαμηλή ταχύτητα είτε είναι ακίνητο. Το υπόστρωμα στη συνέχεια περιστρέφεται σε υψηλή ταχύτητα, προκειμένου να απλωθεί το υλικό επικάλυψης με τη βοήθεια της φυγόκεντρου δύναμης[121].

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη με περιστροφή ονομάζεται spin coater. Η περιστροφή συνεχίζεται καθώς το ρευστό απλώνεται μέχρι τις άκρες του υποστρώματος, μέχρι το επιθυμητό πάχος του φιλμ να επιτευχθεί. Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι συνήθως ασταθής και ταυτόχρονα εξατμίζεται. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η γωνιακή ταχύτητα της περιστροφής, τόσο λεπτότερο είναι το φιλμ. Το πάχος της μεμβράνης εξαρτάται επίσης από το ιξώδες, τη συγκέντρωση του διαλύματος και είδος του διαλύτη[122].

Η επικάλυψη με περιστροφή χρησιμοποιείται ευρέως στις μικροκατασκευές, για την παρασκευή λεπτών μεμβράνων με πάχος ακόμα και κάτω από 10 nm., ενώ χρησιμοποιείται εντατικά στην φωτολιθογραφία, για την κατασκευή στρωμάτων από φωτοαντιστάτες με πάχος ενός μικρόμετρου περίπου.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φαίνεται στην **Εικόνα 12** που ακολουθεί. Πιο συγκεκριμένα είναι ο spin coater WS-400BX-6NPP/LITE ο οποίος έχει τη δυνατότητα περιστροφής έως και τις 10000 rpm.



Εικόνα 12: Spin coater WS-400BX-6NPP/LITE

Είναι ικανός να αποθηκεύει και να πραγματοποιεί αυτόματα συνταγές, οι οποίες χρειάζονται διάφορους χρόνους λειτουργίας και ταχύτητες περιστροφής, ενώ μπορεί να λειτουργήσει και χειροκίνητα.

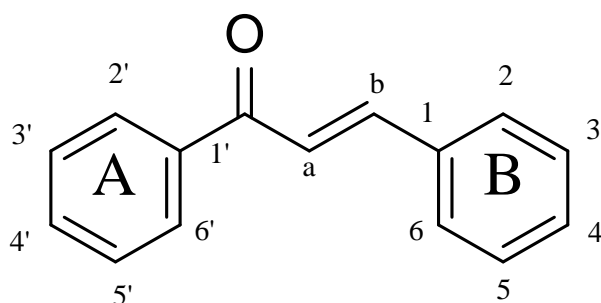
Το όργανο αυτό είναι κατασκευασμένο από ένα συμπαγές συμπολυμερές, το οποίο διαθέτει αποκλειστικά η εταιρεία κατασκευής του. Σε αντίθεση με το αμιγώς καθαρό πολυπροπυλένιο, αυτό το υλικό είναι ικανό να αντισταθεί σε διαλύματα και ισχυρά οξέα και βάσεις[123].

Κεφάλαιο 5

5 Χαλκόνες

5.1 Ορισμός

Οι χαλκόνες (1,3-διαρυλο-2-προπεν-1-όνες), (Εικόνα 13) αποτελούν μία από τις κυριότερες κατηγορίες φυσικών προϊόντων. Είναι πρόδρομες ενώσεις των φλαβονοειδών και των ισοφλαβονοειδών, απαντώνται συχνά σε συνήθη λαχανικά (κουνουπίδια, κρεμμύδια, αντίδια) και φρούτα, (εσπεριδοειδή, κεράσια, σταφύλια, μήλα, μούρα), σε ροφήματα από φυτά, όπως το τσάι, το κακάο και το κόκκινο κρασί καθώς και σε ορισμένα μπαχαρικά και τρόφιμα με βάση τη σόγια. Επιπλέον, οι χαλκόνες είναι οι κίτρινες χρωστικές των λουλουδιών που ανήκουν στα γένη *Dahlia*, *Coreopsis*, *Cosmos*, κλπ, [124,125] και *Dianthus caryophyllus* L. (*Caryophyllaceae*). Οι ενώσεις αυτές έχουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς επιδεικνύουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικών ιδιοτήτων με σημαντικές φαρμακολογικές και ιατρικές εφαρμογές.



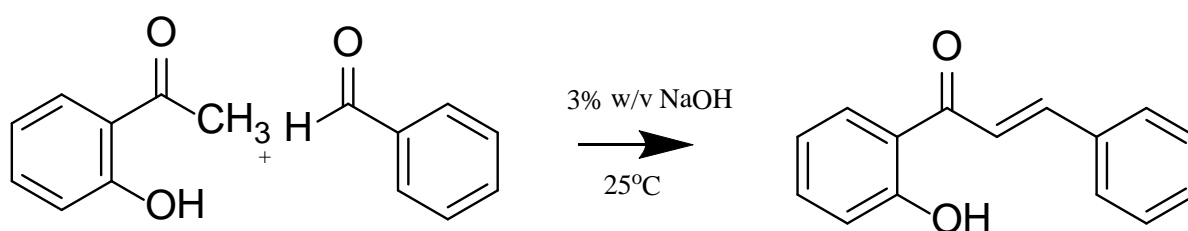
Εικόνα 13: Γενικός τύπος χαλκονών.

Ο δομικός σκελετός των χαλκονών αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους (A και B) που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός α,β-ακόρεστου καρβονυλικού συστήματος τριών ατόμων άνθρακα. Οι φυσικές χαλκόνες περιέχουν κυρίως υδροξυ-, μεθοξυ-, πρενυλο- και μεθυλο-ομάδες ως υποκαταστάτες στους δακτυλίους A και B. Οι περισσότερες χαλκόνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι E-ισομερή, καθώς είναι πιο σταθερές.

5.2 Σύνθεση Χαλκονών

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κυριότερες συνθετικές πορείες για την παρασκευή χαλκονών είναι:

A) Η καταλυόμενη από βάση αντίδραση συμπύκνωσης Claisen-Schmidt, που πραγματοποιείται ανάμεσα σε μια κετόνη και σε μια βενζαλδεΐδη, σε ένα πολικό διαλύτη, όπως π.χ. μεθανόλη, χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες (Εικόνα 14).

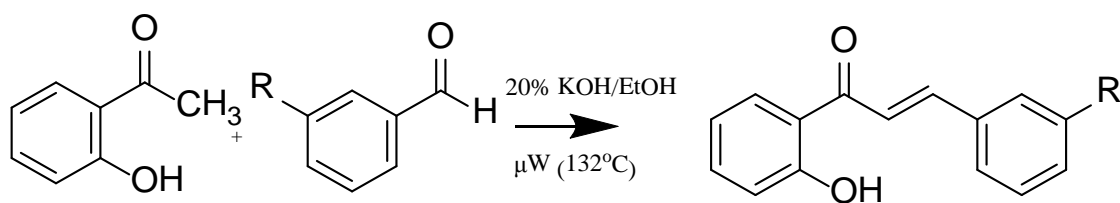


Εικόνα 14: Αντίδραση σύνθεσης χαλκονών με τη μέθοδο Claisen-Schmidt

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των χαλκονών στην παρούσα εργασία και αναφέρεται αναλυτικότερα παρακάτω.

B) Με τη χρήση μικροκυμάτων: Η απόδοση της αντίδρασης Claisen-Schmidt βελτιώνεται σημαντικά, εάν αυτή πραγματοποιηθεί υπό την επίδραση μικροκυμάτων, ενώ περιορίζεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων όπως οι φλαβονόνες. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας, με ταυτόχρονη μείωση του χρόνου θέρμανσης, βελτιώνουν την απόδοση της αντίδρασης (Εικόνα 15).

Επιπλέον, η χρήση των μικροκυμάτων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές θέρμανσης, καθιστώντας ευκολότερη την επεξεργασία των προϊόντων, ενώ οι αντιδράσεις μπορούν να διεξάγονται απουσία διαλυτών. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αφού οι διαλύτες είναι συχνά πολύ τοξικοί, δύσχρηστοι και έχουν υψηλό κόστος. Έτσι, η χρήση της ενέργειας των μικροκυμάτων για τη σύνθεση οργανικών ενώσεων αποτελεί τμήμα της πράσινης χημείας [126].



Εικόνα 15: Συμπύκνωση της 2'-υδροξυ-ακετοφαινόνης με αρωματικές αλδεϋδες υπό την επίδραση μικροκυμάτων

5.3 Χρωματογραφία Λεπτής Στιβάδας (TLC)

Για τον έλεγχο της καθαρότητας της χαλκόνης εφαρμόζεται η τεχνική χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC).

Σε αυτή τη χρωματογραφική τεχνική χρησιμοποιούνται γυάλινες ή αλουμινένιες πλάκες επιστρωμένες με μια λεπτή στοιβάδα στατικής φάσης. Η στατική φάση συνήθως είναι γέλη πυριτίου ή λιγότερο συχνά οξείδιο αργιλίου, κυτταρίνη κτλ. Το διάλυμα του υπο εξέταση δείγματος τοποθετείται υπο τη μορφή κηλίδας στην αρχή της πλάκας σε απόσταση περίπου 2 cm. Στη συνέχεια η πλάκα τοποθετείται όρθια εντός αεροστεγούς θαλάμου στον οποίο έχει ήδη εισαχθεί κατάλληλο σύστημα διαλυτών σε ύψος κάτω από αυτό της κηλίδας. Οι διαλύτες πρέπει να έχουν τοποθετηθεί εντός του θαλάμου τουλάχιστον 10 min πριν την τοποθέτηση της πλάκας ώστε να έχει κορεσθεί ο υπερκείμενος χώρος από τους ατμούς των διαλυτών.

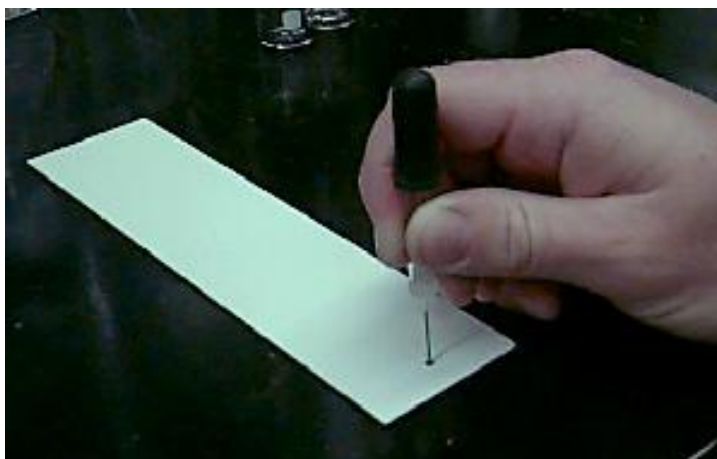
Ακολούθως ο διαλύτης αφήνεται να ανέλθει με τη βοήθεια τριχοειδών φαινομένων (περίπου 10-20 min, ανάλογα με το ύψος της πλάκας) μέχρι το μέτωπο του διαλύτη να φθάσει λίγα εκατοστά πριν το τέλος της πλάκας. Ύστερα, η πλάκα αποσύρεται και στεγνώνεται με ρεύμα αέρα.

Οι διάφορες ουσίες που περιέχονται στο υπο εξέταση δείγμα μετακινούνται επι της πλάκας με διαφορετική ταχύτητα ανάλογα με την πολικότητα τους και εμφανίζονται με τη μορφή διακριτών κηλίδων. Η παρατήρηση των κηλίδων γίνεται με εξέταση στο υπεριώδες φως (254 ή 356 nm) ή μετά από ψεκασμό με ειδικά αντιδραστήρια. Από το χρώμα των κηλίδων στο ορατό, από την απορρόφηση στο υπεριώδες και ανάλογα με το χρησιμοποιηθέν αντιδραστήριο μπορεί να εξαχθούν συμπεράσματα για την κατηγορία των ουσιών που παρατηρούμε (φλαβονοειδές, αλκαλοειδές, σάκχαρο κτλ).

Σε τρία βαζάκια φτιάχνουμε τα εξής διαλύματα:

- Στο πρώτο φιαλίδιο εισάγεται μικρή ποσότητα Α ($C_8H_8O_2$) με διχλωρομεθάνιο CH_2Cl_2
- Στο δεύτερο εισάγεται ποσότητα Β ($C_7H_5NO_3$) διχλωρομεθάνιο CH_2Cl_2
- Σε τρίτο φιαλίδιο εισάγεται μικρή ποσότητα διαλύματος από την αντίδραση παρουσία HCl (10%) και οξικού αιθυλεστέρα

Έπειτα με μικρούς τριχοειδούς σωλήνες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται μία φορά για κάθε διάλυμα, τοποθετούνται στην πλάκα οι ουσίες (Εικόνα 16) και εισάγεται στο φιαλίδιο που περιέχει μίγμα πετρελαιοκού αιθέρα P.E. και ACOET ($CH_3COOCH_2CH_3$) (Εικόνα 17).

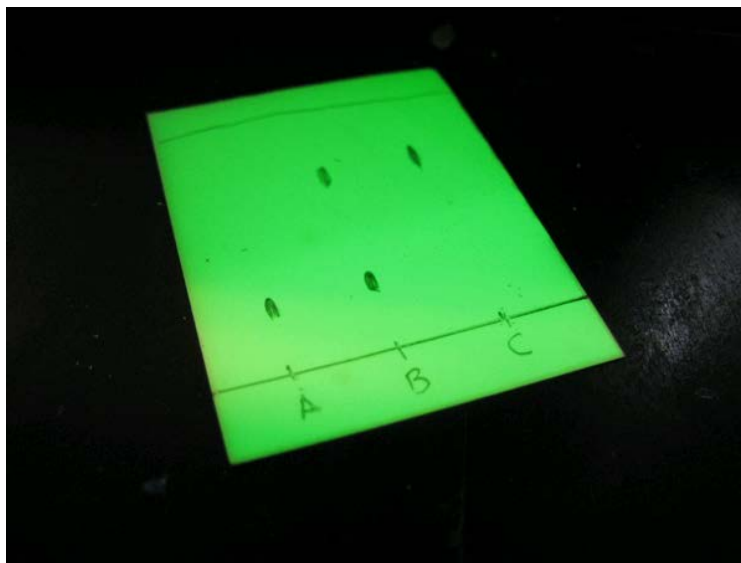


Εικόνα 16: Χρήση τριχοειδών σωλήνων με ουσία κατά τη σύνθεση χαλκονών



Εικόνα 17: Πλάκα με ουσία σε φιαλίδιο με μίγμα ενώσεων

Έπειτα από τον έλεγχο του χρωματογραφήματος σε υπεριώδη ακτινοβολία (Εικόνα 14) διαπιστώνεται ότι η ουσία μας είναι καθαρή και σταματάμε την αντίδραση.



Εικόνα 18 : Απεικόνιση χρωματογραφήματος σε υπεριώδη ακτινοβολία

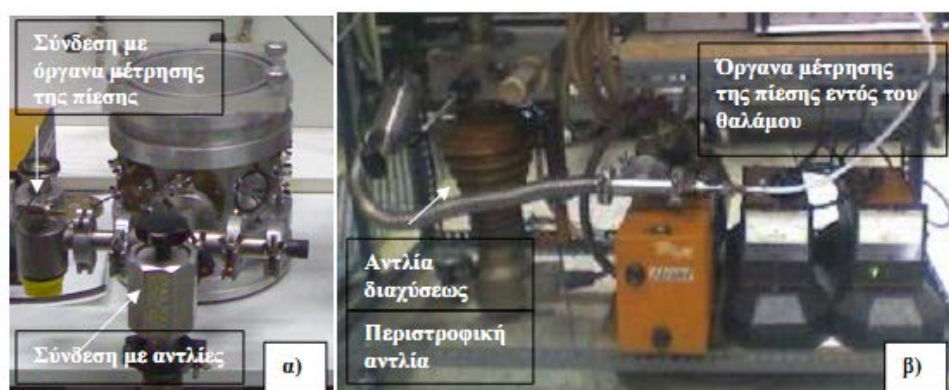
Κεφάλαιο 6

6. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

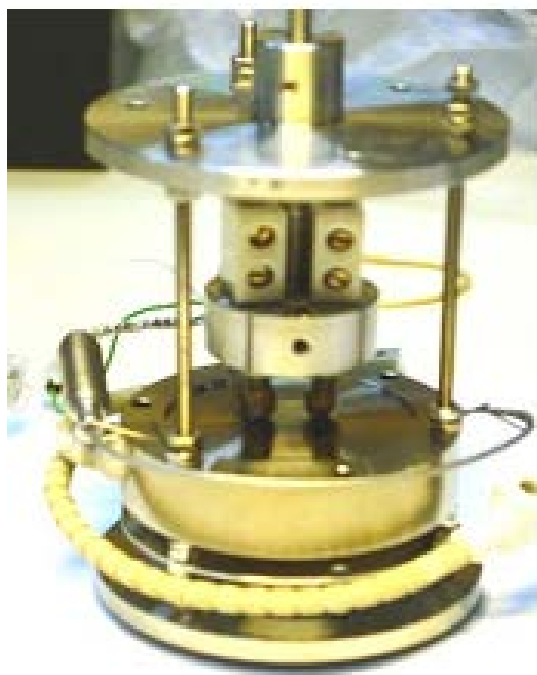
Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τη διεξαγωγή και ολοκλήρωση των πειραμάτων.

6.1 Συσκευή Ανίχνευσης Αερίων(Μέτρηση ηλεκτραγωγιμότητας):

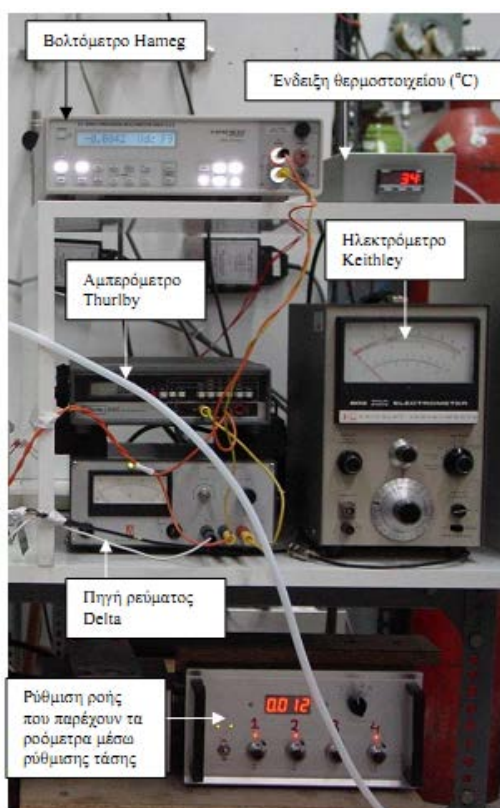
Για τη μέτρηση της ηλεκτραγωγιμότητας των λεπτών υμενίων TiO_2 χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ανίχνευσης αερίων που έχει αναπτυχθεί στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τη μελέτη δειγμάτων ως υλικά ανίχνευσης και μας επιτρέπει την μέτρηση αγωγιμότητας λεπτών υμενίων. Η διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη: 1) ένα σύστημα κενού (Εικόνα 19α), αποτελούμενο από ένα θάλαμο κενού συνδεδεμένο με κατάλληλο σύστημα άντλησης (Εικόνα 19β) 2) συσκευή στήριξης, θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης των μονοστρωματικών υμενίων (Εικόνα 20) και 3) ένα σύνολο ηλεκτρονικών οργάνων(Εικόνα 21). Επίσης, στο πείραμα μας μετρήθηκε η αγωγιμότητα υμενίων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με τη βοήθεια λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας που τοποθετήσαμε πάνω από τη συσκευή[127].



Εικόνα 19: (α) Θάλαμος κενού και (β) σύστημα αντλιών (δεξιά από τις αντλίες φαίνονται τα όργανα μέτρησης πίεσης, με τα οποία είναι συνδεδεμένα ο θάλαμος)



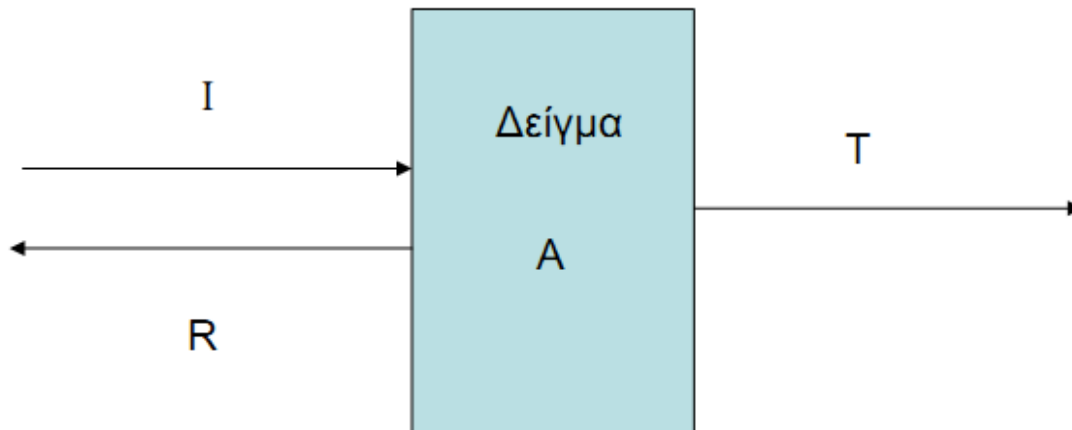
Εικόνα 20: Συσκευή στήριξης, θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης μονοστρωματικών υμενίων



Εικόνα 21: Ηλεκτρονικά όργανα.

6.2 Φασματοφωτόμετρο

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου που χρησιμοποιήθηκε για τη εξαγωγή και μελέτη των φασμάτων που πήραμε από τα δείγματα φαίνεται στην Εικόνα 22.

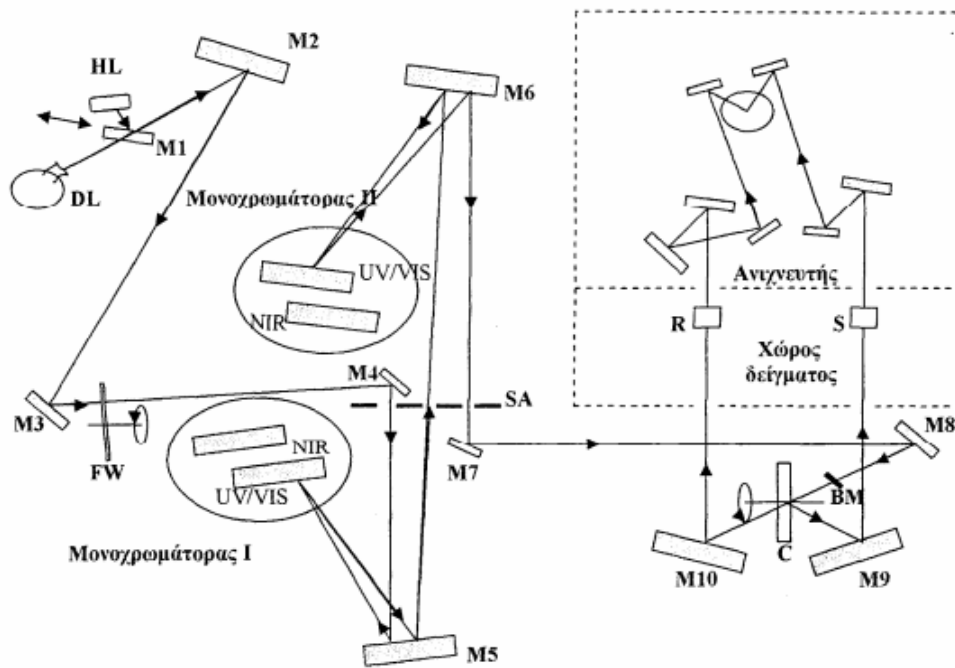


Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου, όπου διακρίνεται η πρόσπτωση της δέσμης (I), η ανάκλαση (R), η απορρόφηση (A) και η διαπερατότητα (T)

Η σχηματική αναπαράσταση του οπτικού συστήματος φαίνεται στην εικόνα 23. Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται μία λάμπα δευτερίου (DL) και μία πυρακτώσεως (HL), ώστε να είναι δυνατό να καλυφθεί όλο το φάσμα των μηκών κύματος, από το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το ορατό (VIS), έως το υπεριώδες (UV).

Για τη λειτουργία του οργάνου στο εγγύς υπέρυθρο και στο ορατό φάσμα, ο καθρέπτης M1 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα αλογόνου στον καθρέπτη M2, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση της ακτινοβολίας από τη λάμπα δευτερίου. Για τη λάμπα στο υπεριώδες, ο καθρέπτης M1 μετατοπίζεται κατάλληλα και ο M2 ανακλά την ακτινοβολία από τη λάμπα δευτερίου.

Οι δύο μονοχρωμάτορες της διάταξης αποτελούνται από δύο φράγματα, τα οποία επιλέγονται αυτόματα, με βάση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.



Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του φασματοφωτομέτρου. Διακρίνονται οι λάμπες αλογόνου (HL) και δευτερείου (DL), οι δύο μονοχρωμάτορες, τα διάφορα κάτοπτρα M, ο χώρος τοποθέτηση του υποστρώματος R, προκειμένου να γίνει βαθμονόμηση του οργάνου και ο ανιχνευτής [128]

6.3 Όργανο μέτρησης πάχους δειγμάτων

Η μέτρηση πάχους των λεπτών υμενίων έγινε με τη χρήση του προφιλόμετρου KLA- Tencor a-ster IQ, το οποίο μπορεί να μετρήσει αντικείμενα με πάχος μικρότερο από 500 Å και τραχύτητα μικρότερη από 1 Å. Επιπλέον μπορεί να πραγματοποιήσει διαφόρων ειδών αναλύσεις, οι οποίες σχετίζονται με την υφή της επιφάνειας και οι οποίες επιτρέπουν τη βελτιστοποίηση της επιφάνειας για συγκεκριμένες εφαρμογές.

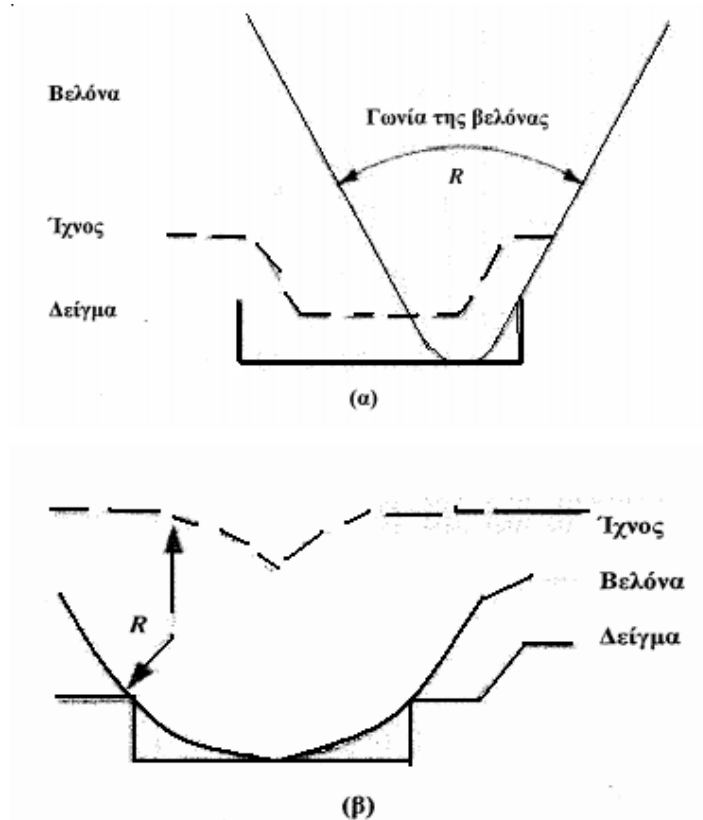
Το προφιλόμετρο διαθέτει ένα χωρητικό αισθητήρα που καταγράφει την κάθετη κίνηση της βελόνας. Ο υπολογιστής του οργάνου ψηφοποιεί το σήμα των δεδομένων, επιτρέποντας έτσι την εύκολη και ακριβή ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Επιπρόσθετα, παρέχει τη δυνατότητα αποθήκευσης των δεδομένων και των μεθοδών ανάλυσης. Παρέχει επίσης ένα μεγάλο αριθμό συναρτήσεων ανάλυση δεδομένων, καθώς και μεγάλη ευχέρεια χρήσης, μέσω του εκτεταμένου λογισμικού του.

Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της μέτρησης μπορεί να επηρεαστεί από ανεξέλεγκτες επιδράσεις

του περιβάλλοντος. Οι παρεμβολές αυτές μπορεί να είναι μηχανικές, ακουστικές, θερμικές και ηλεκτρικές. Δυνατοί θόρυβοι και αέρια ρεύματα μπορούν επίσης να δημιουργήσουν σήματα μερικών νανόμετρων.

Για παράδειγμα, αέρια ρεύματα με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία ή κυματοειδής ταχύτητες μπορούν να προκαλέσουν διαφορετική θέρμανση ή ψύξη των κυκλωμάτων του προφιλόμετρου. Το γεγονός αυτό μπορεί να δημιουργήσει εσφαλμένα σήματα ή θόρυβο. Οι ηλεκτρικές παρεμβολές είναι πάντοτε πιθανές, αν και σπάνιες στις σύγχρονες κατασκευές. Εκτός από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος, άλλες παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάσουν τα δεδομένα είναι η γεωμετρία της βελόνας και η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η ανάλυση. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη μέτρηση του πάχους, της τραχύτητας ή της κυμάτωσης.

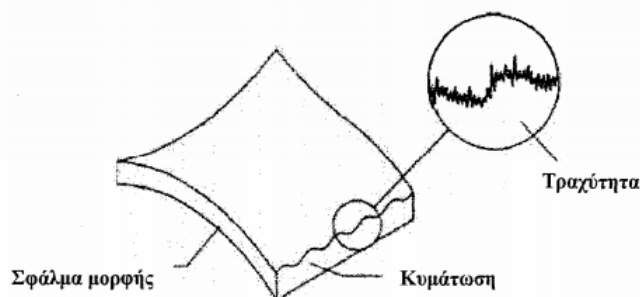
Η επίδραση της γεωμετρίας της βελόνας φαίνεται στο Σχήμα που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 24 (α) φαίνεται η περίπτωση που το πλάτος της χαραγής είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την ακτίνα βελόνας, ενώ στην Εικόνα (β) φαίνεται η περίπτωση κατά την οποία το πλάτος της χαραγής είναι περίπου ίσο με την ακτίνα βελόνας



Εικόνα 24: (α) επίδραση της ακτίνας και της γωνίας της βελόνας κατά την περίπτωση χαραγής σε μεγάλο πλάτος (β) επίδραση της ακτίνας της βελόνας σε μια στενή χαραγή

Οι διάφορες παραλλαγές της τοπογραφίας της επιφάνειας μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες : σφάλμα μορφής, κυμάτωση και τραχύτητα (Εικόνα 25). Το σφάλμα μορφής είναι μια απόκλιση από την ιδανική περίπτωση ενός ονομαστικά καθορισμένου σχήματος. Εάν μια επιφάνεια είναι ονομαστικά επίπεδη, το σφάλμα μορφής μπορεί να καθοριστεί ως την απόκλιση από την ομαλότητα.

Ωστόσο, αν η απόκλιση αυτή περιλαμβάνει αρκετά κύματα, το σφάλμα ονομάζεται κυμάτωση. Στην περίπτωση που υπάρχουν εκατοντάδες ή χιλιάδες κυματώσεις τυχαίου σφάλματος, το σφάλμα χαρακτηρίζεται ως τραχύτητα.



Εικόνα 25: Οι τρεις κατηγορίες τοπογραφίας της επιφάνειας

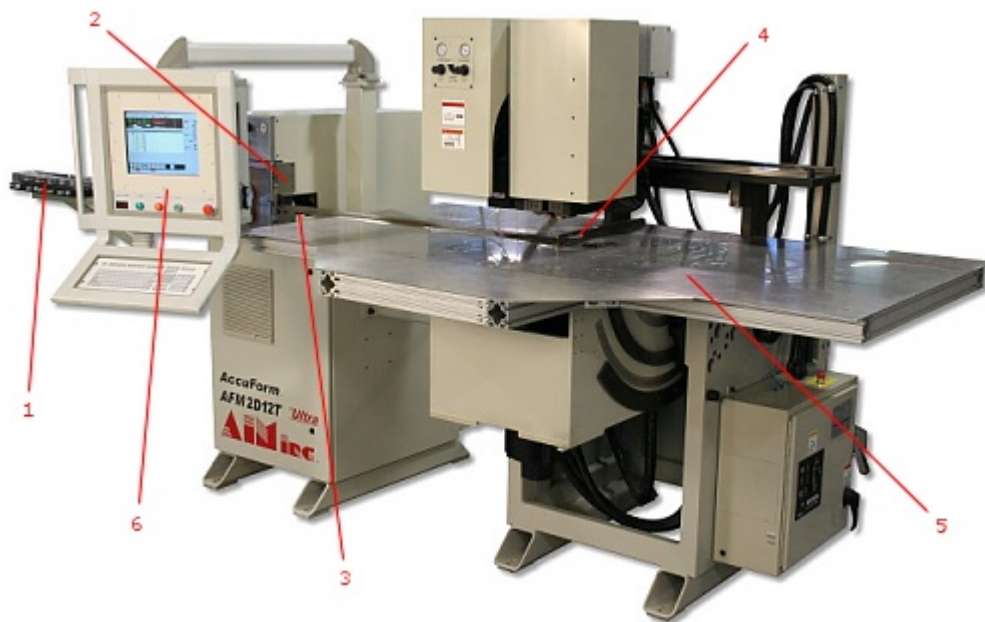
Το προφιλόμετρο KLA-Tencor παρέχει τη δυνατότητα διάκρισης της επιφανειακής υφής σε τραχύτητα και κυμάτωση. Προκειμένου τα αποτελέσματα των μετρήσεων να χαρακτηρίζονται από ικανοποιητική ακρίβεια, πρέπει το προφιλόμετρο να είναι τοποθετημένο σε ένα ήσυχο εργαστηριακό περιβάλλον με μέγιστη θερμική σταθερότητα και ελάχιστες δονήσεις. Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να καθοριστούν από το χειριστή του οργάνου είναι το μήκος και η τραχύτητα σάρωσης της επιφάνειας, ο ρυθμός σάρωσης καθώς και η δύναμη την οποία η βελόνα ασκεί στην επιφάνεια.

6.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM):

Η μέθοδος της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, [129], παρ' όλο που είναι μεταγενέστερη του STM, έχει επικρατήσει κυρίως λόγω του γεγονότος ότι εφαρμόζεται με την ίδια άνεση τόσο σε μονωτές όσο και σε αγωγούς ή ημιαγωγούς. Η διαδικασία για την λήψη της τοπογραφίας με το AFM φαίνεται στο σχήμα 3 και μπορεί να περιγραφεί με τα παρακάτω βήματα:

1. Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις που αναγκάζουν τον πρόβολο (cantilever) να λυγίζει.
2. Μια δέσμη Laser ανακλάται στο πίσω μέρος του πρόβολου καταλήγοντας σε μια φωτοδίοδο (Εικόνα 24). Οι αποκλίσεις της ακίδας (λόγω της τοπογραφίας) ανιχνεύονται και

καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.



Εικόνα 26: ‘Όργανο μικροσκοπίας ατομικής δύναμης AFM

3. Αρχικά προεπιλέγεται μια τάση (setpoint) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση (άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας) να διατηρείται σταθερή.

4. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (Controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός Η/Υ να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με τον scanner επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή.

5. Με απλά λόγια ο πιεζοκρύσταλλος ”αντιλαμβάνεται”, μέσω του κυκλώματος ανάδρασης, την μετατόπιση της δέσμης του Laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει την δέσμη στην αρχική της θέση (Setpoint). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος.

6. Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται από Η/Υ και λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Ανάλογα με τον τρόπο επαφής ακίδας-δείγματος, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης διακρίνεται στην μέθοδο με συνεχή επαφή (Contact Mode) και στην μέθοδο με περιοδική επαφή (Tapping Mode).

6.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR):

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, πιο γνωστή ως φασματοσκοπία NMR, είναι μια αναλυτική τεχνική που εκμεταλλεύεται τις μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων ατομικών πυρήνων. Στηρίζεται στο φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και μπορεί να παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη δομή, τη δυναμική, την κατάσταση της αντίδρασης, και το χημικό περιβάλλον των μορίων.



Εικόνα 27: Απεικόνιση της διάταξης μιας NMR κατασκευής

Πιο συχνά, η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται από χημικούς και βιοχημικούς για να διερευνήσουν τις ιδιότητες των οργανικών μορίων, αν και είναι εφαρμόσιμη σε οποιοδήποτε είδος δείγματος που περιέχει πυρήνες που διαθέτουν κβαντικό αριθμό spin διαφορετικό από το 0. Με τη φασματοσκοπία NMR μελετώνται τόσο ενώσεις μικρού μοριακού βάρους όσο και μεγάλες πρωτεΐνες ή νουκλεϊκά οξέα χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές. Ο αντίκτυπος της φασματοσκοπίας NMR για τις επιστήμες υπήρξε ουσιαστικός λόγω της πληθώρας των πληροφοριών και την ποικιλία των δειγμάτων που δύναται να επεξεργαστεί, συμπεριλαμβανομένων διαλυμάτων και στερεών[130].

6.6 Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ΗΜΣ) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο μπορούμε να εξετάζουμε την επιφάνεια αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης (Εικόνα 28). Σε αντιστοιχία με τα μικροσκόπια που χρησιμοποιούν φως και κοινούς φακούς για την δημιουργία ειδώλου ενός αντικειμένου, στο ΗΜΣ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για την δημιουργία ειδώλου της επιφανείας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή ή μιας τηλεόρασης. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την εισαγωγή του προς εξέταση αντικειμένου (δοκιμίου) στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 28: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί το ΗΜΣ περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω.

6.6.1 Αρχή λειτουργίας

Το ΗΜΣ αποτελείται (α) από την ηλεκτρονική οπτική κολώνα, μέσα στην οποία δημιουργείται ή ηλεκτρονική δέσμη και (β) από το θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών. Η ηλεκτρονική οπτική κολώνα περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun) όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων και από την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο (beam-spot, probe) με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη ηλεκτρονική δέσμη (probe, καθετήρας) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο

πρόσπτωσης. Επί πλέον, η δέσμη σαρώνεται στην επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο με τον ίδιο τρόπο που σαρώνεται η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στην οθόνη της αναλογικής τηλεόρασης. Η διαφορά είναι μόνο ποσοτική: στην τηλεόραση η σάρωση καλύπτει μία μεγάλη επιφάνεια, ενώ στο ΗΜΣ καλύπτει το πολύ μέχρι λίγα χιλιοστά, ενώ τελικά φτάνει να καλύπτει μόνο ένα ελάχιστο ορθογώνιο με διαστάσεις μικρού κλάσματος του χιλιοστού ανάλογα με την ικανότητα κάθε οργάνου. Έτσι, η βασική αρχή του ΗΜΣ είναι πρώτα να συγχρονίζουμε τη σάρωση της δέσμης του με την σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης (τηλεόρασης ή υπολογιστή), ενώ ταυτόχρονα να ανιχνεύουμε τις παραγόμενες εκπομπές από το δοκίμιο και να τις διοχετεύουμε στην οθόνη, όπου έτσι δημιουργείται ένα είδωλο ανάλογα με τις εκπομπές του δοκιμίου. Δηλαδή προβάλλουμε μία πάρα πολύ μικρή επιφάνεια του εξεταζομένου αντικειμένου στην μεγάλη μας οθόνη δημιουργώντας έτσι απλά μία τεράστια μεγέθυνση. Όσο πιο μικρή επιφάνεια ένα ΗΜΣ μπορεί να σαρώσει, τόσο πιο μεγάλη μεγέθυνση επιτυγχάνεται. Το μεγάλο κατόρθωμα της απλής αυτής αρχής έγκειται στη τεχνολογική παραγωγή μιας τόσο τεράστια μικρής δέσμης μέσα στο ΗΜΣ, αν φανταστούμε πως η δέσμη στη μεγάλη μας οθόνη είναι σχεδόν αόρατη από απόσταση στο γυμνό οφθαλμό, για να έχουμε μια καθαρή εικόνα[131,132].

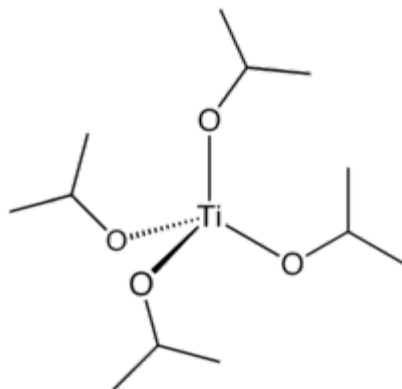
Κεφάλαιο 7

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται, με αναλυτικό τρόπο, οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και χρίζουν επεξήγησης και αναφοράς.

7.1 Ισοπροποξείδιο του Τιτανίου $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

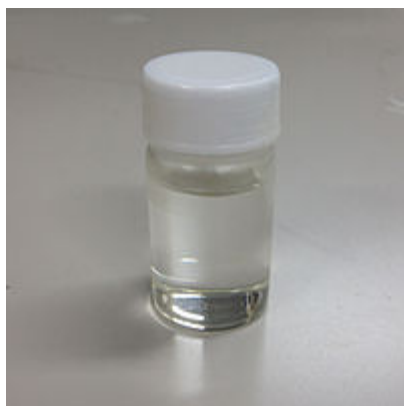
7.1.1 Ορισμός

Το ισοπροποξείδιο του τιτανίου, το οποίο συνήθως αναφέρεται και ως τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου ή TTIP, είναι μια χημική ένωση με τον τύπο $\text{Ti} \{ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \}_4$. Αυτό το αλκοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται στην οργανική σύνθεση και επιστήμη των υλικών. Είναι ένα διαμαγνητικό τετραεδρικό μόριο.



Εικόνα 29: Μοριακή δομή του ισοπροποξειδίου του τιτανίου

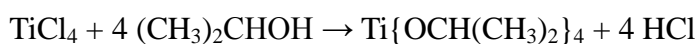
Οι δομές των αλκοξειδίων τιτανίου είναι συχνά πολύπλοκες. Το κρυσταλλικό μεθοξείδιο του τιτανίου είναι τετραμερές με μοριακό τύπο $\text{Ti}_4(\text{OCH}_3)_{16}$. [133] Τα αλκοξείδια που προέρχονται από ογκωδέστερες αλκοόλες όπως ισοπροπανόλη ομοιογενοποιούνται σε μικρότερο βαθμό. Το ισοπροποξείδιο του τιτανίου είναι κυρίως ένα μονομερές σε μη πολικούς διαλύτες. [134]



Εικόνα 30: η εμφάνιση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

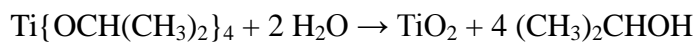
7.1.2 Σύνθεση

Παρασκευάζεται με κατεργασία τετραχλωριούχου τιτανίου με ισοπροπανόλη. Σαν παραπροϊόν σχηματίζεται και υδροχλώριο,[24] η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



7.1.3 Ιδιότητες

Το ισοπροποξειδίο του τιτανίου αντιδρά με νερό για να δημιουργηθεί διοξειδίο του τιτανίου:



Αυτή η αντίδραση χρησιμοποιείται στην sol-gel σύνθεση TiO_2 υλικών με βάση τη μορφή κόνεων ή λεπτών υμενίων. Τυπικά το νερό προστίθεται σε περίσσεια σε ένα διάλυμα του αλκοξειδίου σε μία αλκοόλη. Η σύνθεση, η κρυσταλλικότητα και η μορφολογία του ανόργανου προϊόντος καθορίζεται από την παρουσία των προσθέτων (π.χ. οξικό οξύ), την ποσότητα του νερού (αναλογία υδρόλυσης), και τις συνθήκες αντίδρασης.

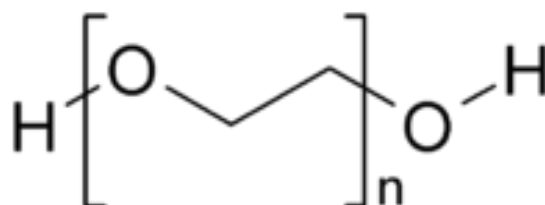
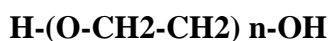
Πίνακας 2: Ιδιοτήτων του Ισοπροποξειδίου του Τιτανίου

Ιδιότητες	
Μοριακός τύπος	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Μοριακή Μάζα	284.215 g/mol
Εμφάνιση	Υγρό με Άχρωμη έως ελαφρία κιτρινωπή από χρωση
Πυκνότητα	0.96 g/cm ³
Σημείο Τήξης	17 °C, 290 K, 63 °F
Σημείο βρασμού	232 °C, 505 K, 450 °F
Διαλυτότητα στο νερό	Αντιδρά και σχηματίζει TiO_2
Διαλυτότητα	Είναι διαλυτό σε αιθανόλη, αιθέρα, βενζίνη, χλωροφόρμιο

7.2 Μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης (MPEG)

7.2.1 Ορισμός

Η πολυαιθυλενογλυκόλη , στα αγγλικά Polyethylene glycol και σε συντομογραφία PEG, είναι μία ένωση πολυαιθέρα που βρίσκει πολλές εφαρμογές από τις βιομηχανικές κατασκευές μέχρι και την ιατρική. Η δομή της PEG είναι :



Εικόνα 31: Μοριακή δομή του Μονομεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης

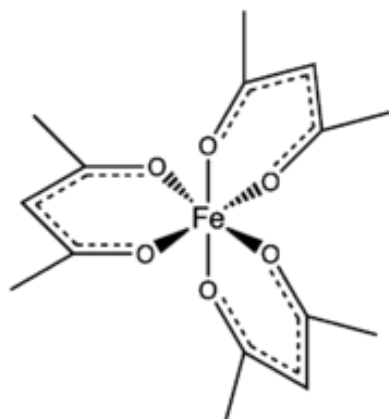
7.2.2 Σύνθεση

Η πολυαιθυλενογλυκόλη παρασκευάζεται με πολυμερισμό αιθυλενοξειδίου και είναι εμπορικά διαθέσιμη σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών από 300 g / mol έως 10.000.000 g / mol. Διαφορετικές μορφές της PEG είναι επίσης διαθέσιμες, ανάλογα με τον εκκινητή που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία πολυμερισμού - ο πιο κοινός εκκινητής, που χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα μας, είναι ένας μονολειτουργικός μεθυλαιθέρας, που ονομάζεται σε συντομογραφία mPEG[135].

7.3 Τρισακετυλετόνιο Του Σιδήρου, Fe(acac)₃

7.3.1 Ορισμός

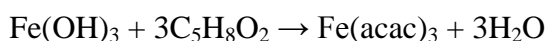
Το τρισακετυλετόνιο του σιδήρου (III), το οποίο συχνά γράφεται με τη συντομογραφία Fe(acac)₃, είναι ένα σύμπλοκο τριθενούς σιδήρου που περιέχει ακετυλακετονικούς (acac) συνδέτες. Πρόκειται για ένα κόκκινο στερεό, το οποίο διαλύεται σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα 32: Μοριακή δομή του τρισακετυλετόνιου του σιδήρου

7.3.2 Σύνθεση

Το Fe(acac)₃, παρασκευάζεται με κατεργασία φρέσκου ιζήματος Fe(OH)₃ με ακετυλακετόνη, σχηματίζοντας σκούρους κόκκινους κρυστάλλους του Fe(acac)₃. [136]



7.3.3 Εφαρμογές

Το Fe(acac)₃, έχει αξιοποιηθεί ως καταλύτης και ως αντιδραστήριο στην οργανική χημεία, ιδιαίτερα σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αλκένια. Όχι μόνο μπορεί να είναι χρήσιμο στην

κατάλυση, το $\text{Fe}(\text{acac})_3$, μπορεί να έχει και ρόλο αντιδραστηρίου [137].

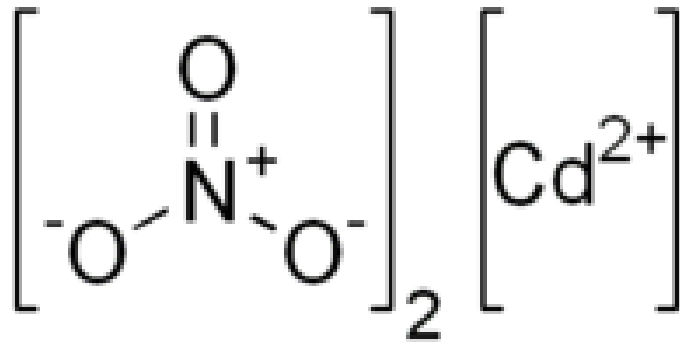
Πίνακας 3: Ιδιότητες του τρισακετυλετόνιου του σιδήρου

Ιδιότητες	
Μοριακός τύπος	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Μοριακή Μάζα	353.17 g/mol
Εμφάνιση	Κόκκινο στερεό
Πυκνότητα	5.24 g/cm ³
Σημείο Τήξης	180–181 °C
Σημείο βρασμού	100 °C (at 13.00 hPa)
Διαλυτότητα στο νερό	2 g/L

7.4 Νιτρικό Κάδμιο $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

7.4.1. Ορισμός

Ως νιτρικό κάδμιο ορίζεται οποιοδήποτε από τα μέλη της οικογένειας των ανόργανων ενώσεων που έχουν γενικό τύπο $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Η άνυδρη μορφή του είναι αρκετά πτητική, αλλά οι άλλες είναι άλατα. Όλες οι μορφές είναι άχρωμες με κρυσταλλική στερεή δομή και απορροφούν την υγρασία από τον αέρα με αποτέλεσμα να γίνονται υγρές, υγροσκοπικές. Οι ενώσεις του καδμίου είναι γνωστό ότι είναι και καρκινογόνες για αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση του [138].



Εικόνα 33: Απεικόνιση της μοριακής δομής του νιτρικού καδμίου



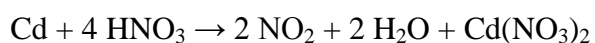
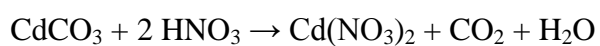
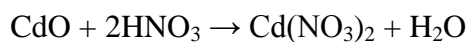
Εικόνα 34: Απεικόνιση της στερεής μορφής του νιτρικού καδμίου

7.4.2 Εφαρμογές

Το νιτρικό κάδμιο χρησιμοποιείται για να δώσει χρώμα στο γυαλί ή στην πορσελάνη

7.4.3 Σύνθεση

Το νιτρικό κάδμιο παρασκευάζεται με διάλυση μεταλλικού καδμίου ή του οξειδίου του, υδροξειδίου, ή ανθρακικό, σε νιτρικό οξύ που ακολουθείται από κρυσταλλοποίηση:



Πίνακας 4: Ιδιότητες του νιτρικού καδμίου

Ιδιότητες	
Μοριακός τύπος	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
Μοριακή Μάζα	236.42 g/mol
Εμφάνιση	Λευκοί κρύσταλλοι υγροσκοπικοί
Πυκνότητα	3.60 g/cm ³ , solid (anhydrous) 2.455 g/cm ³ (trihydrate)
Σημείο Τήξης	360 °C (anhydrous) 59.5 °C (trihydrate)
Σημείο βρασμού	132 °C (trihydrate)
Διαλυτότητα στο νερό	325 g/100 mL (15 °C) 156 g/100 mL (25 °C)
Διαλυτότητα	Διαλυτό σε οξέα, αμμωνία, αλκοόλες, αιθανόλη, αιθέρα, ακετόνη.

Κεφάλαιο 8

8. Συσκευές και προγράμματα.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία τελική συγκέντρωση όλων των συσκευών, οργάνων και προγραμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων επιγραμματικά:

1. Υπολογιστές (Χρήση του προγράμματος Origin, Picolog, προγράμματα βιβλιογραφικής αναζήτησης SwetsWise, ISI κ.λπ.).
2. Εργαστηριακές συσκευές χημείου για σύνθεση υλικών.
3. Συσκευή dip coating (αυτοσχέδια κατασκευή)
4. Συσκευή spin coating (μοντέλο WS-400BX-6NPP/LITE).
5. Συσκευή ανίχνευσης αερίων (αυτοσχέδια κατασκευή).
6. UV/VIS/NIR φασματοφωτόμετρο (μοντέλο Lambda 19, Perkin Elmer).
7. Όργανο μέτρησης πάχους επιφανειών (μοντέλο KLA- Tencor a-step IQ)
8. Όργανο AFM.
9. Όργανο NMR.
10. Όργανο SEM
11. Όργανο TGA
12. Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών.
13. Μικροσκόπιο εργαστηρίου.
14. Συσκευή υπερήχων.

Κεφάλαιο 9

9.1 Πειραματικό Μέρος

9.1.1 1^η πειραματική διαδικασία

Αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα το οποίο ήταν ένα από τα συστατικά για τη σύνθεση των διαλυμάτων 1,2,3 και 4 και έχει ονομασία **Διάλυμα Α**.

Για τη σύνθεσή του εισήχθησαν 2g μονομεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (Polyethylene glycol monomethyl ether, Mpeg) (MB=500) σε ένα δοχείο με 20 ml αιθανόλη. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 1 h. Το τελικό διάλυμα ήταν περιεκτικότητας 10% w/v Mpeg.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν διαλύματα με τα οποία κατασκευάστηκαν υμένα TiO_2 χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα ύαλους μικροσκοπίου κομμένους σε συγκεκριμένο μέγεθος με τη μέθοδο dip coating ή με τη μέθοδο spin coating προκειμένου να μελετηθούν. Για τη μέθοδο dip coating το μέγεθος το υάλων ήταν 25x15mm. Ενώ στη μέθοδο spin coating 25x25mm (Εικόνα 32).



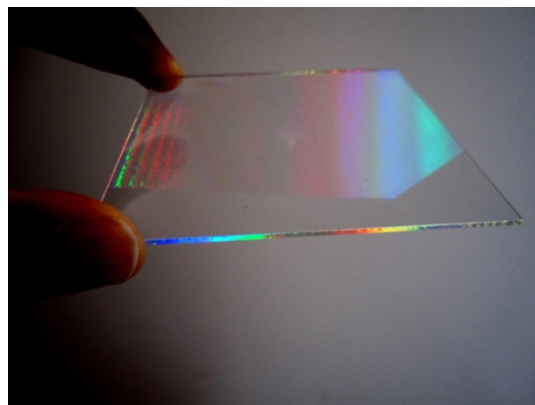
Εικόνα 35: ύαλοι μικροσκοπίου κομμένοι σε κατάλληλο μέγεθος 25x25mm

9.1.1.1 Παρασκευή Διαλύματος 1, (TiO₂)

Για το διάλυμα αυτό εισήχθησαν σε ένα καθαρό φιαλίδιο υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου (δηλ. 25 C°) 6 ml A διαλύματος, 4 ml αιθανόλης dry, 0,2 ml HNO₃, 2 ml Ti(OiPr)₄ και 0,24 ml H₂O. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα.

Με το διάλυμα αυτό κατασκευάστηκαν υμένια TiO₂ με τη μέθοδο dip coating. Οι ύαλοι μικροσκοπίου εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα με ταχύτητα 2mm/sec και σε θερμοκρασία δωματίου. Έγιναν δύο δείγματα ένα με 3 εμβαπτίσεις (**Δείγμα 1α**) και ένα με 6 (**Δείγμα 1β**). Τα δείγματα στη συνέχεια αφήθηκαν να στεγνώσουν για 24hr σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ψήθηκαν στους 80 C° για 2 ώρες και στη συνέχεια στους 500 °C για 1 ώρα και αφήθηκαν να ψυχθούν με ρυθμό 20-25 °C/min (Εικόνα 33).

Παρατήρηση: Τα δείγματα όταν βρίσκονταν στο στάδιο της ξήρανσης, που κράτησε εικοσιτέσσερις ώρες βρίσκονταν κάθετα στερεωμένα, πιασμένα από ειδικά μεταλλικά μανταλάκια τα οποία εφάπτονταν στην καθαρή άκρη του υποστρώματος χωρίς να ακουμπούν καθόλου το υμένιο. Επίσης, για να καταλήξουμε σε όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη και συμπαγή επιφάνεια, τα υμένια βρίσκονταν σε ειδικό κλειστό χώρο, ώστε να μην επηρεαστούν από αλλαγές στην κίνηση του αέρα και να είναι προστατευμένα από τη σκόνη. Αυτή η μέθοδος ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με τον τρόπο του dip coating.



Εικόνα 36: Απεικόνιση υμενίου TiO₂ σε υπόστρωμα υάλου

9.1.1.2 Παρασκευή Διαλύματος 2, TiO₂ με πρόσμιξη Cd(NO₃)₂·4H₂O

Για το δεύτερο διάλυμα προστέθηκαν σε ένα καθαρό φιαλίδιο με την ακόλουθη σειρά και υπό συνεχή ανάδευση τα εξής: α) 5 ml του Α διαλύματος, β) 4 ml αιθανόλης dry, γ) 0,2 ml HNO₃, δ) 2 ml Ti(isopropoxide)₄, ε) 0,24 ml H₂O, στ) 203,2 mgr Cd(NO₃)₂·4H₂O σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 24 ώρες. Έπειτα, με τη μέθοδο dip coating κατασκευάστηκαν τα εξής υμένια, σε θερμοκρασία δωματίου και με ταχύτητα για όλα τα δείγματα στα 0,8 mm/sec:

<u>Όνομα υμενίων</u>	<u>Εμβαπτίσεις</u>
Δείγμα 2α	3
Δείγμα 2β	6
Δείγμα 2γ	9
Δείγμα 2δ	12

Πίνακας 5. Ονομασία υμενίων και αριθμός εμβαπτίσεων για φιλμ με Cd(NO₃)₂·4H₂O

Τα υμένια στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και ακολούθησαν την ίδια θερμική επεξεργασία όπως και προηγουμένως.

9.1.1.3 Παρασκευή Διαλύματος 3, TiO₂ με πρόσμιξη Fe(ac.ac.)₃

Στο τρίτο διάλυμα εισήχθησαν με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως σε ένα καθαρό φιαλίδιο τα ακόλουθα:

1. 5 ml του Α διαλύματος
2. 4 ml αιθανόλης dry
3. 0,2 ml HNO₃
4. 2 ml Ti(isopropoxide)₄
5. 0,24 ml H₂O
6. 48 mg Feric acetylacetonone (Fe(ac.ac.)₃)

Έτσι καταλήξαμε σε ένα διάλυμα TiO₂ με περιεκτικότητα 2% w/v Fe₂O₃. Με την μέθοδο dip

coating και με ταχύτητα εμβαπτίσεως 0,8 mm/sec κατασκευάστηκαν τα υμένα:

<u>Αριθμός υμενίων</u>	<u>Εμβαπτίσεις</u>
Δείγμα 3α	3
Δείγμα 3β	6
Δείγμα 3γ	9
Δείγμα 3δ	12

Πίνακας 6: Ονομασία υμενίων και αριθμός εμβαπτίσεων για φιλμ με 2% w/v Fe₂O₃

Τα υμένα στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν και ακολουθήθηκε η ίδια θερμική επεξεργασία.

9.1.1.4 Παρασκευή Διαλύματος 4, TiO₂ με πρόσμιξη Fe(ac.ac.)₃

Παρομοίως γίνεται το τέταρτο διάλυμα με τα ακόλουθα υλικά:

1. 5 ml του Α διαλύματος
2. 4 ml αιθανόλης dry
3. 0,2 ml HNO₃
4. 2 ml Ti(isopropoxide)₄
5. 0,24 ml H₂O
6. 120 mg Feric acetylacetone (Fe(ac.ac.)₃)

Το τελικό διάλυμα είναι 5% w/v Fe₂O₃. Ομοίως με τα προηγούμενα, με τη μέθοδο dip coating και ταχύτητα του dip coater στα 0,8 mm/s έγιναν τα υμένα:

<u>Αριθμός υμενίων</u>	<u>Εμβαπτίσεις</u>
Δείγμα 4α	3
Δείγμα 4β	6
Δείγμα 4γ	9

Πίνακας 7. Ονομασία Υμενίων και αριθμός Εμβαπτίσεων φιλμ με 5% w/v Fe₂O₃

Ακολουθήθηκε η ίδια θερμική επεξεργασία.

9.1.1.5 Παρασκευή Διαλύματος 5, TiO₂ με πρόσμιξη Pluronic(F-127)

Πρώτα σε ένα καθαρό φιαλίδιο εισήχθησαν, υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου, 5ml ισοπροπανόλης, 1 ml Ti(OiPr)₄ και τέλος 0,25ml πυκνού HCl. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα.

Στη συνέχεια σε ένα άλλο καθαρό δοχείο εισήχθησαν 10ml Dioxane και 0,1 gr Pluronic (F-127). Το Pluronic (F-127) είναι μια οργανική ουσία σε μορφή πούδρας, η οποία κατά το ψήσιμο των φιλμ εξατμίζεται με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροπόρων. Τα συστατικά αναδεύτηκαν για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

Το τελικό διάλυμα προέκυψε από την ένωση 3ml του πρώτου διαλύματος με 3ml του δεύτερου, με ανάδευση για μία ώρα σε T=25 °C.

Στη συνέχεια με το διάλυμα κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο του spin coating λεπτά υμένια σε υπόστρωμα υάλων . Τα γυαλάκια αυτά προκειμένου να είναι το δυνατόν καθαρότερα, αφού τοποθετήθηκαν σε ένα δοχείο με απιονισμένο νερό τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων, (sonicator), για 10 min και αφέθηκαν για 24 ώρες σε ένα ποτήρι ζέσεως με διάλυμα χρωμοθεικού. Στο τέλος ξεπλύθηκαν πάλι με απιονισμένο νερό και αφέθηκαν σε ένα δοχείο.

Ο spin coater ρυθμίστηκε στις παρακάτω στροφές ανά λεπτό και για αντίστοιχη χρονική διάρκεια:

25 sec → 500 rpm

25 sec → 2000 rpm

25 sec → 4000 rpm

25 sec → 6000 rpm

10 sec → 600 rpm

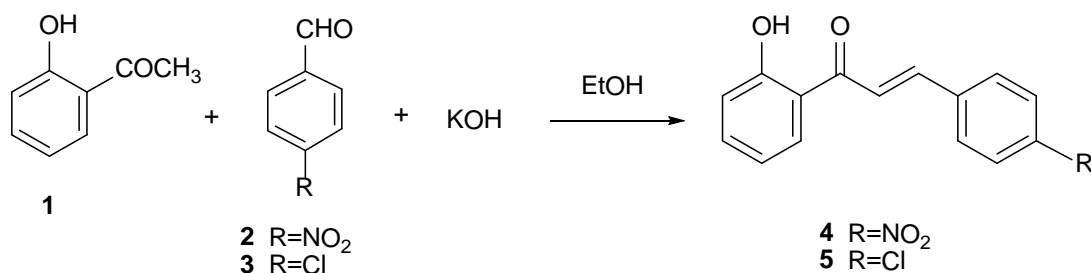
Τα υμένια στη συνέχεια αφήθηκαν να στεγνώσουν για 24hr σε θερμοκρασία 60 C° και στη συνέχεια ψήθηκαν για τρεις ώρες στο φούρνο σε θερμοκρασία 500 C°. Μετά παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο και το καλύτερο, **Δείγμα 5a**, από πλευράς ομοιογένειας της επιφάνειας μελετήθηκε με τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και με το όργανο μέτρησης πάχους υμενίων. Στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης φαίνεται η διαφορά που έχει το φιλμ TiO₂ με μικροπόρους σε σύγκριση με αυτό του **Δείγματος 1a**.

Παρατήρηση: Για να μελετήσουμε το πάχος των φιλμ, κατά της προετοιμασία τους πριν δηλαδή τα τοποθετήσουμε στον spin coater, είχαμε τοποθετήσει στις τέσσερις πλευρές του υποστρώματος, που είχε σχήμα τετραγώνου, κολλητική ταινία, ώστε μετά την εναπόθεση να τη βγάξουμε και να είχαμε έτσι το σκαλοπάτι που θα δημιουργείτο μεταξύ του υποστρώματος και του υμενίου, για να μετρήσουμε.

9.1.2. 2^η πειραματική διαδικασία

Στόχος του δεύτερου πειράματος ήταν η κατασκευή υμενίων TiO₂ με μικροπόρους και η προσρόφηση επιθυμητών χαλκονών σε αυτά.

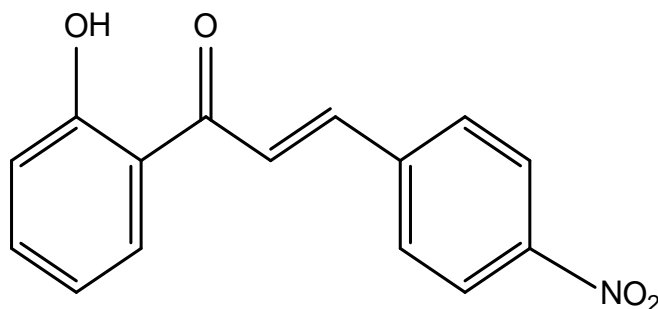
9.1.2.1 Γενική Μέθοδος Σύνθεσης Χαλκονών:



Εικόνα 37: Γενική Μέθοδος Σύνθεσης Χαλκονών

Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL προστίθενται παρουσία διαλύτη αιθανόλης τα αντιδρώντα 2-υδροξυ-ακετοφαινόνη (**1**), υποκατεστημένη βενζαλδεΐδη και 20% w/v διάλυμα KOH σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1:3. Το αντιδρών μίγμα αφήνεται για ανάδευση 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με TLC σε τακτά χρονικά διαστήματα. Όταν η αντίδραση τελειώσει, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε δοχείο με πάγο και στο μίγμα προστίθεται διάλυμα HCl 10% v/v, προκειμένου να εξουδετερωθεί η βάση KOH, οπότε καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα. Στη συνέχεια, το ίζημα διηθείται υπό κενό και αφήνεται προς ξήρανση.

9.1.2.2 Σύνθεση χαλκόνης 2'-υδροξυ-4-νιτρο-χαλκόνη (4)

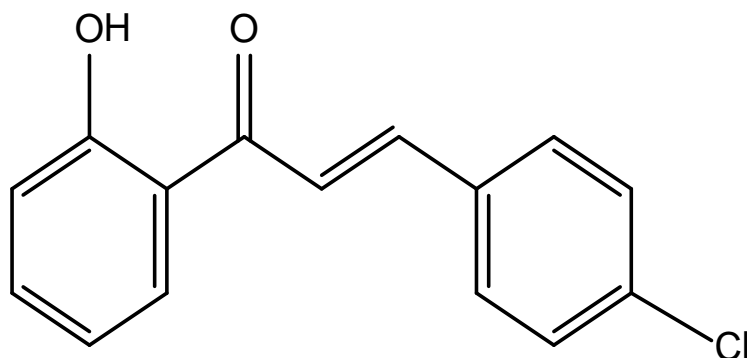


Εικόνα 38: Μοριακή Δομή 2'-υδροξυ-4-νιτρο-χαλκόνη (χαλκόνη4)

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, με την προσθήκη $3,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (500mg) 2-υδροξυ-ακετοφαινόνης (**1**) $3,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (555mg) 4-νιτρο-βενζαλδεΐδης (**2**) και 3,1 ml υδατικού διαλύματος KOH (20%w/w).σε 9ml αιθανόλης.

Το προϊόν λαμβάνεται σε υψηλή καθαρότητα, μετά από την οξίνιση, και δεν απαιτείται περαιτέρω καθαρισμός.

9.1.2.3 Σύνθεση χαλκόνης 2'-υδροξυ-4-χλωρο-χαλκόνη (5)



Εικόνα 39: Μοριακή Δομή 2'-υδροξυ-4-χλωρο-χαλκόνη (χαλκόνη 5)

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη Γενική Μέθοδο, με την προσθήκη $3,67 \times 10^{-3}$ mol (500mg) 2-υδροξυ-ακετοφαινόνης (**1**) $3,67 \times 10^{-3}$ mol (516mg) 4-χλωρο-βενζαλδεϋδης (**3**) και 3,1 ml υδατικού διαλύματος KOH (20%w/w) σε 9ml αιθανόλης.

Η ανακρυστάλλωση της ουσίας γίνεται ως εξής: βάζουμε το στερεό (προϊόν) σε μία σφαιρική φιάλη, προσθέτουμε εξάνιο και τη θερμαίνουμε για περίπου 15 λεπτά, μέχρι βρασμού. Στη συνέχεια, προσθέτουμε οξικό αιθυλεστέρα, σε μικρές ποσότητες, μέχρι να διαλυθεί πλήρως το στερεό και σταματάμε τη θέρμανση. Διηθούμε μετά το διάλυμα με απλό ηθμό και βάζουμε το διήθημα στο ψυγείο μέχρι να ανακρυσταλλωθεί. Τέλος, διηθούμε το στερεό και εκπλένουμε με εξάνιο.

Κατασκευή υμενίων και προσρόφηση χαλκονών:

α) Σε ένα καθαρό ποτήρι ζέσεως εισήχθησαν με την ακόλουθη σειρά και υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 25 \text{ C}^\circ$) αρχικά 5 ml αιθανόλης και στη συνέχεια 2 ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Έπειτα, προστέθηκαν 0,4 ml HNO_3 (65%) και εν συνεχεία 0,2 ml H_2O . Τέλος, και αφού τα υλικά να αναδευτούν για 30 λεπτά προστέθηκαν 435 mg Pluronic (F-127), αυτό αποτελεί μια τασιενεργή ουσία, η οποία με το ψήσιμο των film εξατμίζεται για να δημιουργηθούν οι επιθυμητοί πόροι στο υμένιο για την προσρόφηση των επιθυμητών κάθε φορά ουσιών, στην περίπτωση μας είναι οι χαλκόνες **4** και **5**.

Με το διάλυμα αυτό κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο spin coating τρία φιλμ, με ονομασία **Δείγμα 6α**, **Δείγμα 6β**, **Δείγμα 6γ**. Για την κατασκευή τους ο spin coater λειτούργησε στις εξής ρυθμίσεις:

25 sec → 500 rpm

20 sec → 2000 rpm

20 sec → 4000 rpm

25 sec → 6000 rpm

10 sec → 600 rpm

Τα φιλμ στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν για 24 hr σε θερμοκρασία 60 °C και ψήθηκαν αρχικά για 1 ώρα στους 100 °C για 2 ώρες σε θερμοκρασία T=500 °C.

Μετά τη λήψη φασμάτων από τα φιλμ κατασκευάστηκε ένα δεύτερο διάλυμα που περιείχε 9ml εξάνιο και 0,0519 gr TP₂. Το Δείγμα 6^α εισήχθη στο διάλυμα με τη **χαλκόνη 4** και αφέθηκε για 24hr. Πήραμε φάσμα.

Στη συνέχεια διαλύσαμε ίδια ποσότητα **χαλκόνης 4** σε 9 ml αιθανόλης. Πήραμε φάσμα του διαλύματος και εισαγάγαμε το Δείγμα 6β, το οποίο και αφήσαμε για 24hr. Πήραμε φάσμα του φιλμ.

Στη συνέχεια ίδια ποσότητα **χαλκόνης 4** 0,0519gr διαλύθηκε, με ανάδευση 1 ώρας, σε 9ml αιθανόλης. Αφού πήραμε το φάσμα του διαλύματος (εικόνα) σε ένα βαζάκι εισάγαμε το διάλυμα μαζί με το **δείγμα 6β** ,παρέμεινε σε αυτό για 48 ώρες και πήραμε φάσμα (εικόνα).

Η **χαλκόνη 5** διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο. 0,02 γραμμάρια χαλκόνης διαλύθηκαν σε 7 ml διχλωρομεθάνιου με ανάδευση για μία ώρα. Πήραμε φάσμα του διαλύματος που φαίνεται στην εικόνα. Στο βαζάκι με το διάλυμα της χαλκόνης εισήχθη το δείγμα 6^α και παρέμεινε σε αυτό για 24hr. Μετά το πέρας των εικοσιτεσσάρων ωρών πήραμε φάσμα του υμενίου για να διαπιστωθεί το επίπεδο της προσρόφησης που επετεύχθη (εικόνα).

Πίνακας 8: Τα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσης εργασίας. Τα ενεργειακά χάσματα είναι αποτέλεσμα υπολογισμών που περιγράφονται στην παράγραφο 10.1.3.1.

A/A	Ονομασία Δείγματος	Τρόπος εναπόθεσης	Αναλυτική περιγραφή	Ενεργειακό χάσμα(band gap)(eV)
1	1α,1β	Dip coating	Υμένια από καθαρό TiO ₂	3,3/ 3,3
2	2α-2δ	Dip coating	Υμένια TiO ₂ με πρόσμιξη Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	3,4/ 3,4/3.3/3,6
3	3α-3δ	Dip coating	Υμένια TiO ₂ με πρόσμιξη 2% Fe ₂ O ₃	3,3/3,3/3,4/3,4
4	4α, 4β, 4γ	Dip coating	Υμένια TiO ₂ με πρόσμιξη 5% Fe ₂ O ₃	3,6/3,4/3,6
5	5^α	Spin coating	Υμένιο TiO ₂ με μεσοπόρους	3,3
6	6α,6β,6γ	Spin coating	Υμένια TiO ₂ με μεσοπόρους	3,2/3,2/3,3
7	Χαλκόνη 4		2'-υδροξυ-4-νιτρο-χαλκόνη	
8	Χαλκόνη 5		2'-υδροξυ-4-χλωρο-χαλκόνη	

Κεφάλαιο 10

10.1 Αποτελέσματα και συζήτηση:

10.1.1 Μετρήσεις ηλεκτραγωγιμότητας:

Αρχικά μετρήθηκε η αγωγιμότητα των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), με ροή αέρα και για τάση $V=1\text{ volt}$ για τα δείγματα **1α**, **1β**, **2β**, **3α**, **3γ**, **4β**, **4γ**.

<u>Δείγματα</u>	<u>Ηλεκτρική τάση V</u>	<u>Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος I</u>
Δείγμα 1^α	1 volt	0,0200 nA
Δείγμα 2β	1 volt	0,0190 nA
Δείγμα 3^α	1 volt	0,0280 nA
Δείγμα 3γ	1 volt	0,0850 nA
Δείγμα 4β	1 volt	0,0160 nA
Δείγμα 4γ	1 volt	0,0180 nA

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων ηλεκτρικής αγωγιμότητας των λεπτών φιλμ

Οι προηγούμενες μετρήσεις έγιναν στα δείγματα με την πιο ομοιογενή επιφάνεια, η οποία είχε διαπιστωθεί με τη βοήθεια μικροσκοπίου.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το πάχος σε συνάρτηση με την πρόσμιξη που έχει το κάθε υμένιο το καθιστά περισσότερο ή λιγότερο αγωγίμο. Αυτό φαίνεται αν συγκρίνουμε τα φιλμ **1α** και **3α** τα οποία έχουν φτιαχτεί με τον ίδιο αριθμό εμβαπτίσεων αλλά το μεν **1α** δεν έχει προσμίξεις το δε **3α** έχει (Fe_2O_3) με αποτέλεσμα να είναι υψηλότερες τιμές του ρεύματος που το διαρρέει(I). Αυτό φαίνεται ακόμα περισσότερο με το δείγμα **3γ**, το οποίο έχει φτιαχτεί με τριπλάσιες εμβαπτίσεις από τα **1α** και **3α**, και εμφανίζει ακόμα υψηλότερες τιμές. Αντίθετα, στα δείγματα **2α**, **4β**, **4γ**, οι προσμίξεις που προστέθηκαν φαίνεται να έκαναν τα δείγματα λιγότερο αγωγίμο.

Στη συνέχεια το **Δείγμα 1α** λόγω της πολύ καλής επιφάνειάς του επιλέχθηκε να ακολουθήσει μια σειρά μετρήσεων αγωγιμότητας υπό διαφορετικές κάθε φορά συνθήκες.

Αρχικά μετρήθηκε η αγωγιμότητά του στο φούρνο σε θερμοκρασία $T= 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (με ροή αέρα). Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη τάση ρεύματος εφαρμόζαμε στα άκρα του φιλμ η ένταση του ρεύματος αυξανόταν.. Επίσης, αν συγκρίνουμε τις μετρήσεις που κάναμε προηγουμένως για το **δείγμα 1α**, που ήταν για $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και $V=1\text{volt}$, με τις επόμενες για $v=1 \text{ volt}$ θα δούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε και η ένταση του ρεύματος που διέρχεται από το υμένιο. Αυτό επιβεβαιώνει τη βιβλιογραφία που λέει ότι η αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

<u>Τάση ρεύματος</u> (Volt)	<u>Ένταση ρεύματος</u> (nA)
0	0,0054
0,5	0,0236
1	0,0398
1,5	0,0436
2	0,0524
2,5	0,0586
3	0,0688
3,5	0,0787
4	0,0887
4,5	0,0986
5	0,1066

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο Δείγμα 1α

Στη συνέχεια έγινε μετατροπή της διάταξης τοποθετώντας τη συσκευή στήριξης που περιείχε το υμένιο εκτός φούρνου. Με τη συσκευή ρυθμισμένη σε θερμοκρασία ($T=155 \text{ C}^{\circ}$) πήραμε μετρήσεις:

Τάση ρεύματος (Volt)	Ένταση ρεύματος (nA)
0	0,0048
0,5	0,0073
1	0,0097
1,5	0,0108
2	0,0116
2,5	0,0136
3	0,0155
3,5	0,0176
4	0,0194
4,5	0,0207
5	0,0228

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το Δείγμα 1α εκτός φούρνου

Οι πτώση των τιμών της έντασης του ρεύματος για κάθε τάση ρεύματος μας δείχνει ότι η αλλαγή περιβάλλοντος του φιλμ επηρέασε άμεσα την αγωγιμότητά του.

Διατηρώντας τη συσκευή στήριξης εκτός φούρνου και αλλάζοντας την πολικότητα στα αρνητικά, τα αποτελέσματα είναι (για $T= 155\text{ C}^\circ$):

Τάση ρεύματος (Volt)	Ένταση ρεύματος (nA)
0	0,0033
-0,5	-0,0046
-1	-0,0024
-1,5	-0,0062
-2	-0,0091
-2,5	-0,0124
-3	-0,0226
-3,5	-0,0325
-4	-0,0355
-4,5	-0,0420
-5	-0,0430

Πίνακας 12: Μελέτη αγωγιμότητας με ανεστραμμένη πολικότητα

Έπειτα πήραμε μετρήσεις εισάγοντας πάλι τη συσκευή στήριξης με το υμένιο εντός φούρνου και τοποθετώντας στην κορυφή του φούρνου μια λάμπα UV. Με τον ίδια διάταξη πήραμε μετρήσεις και με αντίστροφη πολικότητα:

Τάση ρεύματος (Volt)	Ένταση ρεύματος (nA)
0	0,0014
0,5	0,0045
1	0,0063
1,5	0,0080
2	0,0100
2,5	0,0113
3	0,0125
3,5	0,0110
4	0,0124
4,5	0,0128
5	0,0128

Πίνακας 13: αποτελέσματα μετρήσεων με το υμένιο εκτός φούρνου

Με αντίστροφη πολικότητα:

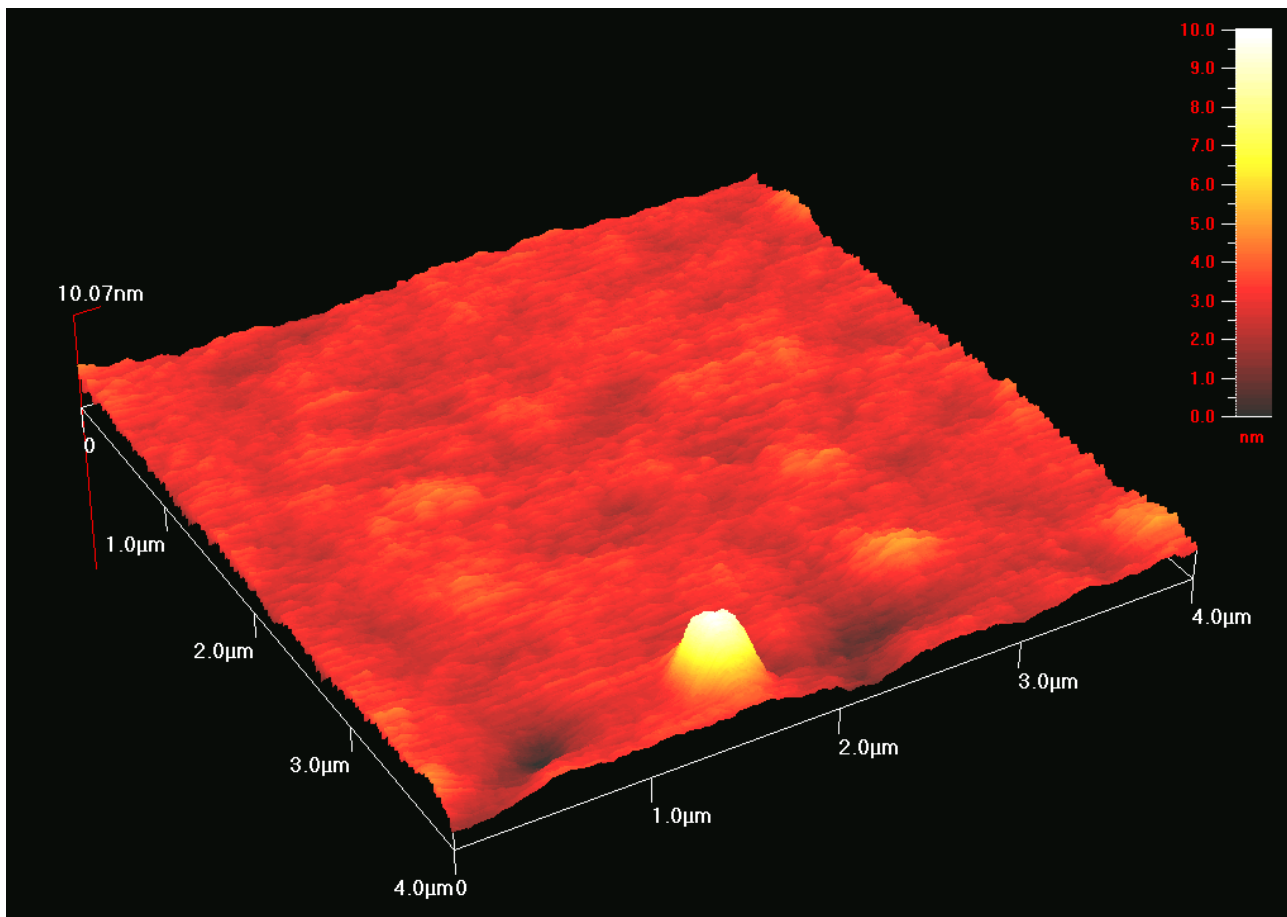
Τάση ρεύματος (Volt)	Ένταση ρεύματος (nA)
0	0,0029
-0,5	0,0014
-1	-0,0080
-1,5	-0,0027
-2	-0,0068
-2,5	-0,0096
-3	-0,0165
--3,5	-0,0275
-4	-0,0317
-4,5	-0,0460
-5	-0,0430

Πίνακας 14: αποτελέσματα μετρήσεων με το υμένιο εκτός φούρνου και με αντίστροφη πολικότητα

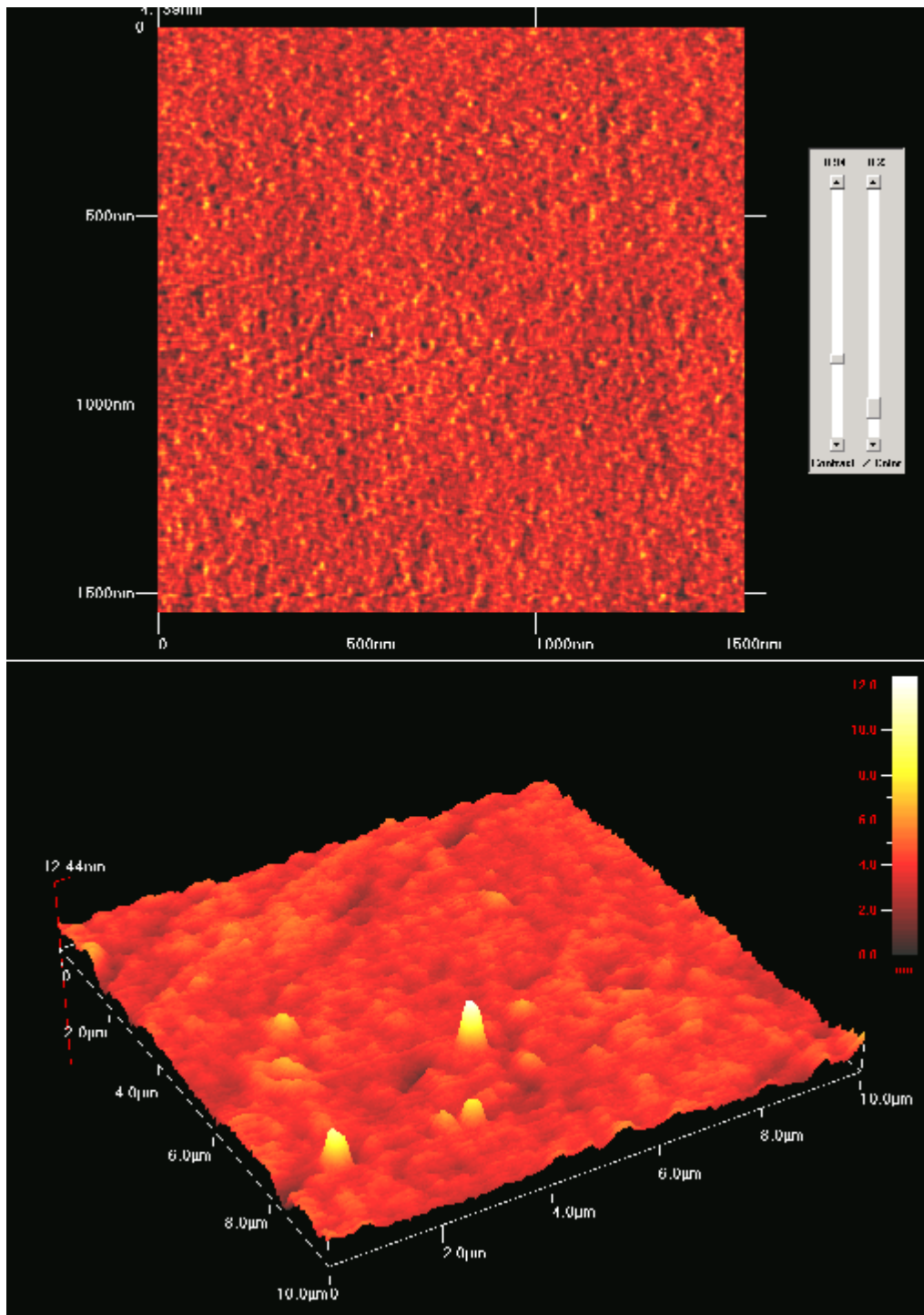
10.1.2 Μορφολογία και Δομή των φιλμ TiO₂

10.1.2.1 Ανάλυση AFM

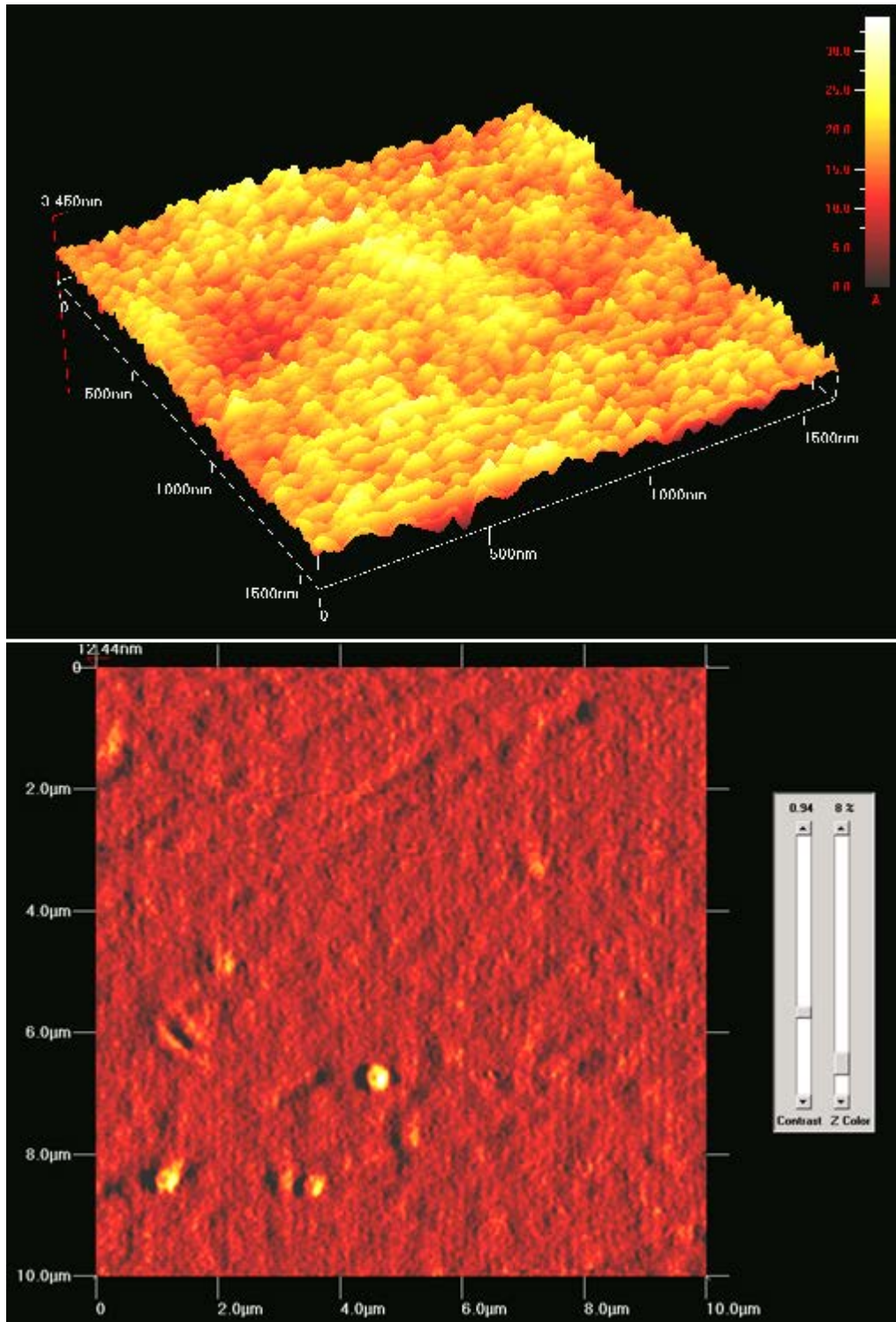
Στην παράγραφο αυτή μελετάται η μορφολογία της επιφάνειας των λεπτών φιλμ TiO₂ καθώς και η τραχύτητά τους με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AFM). Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα Δείγματα 1α και 5α. Το δείγμα 1α αποτελεί φιλμ TiO₂ χωρίς προσμίξεις, ενώ το δείγμα 5β είναι φιλμ TiO₂ που κατασκευάστηκε με σκοπό να έχει μεσοπόρους. Από την ανάλυση των φωτογραφιών διαπιστώσαμε ότι τα φιλμ είχαν αρκετά υψηλή ομοιογένεια πράγμα το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τις χαμηλές μετρήσεις που πήραμε για την τραχύτητα τους. Επίσης, στο δείγμα 5α διακρίνονται οι μεσοπόροι του φιλμ, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 40-100 nm.



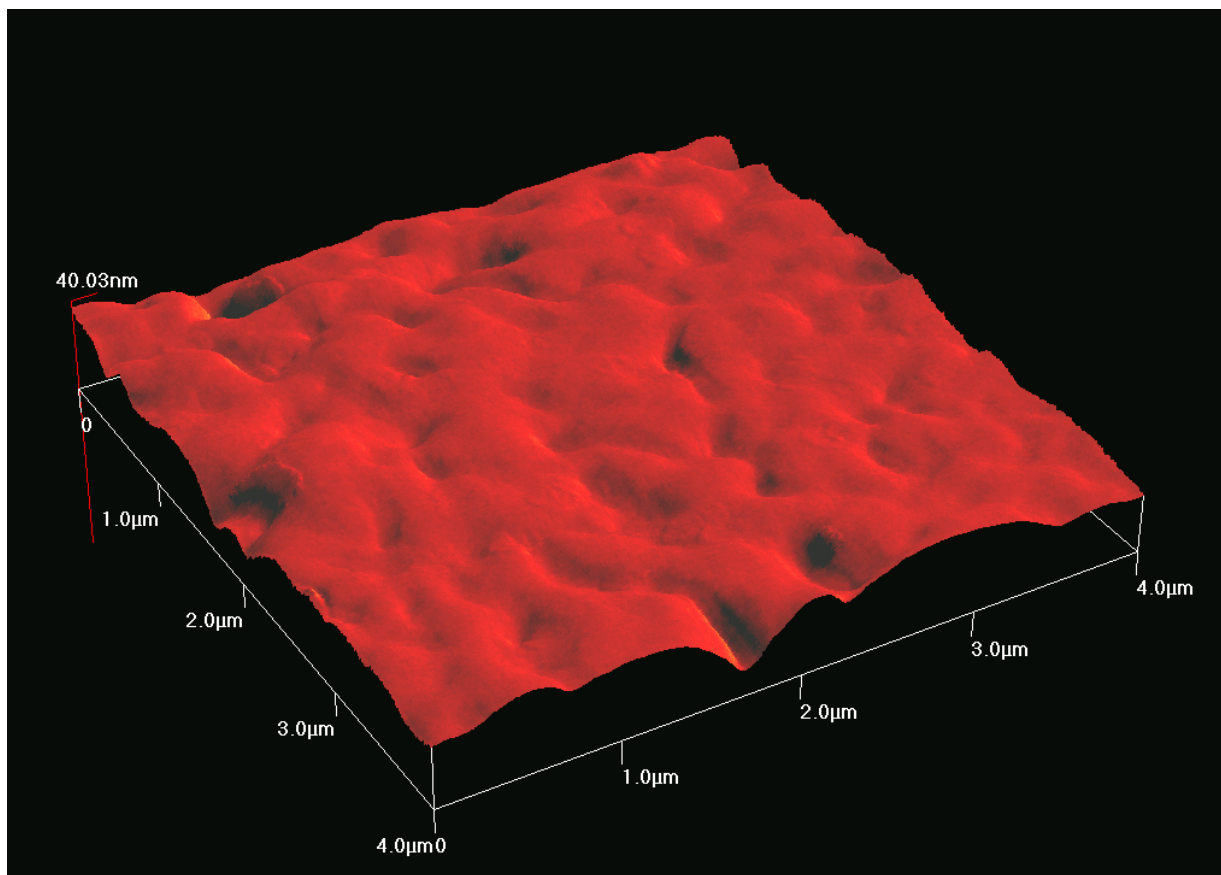
Εικόνα 40: Απεικόνιση AFM του δείγματος 1α



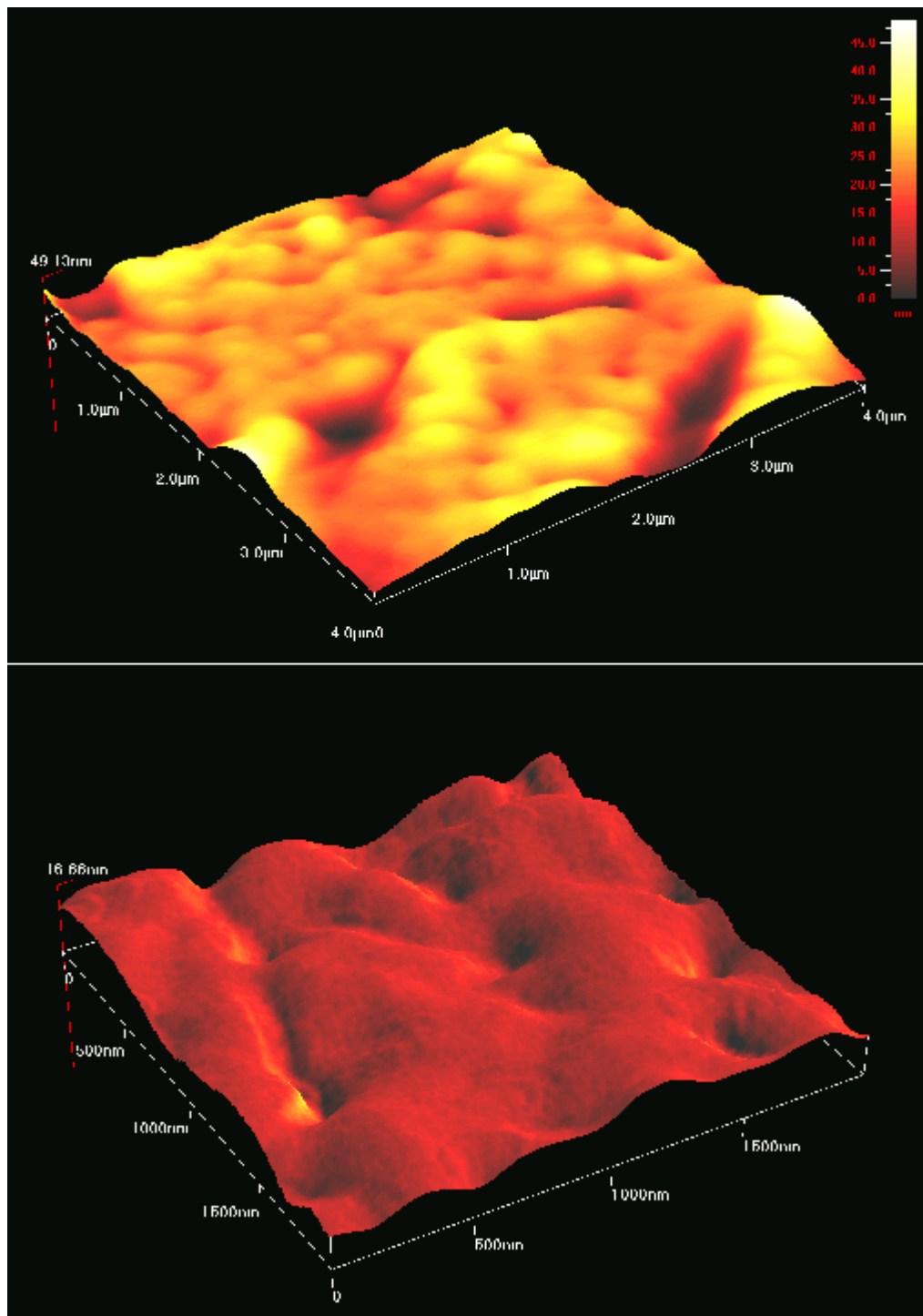
Εικόνα 41: Απεικόνιση AFM μορφολογίας του δείγματος 1α



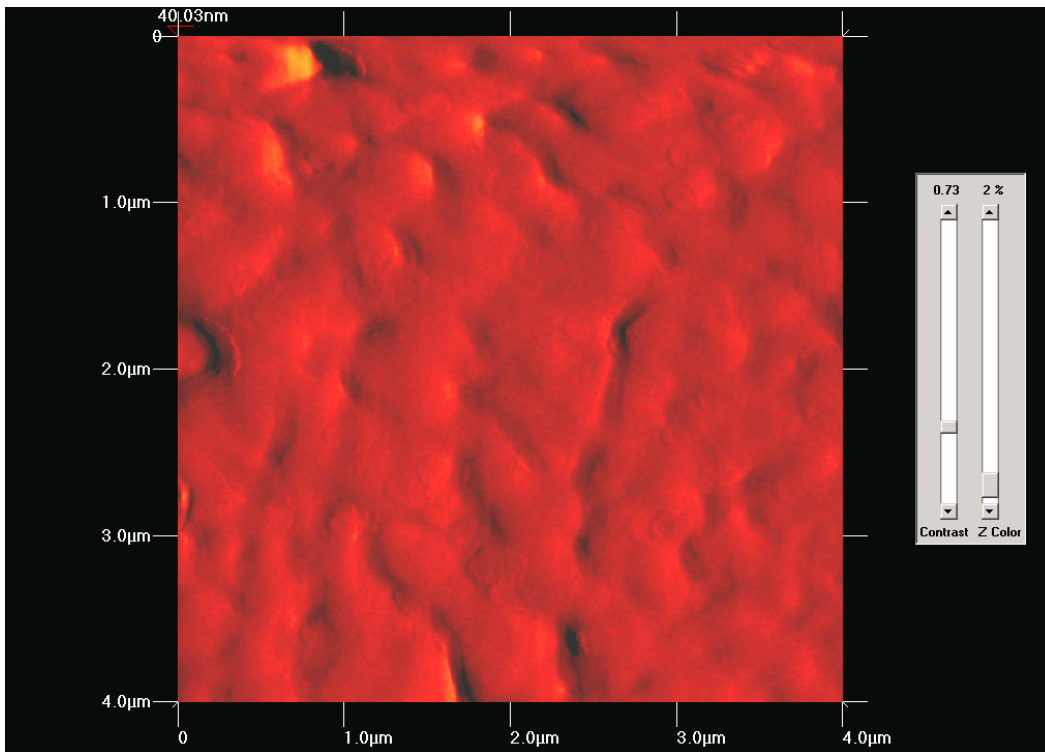
Εικόνα 42: Απεικόνιση AFM μορφολογίας του δείγματος 1α



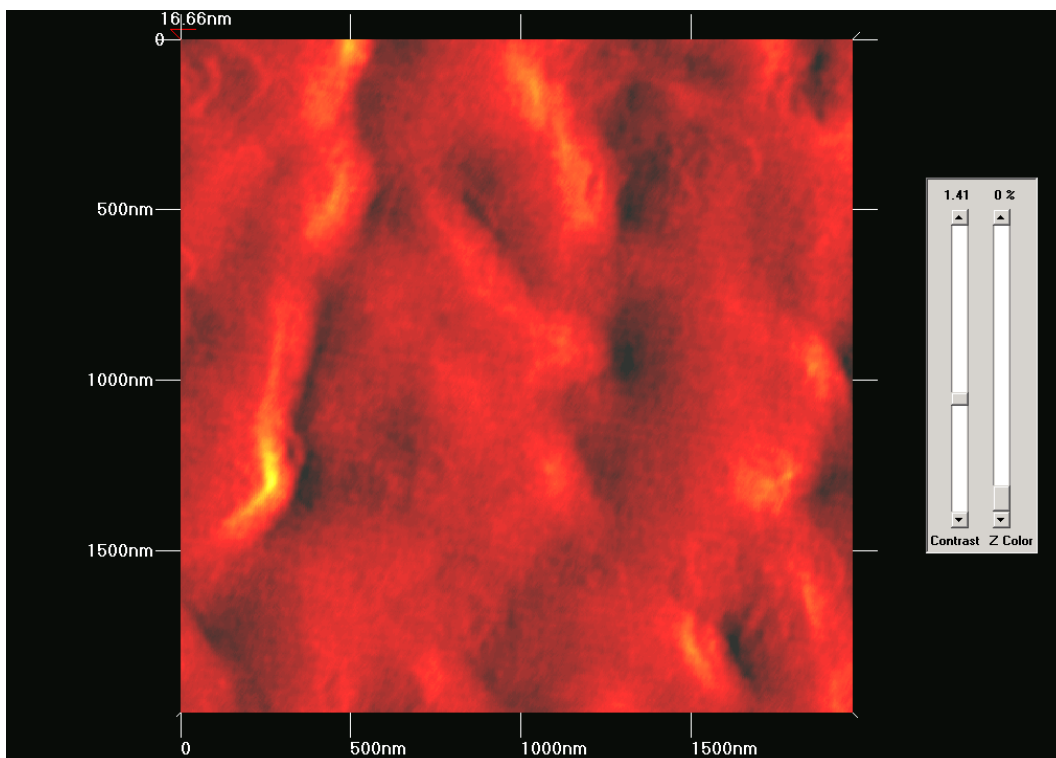
Εικόνα 43: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους



Εικόνα 44: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους



Εικόνα 45: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους



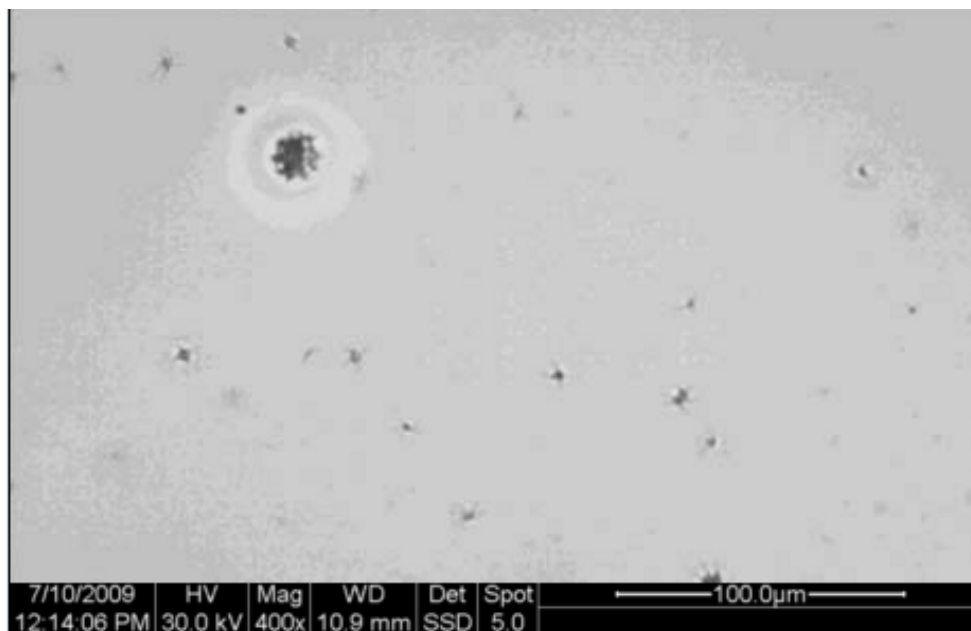
Εικόνα 46: Απεικόνιση AFM του δείγματος 5α με μεσοπόρους

10.1.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η μελέτη της επιφάνειας του Δείγματος 1α μελετήθηκε και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), με τα αποτελέσματα της οποίας επιβεβαιώθηκε η καλή ομοιογένεια της επιφάνειας του δείγματος που έγινε με τρεις εμβαπτίσεις και δέχτηκε θερμική επεξεργασία μέχρι τους 500 °C. Το σημάδι που φαίνεται στην Εικόνα είναι κάποιο ράγισμα που έχει το φιλμ ενώ τα <<μαυράκια>> της εικόνας αποτελούν κάποιες μικρορωγμές ή ατέλειες ή καψίματα του υλικού, τα οποία βρίσκονταν σε ελάχιστο ποσοστό στην επιφάνεια του δείγματος.



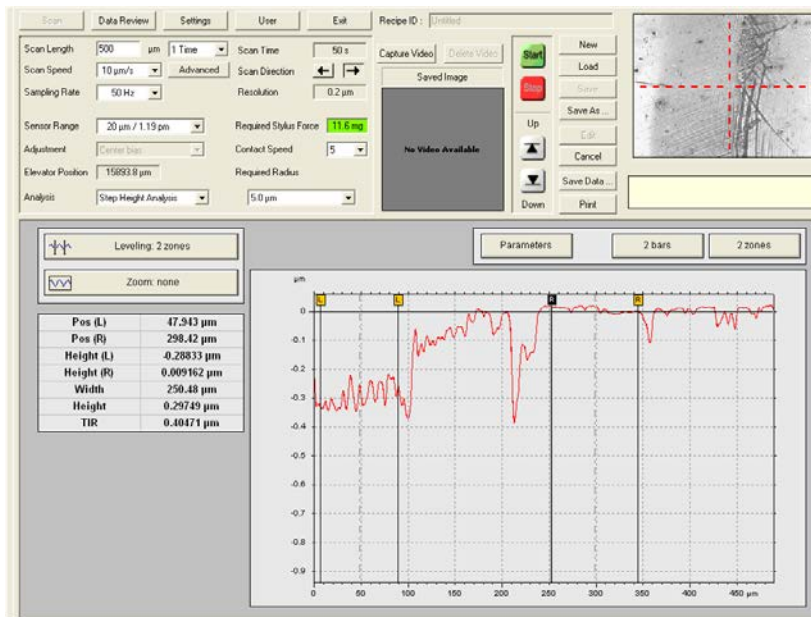
Εικόνα 47: Φωτογραφία με τη μέθοδο της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το δείγμα 1α



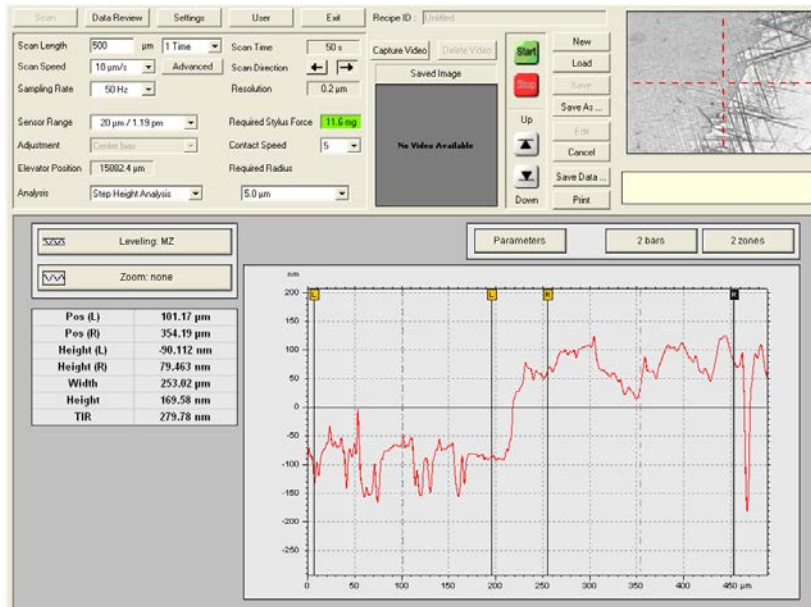
Εικόνα 48: Φωτογραφία με τη μέθοδο της ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το δείγμα 1α

10.1.2.3 Μέτρηση πάχους υμενίων:

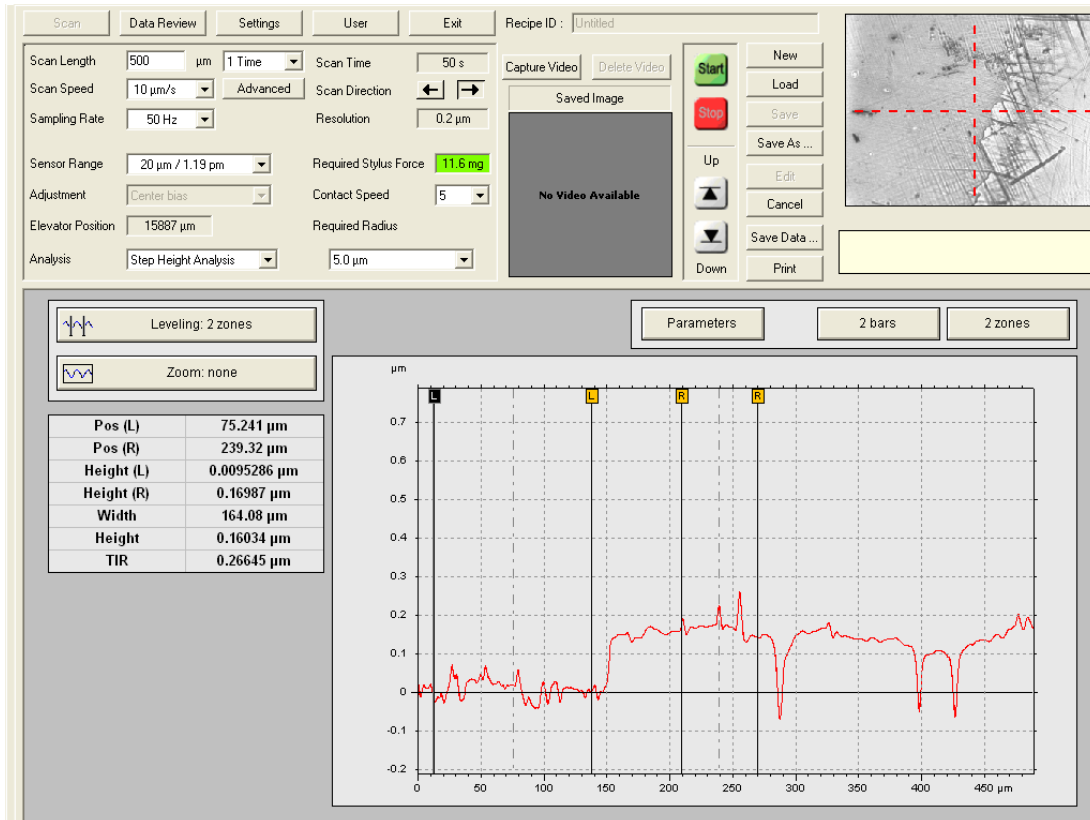
Επίσης μελετήθηκε το πάχος των υμενίων και το κατά πόσο αυτό επηρεάζεται από τον αριθμό των επιστρώσεων σε κάθε φιλμ. Η μελέτη έγινε με το Όργανο μέτρησης πάχους επιφανειών (μοντέλο KLA- Tencor a-step IQ). Τα αποτελέσματα, που παρατίθενται σε πίνακα που ακολουθεί, έδειξαν ότι όσο περισσότερες επιστρώσεις έχει ένα φιλμ τόσο και μεγαλύτερο πάχος αποκτά.



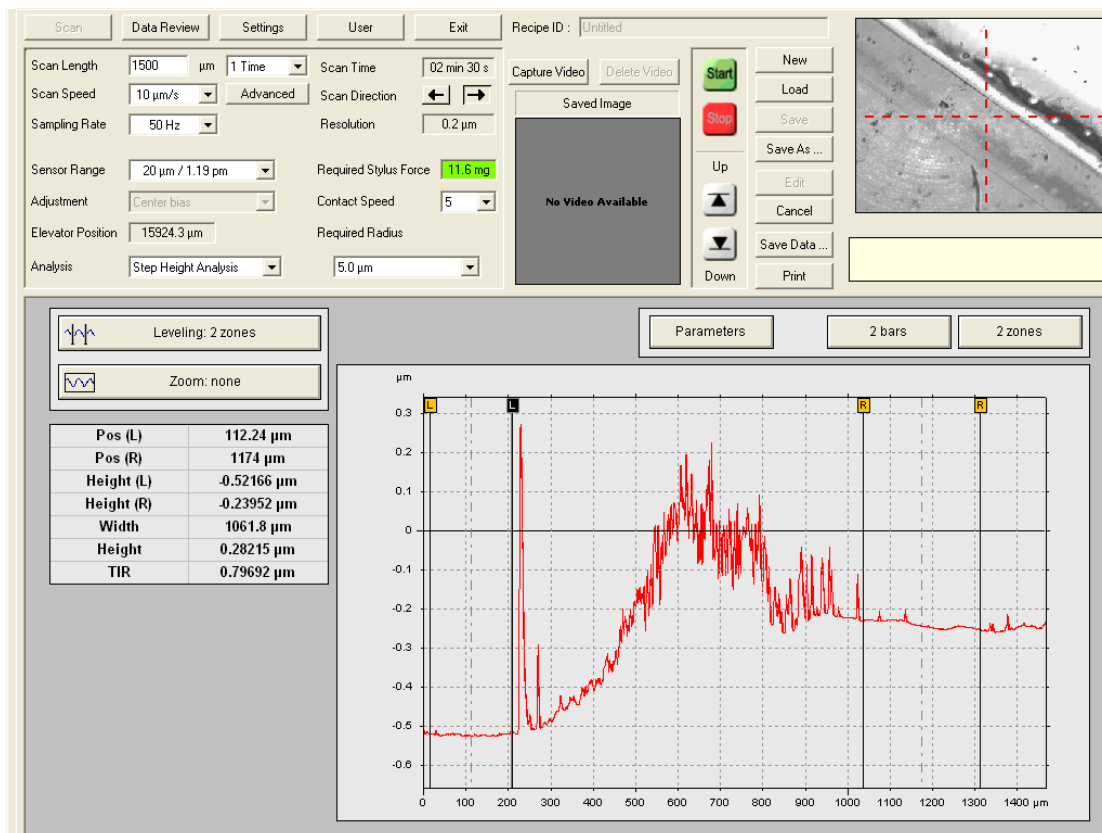
Εικόνα 49: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 1α



Εικόνα 50: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 1β



Εικόνα 51: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 2α



Εικόνα 52: Μέτρηση πάχους φιλμ για Δείγμα 2β

Πίνακας 25: Συνοπτικός πίνακας

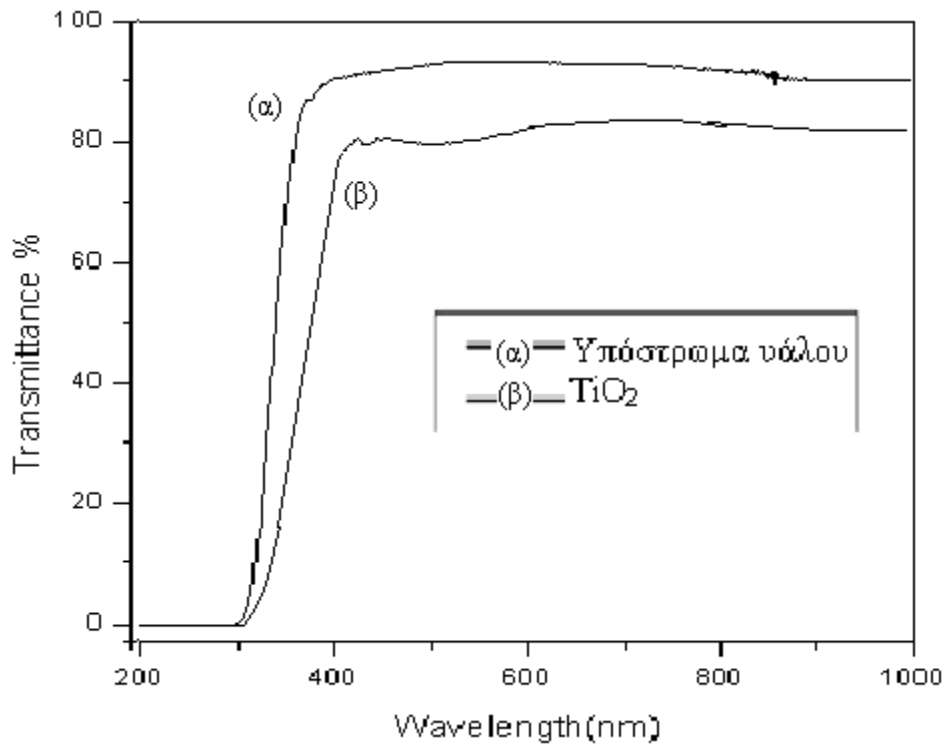
Κωδικός Δείγματος	Αριθμός Εμβαπτίσεων	Πάχος φιλμ σε nm
1 ^α	3	169,58
1β	6	297,49
2α	3	160,34
2β	6	282,15

Διαπιστώνουμε επομένως ότι τα φιλμ και στις δύο περιπτώσεις των έξι εμβαπτίσεων έχουν περίπου διπλάσιο πάχος από αυτά των 3 εμβαπτίσεων για ίδιες συνθήκες θερμικής επεξεργασίας.

10.1.3 Οπτικές ιδιότητες:

10.1.3.1 Φασματοσκοπία Uv/Vis

Η διαφάνεια των λεπτών φιλμ TiO_2 μελετήθηκε, με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου Lambda 19, Perkin Elmer, χρησιμοποιώντας τον ατμοσφαιρικό αέρα ως σημείο αναφοράς. Τα αποτελέσματα που πήραμε ήταν για το σύνολο των φιλμ, τα οποία κατασκευάστηκαν μια διαφορετικό αριθμό επιστρώσεων και σύσταση. Η Εικόνα 37 μας δείχνει ένα υψηλό ποσοστό διαπερατότητας για το φιλμ του Δείγματος 1α. Το ίδιο συμβαίνει για όλα τα φιλμ, όπως επίσης και για αυτά με τους μεσοπόρους στα οποία έγινε προσπάθεια να προσροφηθούν οι χαλκόνες 4 και 5. Επίσης, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα τα φιλμ με πόρους δεν απορρόφησαν όπως επιδιώκαμε τις **χαλκόνες 4 ή 5**, πράγμα το οποίο οφείλεται ίσως στο γεγονός ότι οι πόροι ήταν αρκετά μεγάλοι και δεν μπορούσαν να συγκρατήσουν τα σωματίδια των χαλκονών είτε γιατί τα σωματίδια των χαλκονών ήταν αρκετά πιο μεγάλα και δεν χωρούσαν σε αυτούς.



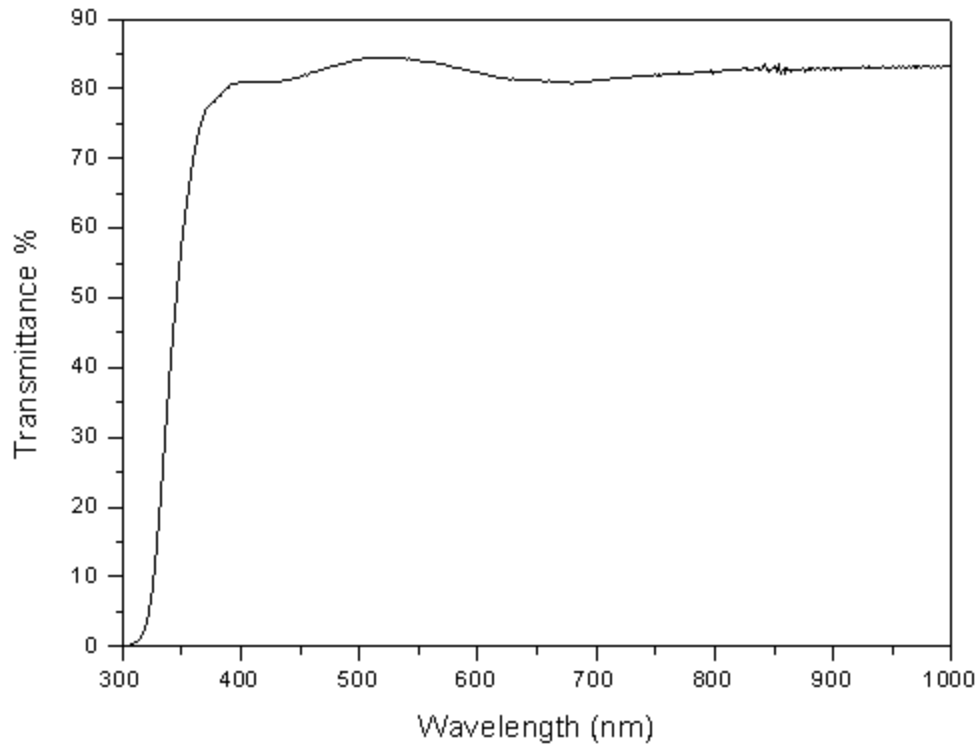
Εικόνα 53: Δείγμα 1α , Σύγκριση καθαρού υποστρώματος υάλου με υμένιο TiO₂

Επίσης, μελετήθηκε το band gap των φιλμ χρησιμοποιώντας την εξίσωση(1), η οποία αντιστοιχεί στο έμμεσο ενεργειακό χάσμα (indirect gap) για τους ημιαγωγούς.

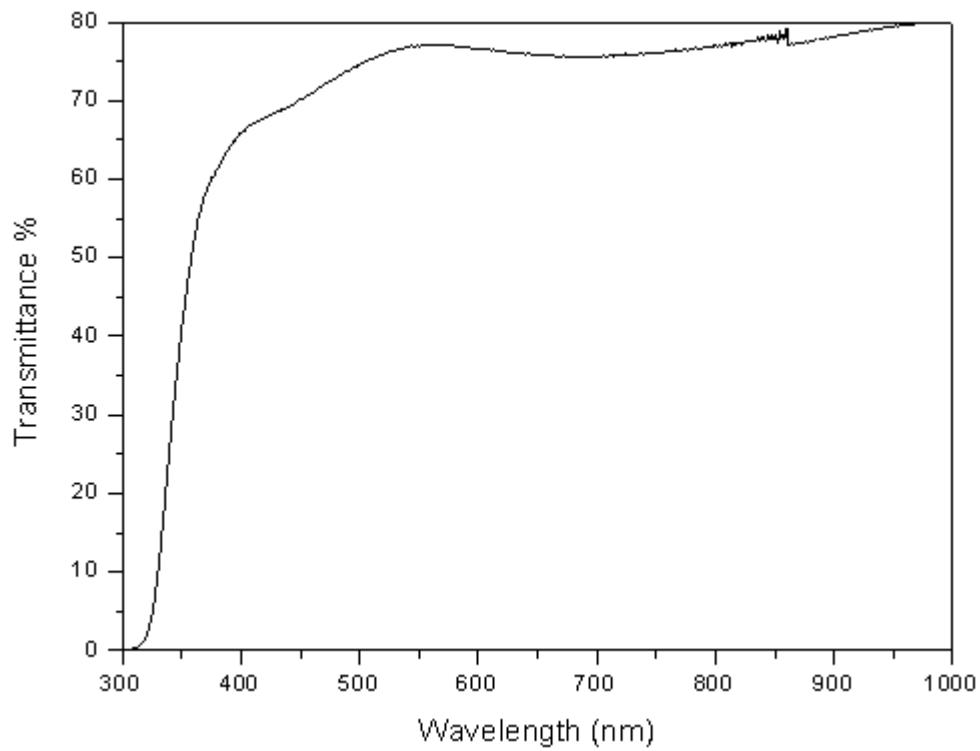
$$\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

Όπου το α είναι η απορροφητικότητα, το h είναι η σταθερά του Planck, το ν η συχνότητα, το E_g είναι το ενεργειακό χάσμα (band gap) και το A είναι μία σταθερά διαστάσεων.

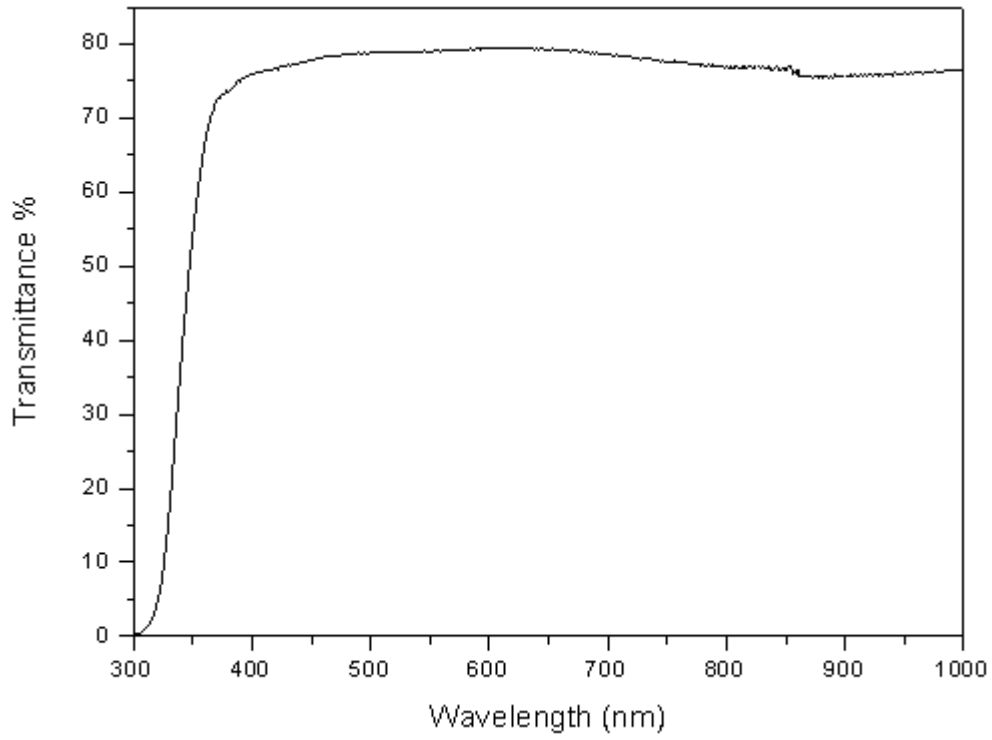
Με τη βοήθεια της σχέσης αυτής βρήκαμε το ενεργειακό χάσμα των φιλμ το οποίο φαίνεται στον Πίνακα 8. Οι μετρήσεις δείξαν ότι το band gap των φιλμ βρίσκεται μέσα στα πλαίσια των ορίων για το TiO₂ που μας δίνει η βιβλιογραφία από 3 έως 3,4eV.



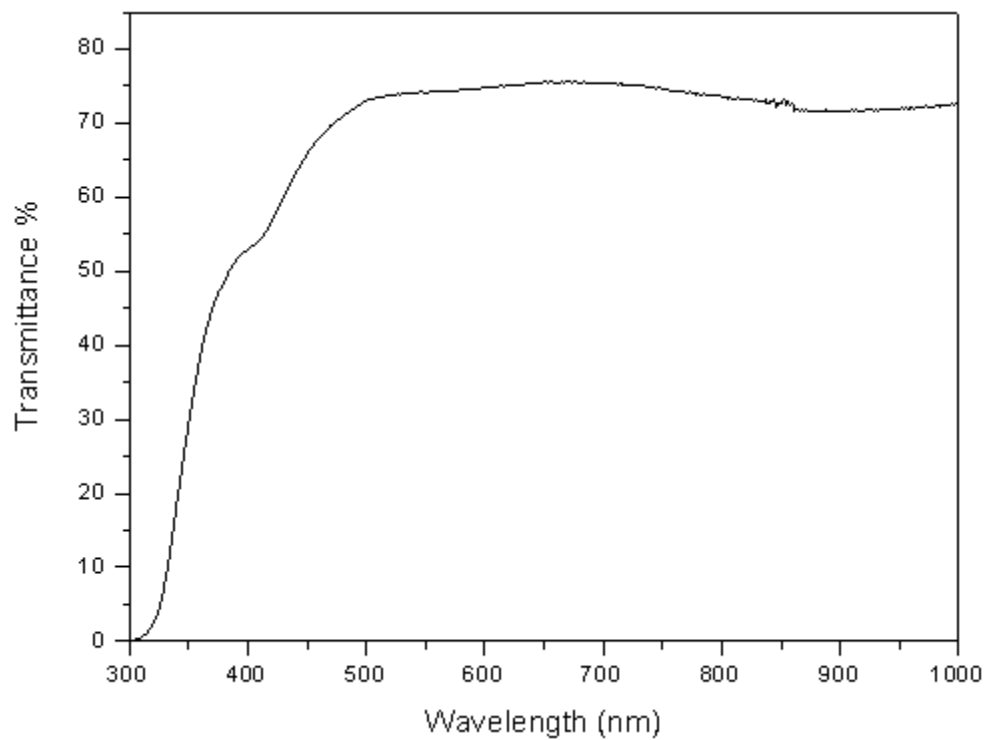
Εικόνα 54: Δείγμα 2α



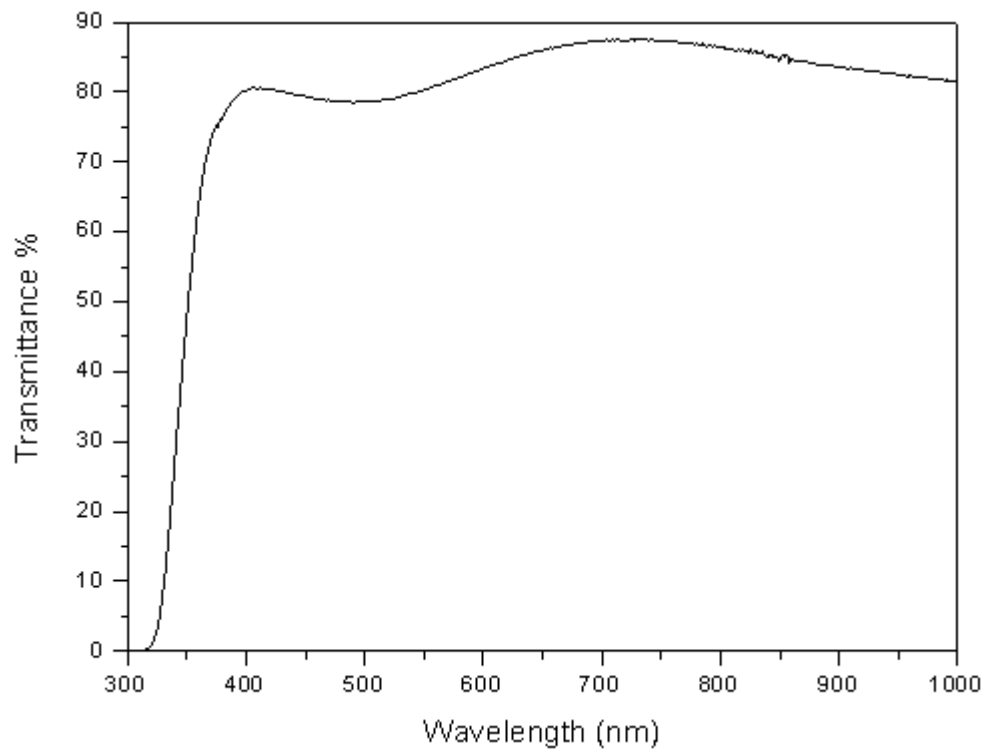
Εικόνα 55: Δείγμα 2β



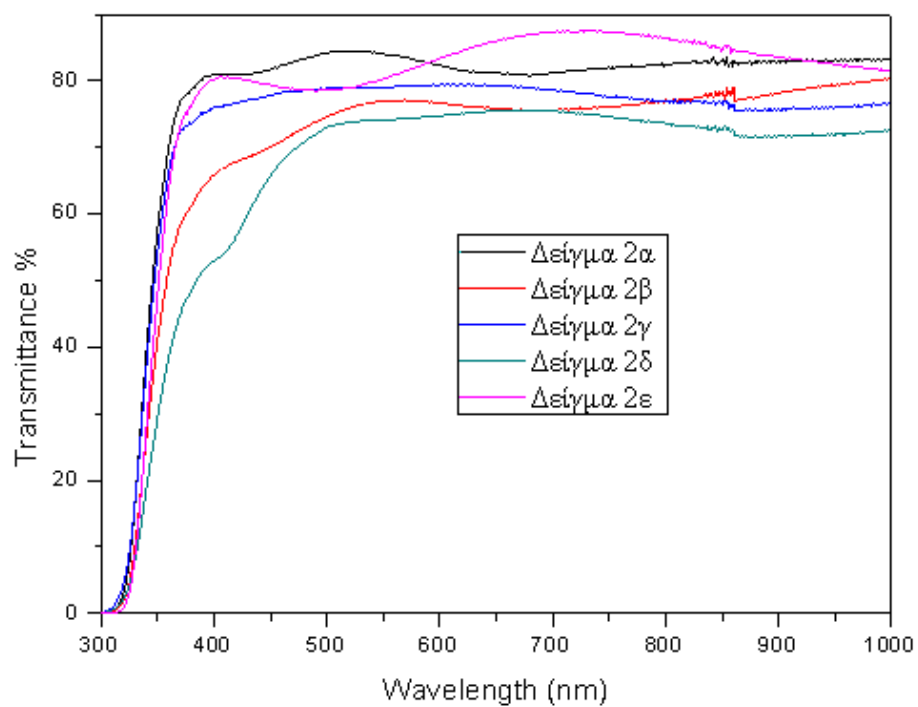
Εικόνα 56: Δείγμα 2γ



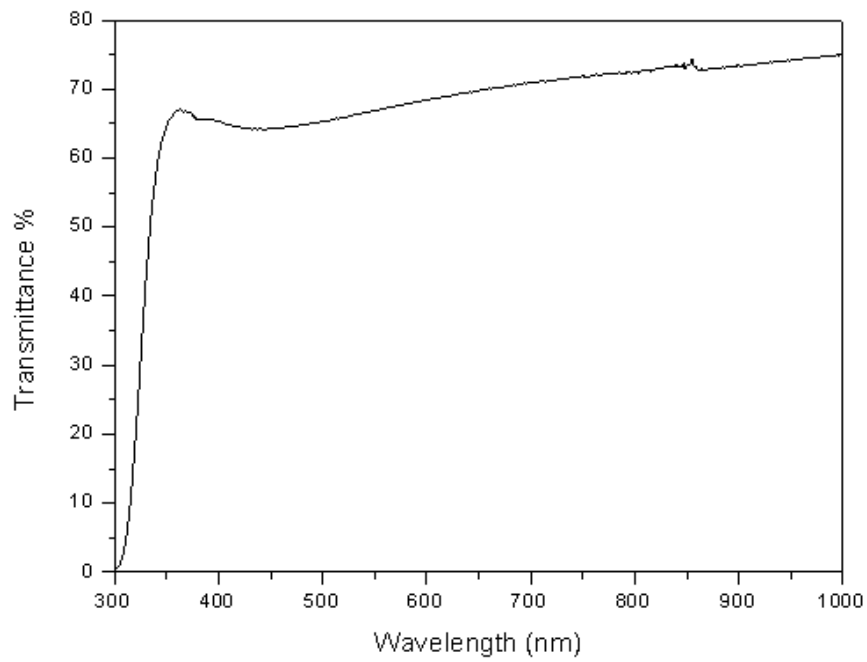
Εικόνα 57: Δείγμα 2δ



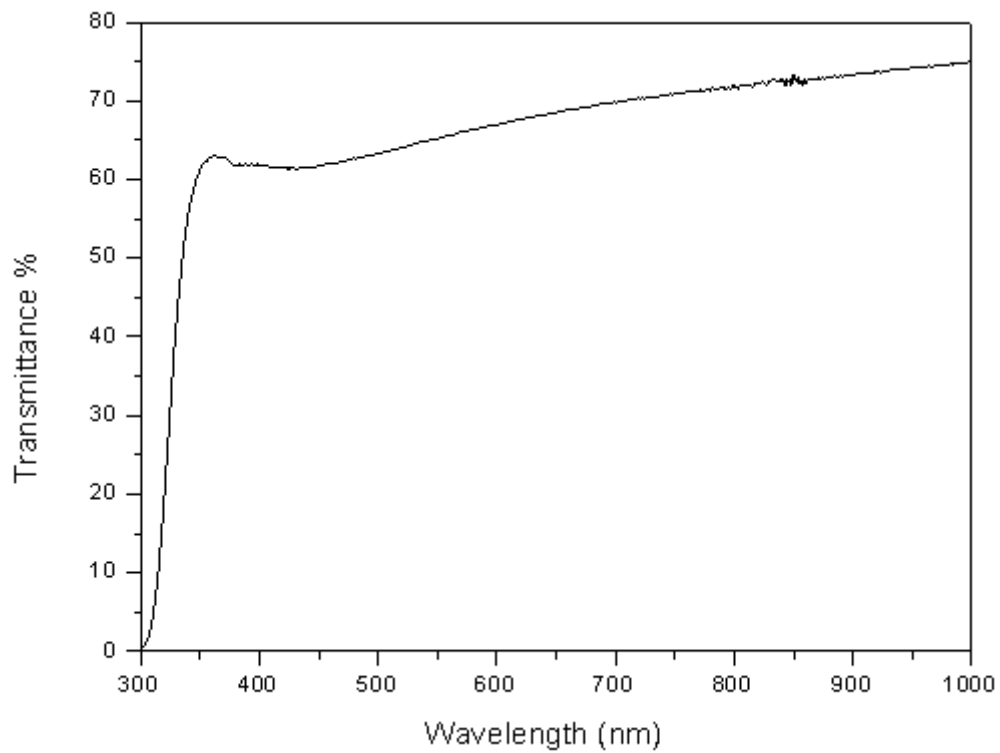
Εικόνα 58: Δείγμα 2ε



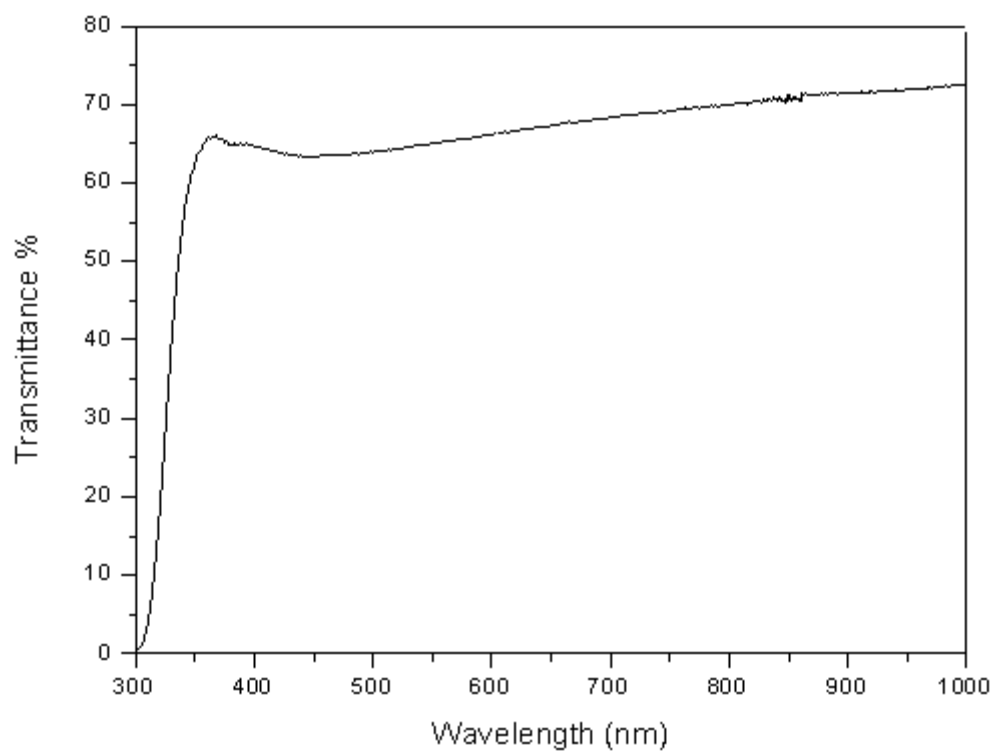
Εικόνα 10 Όλα μαζί



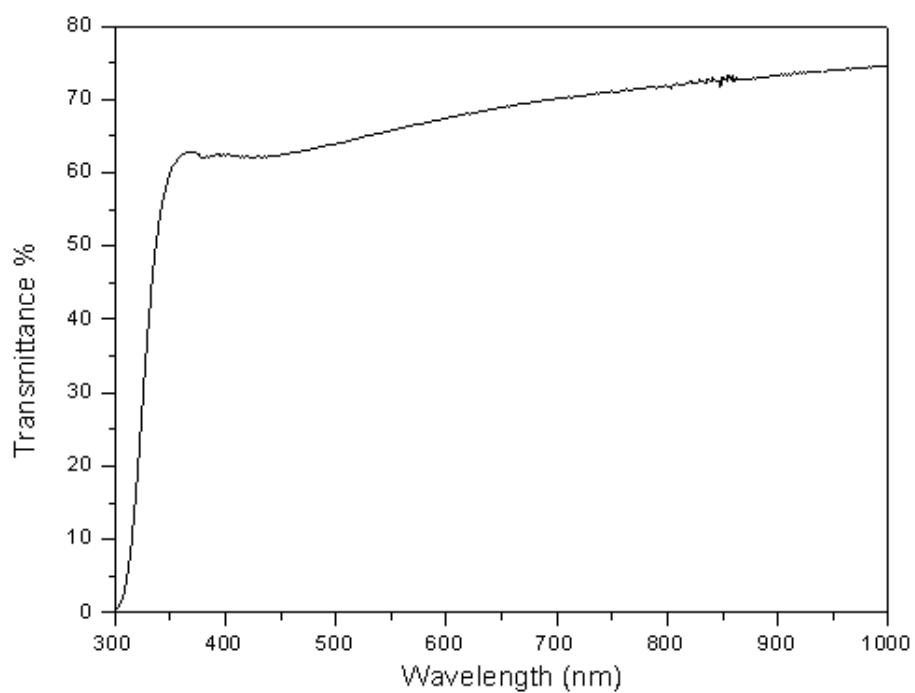
Εικόνα 60: Δείγμα 3α



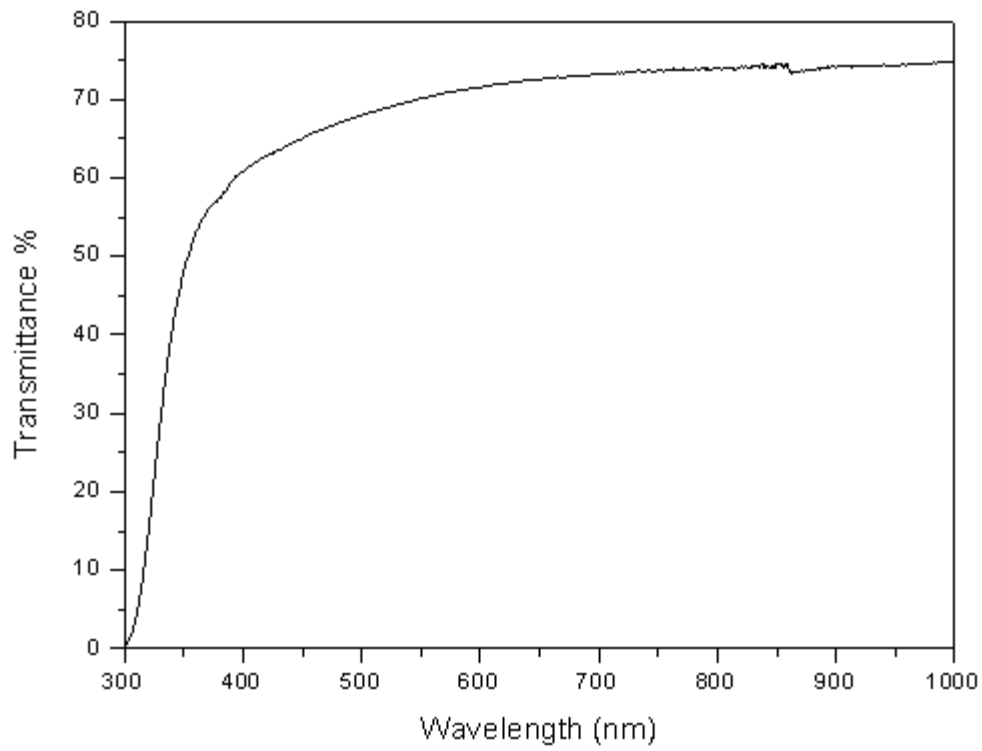
Εικόνα 61: Δείγμα 3β



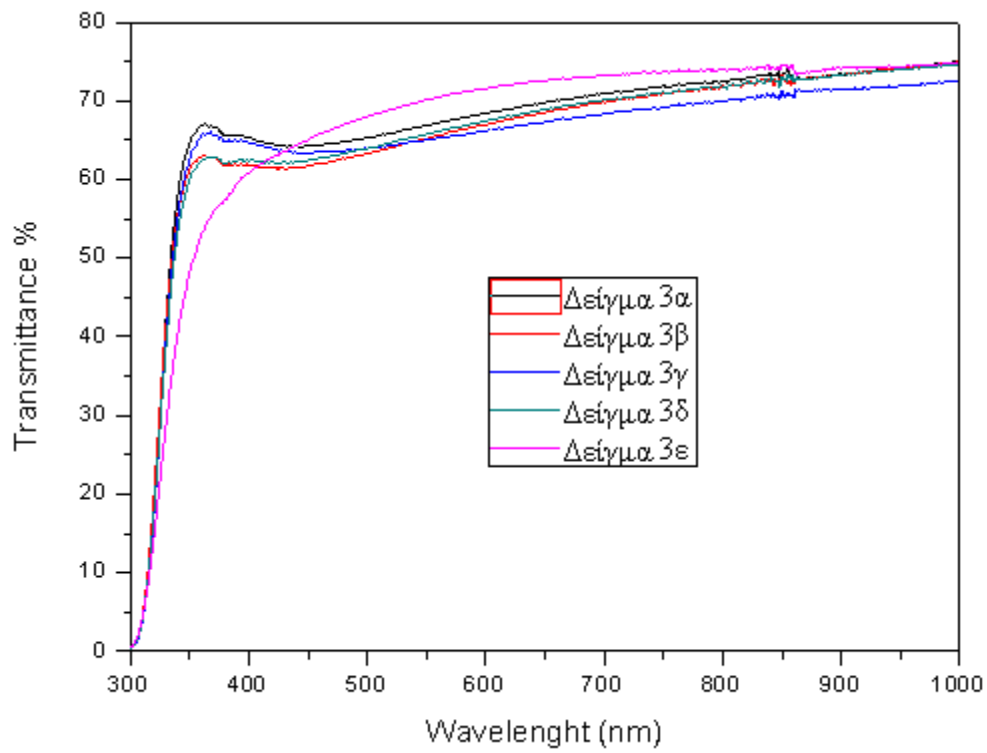
Εικόνα 11 Δείγμα 3γ



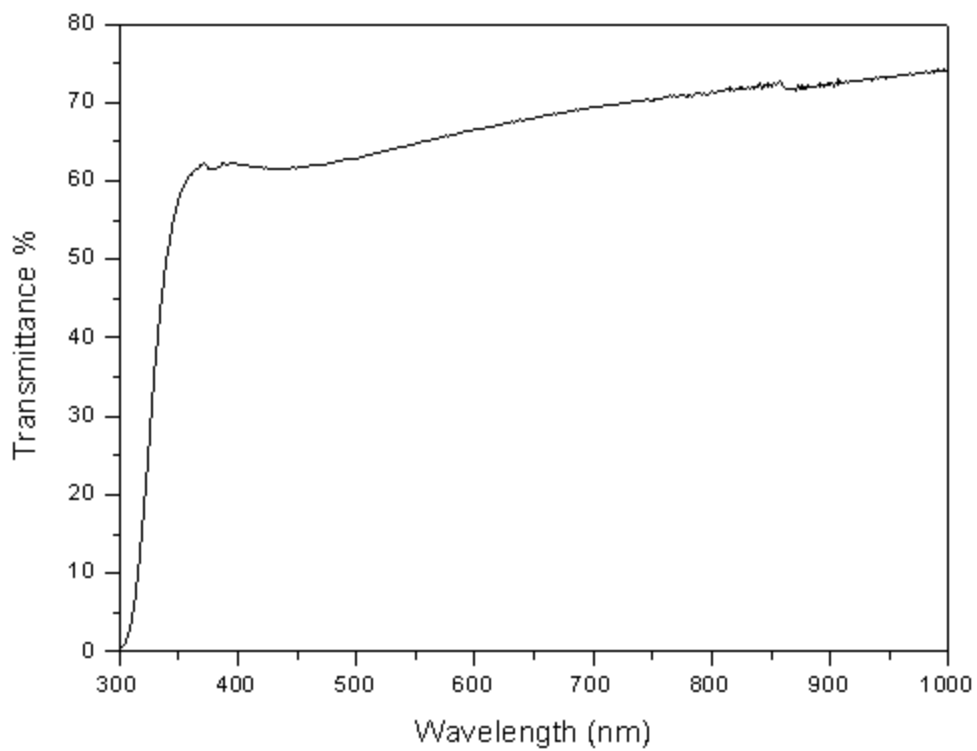
Εικόνα 63: Δείγμα 3δ



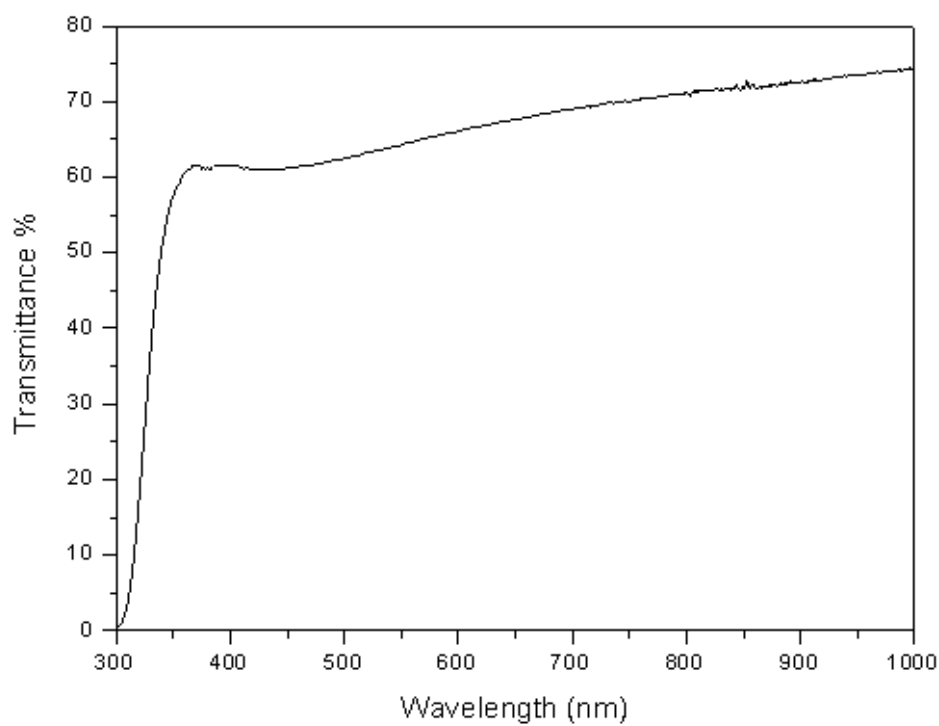
Εικόνα 64: Δείγμα 3ε



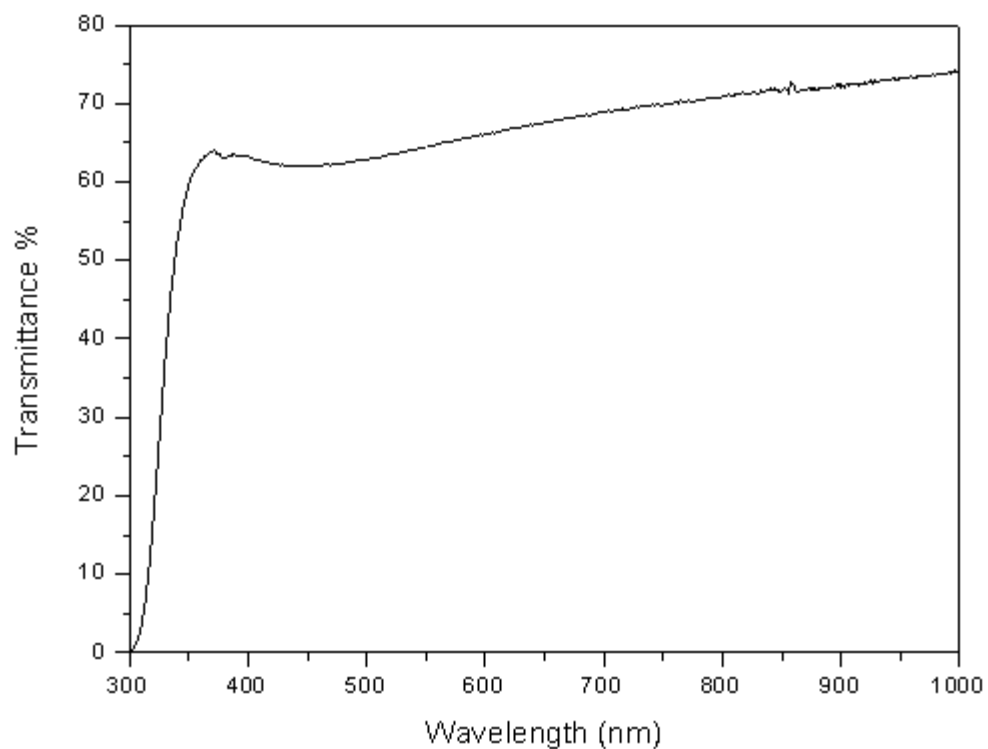
Εικόνα 65: Όλα μαζί



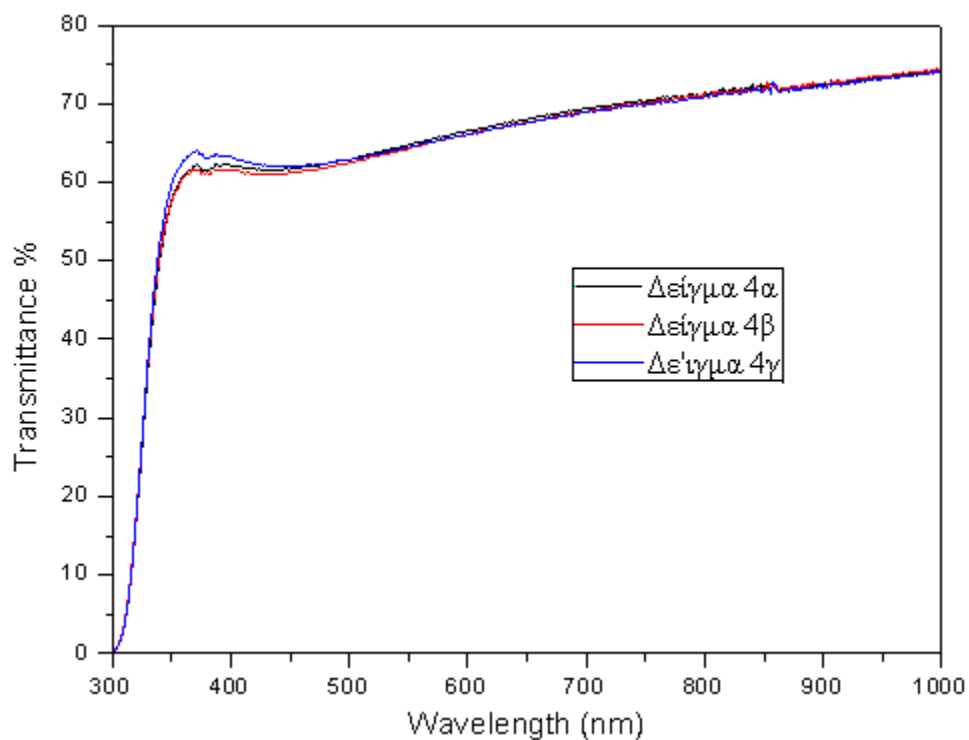
Εικόνα 66: Δείγμα 4α



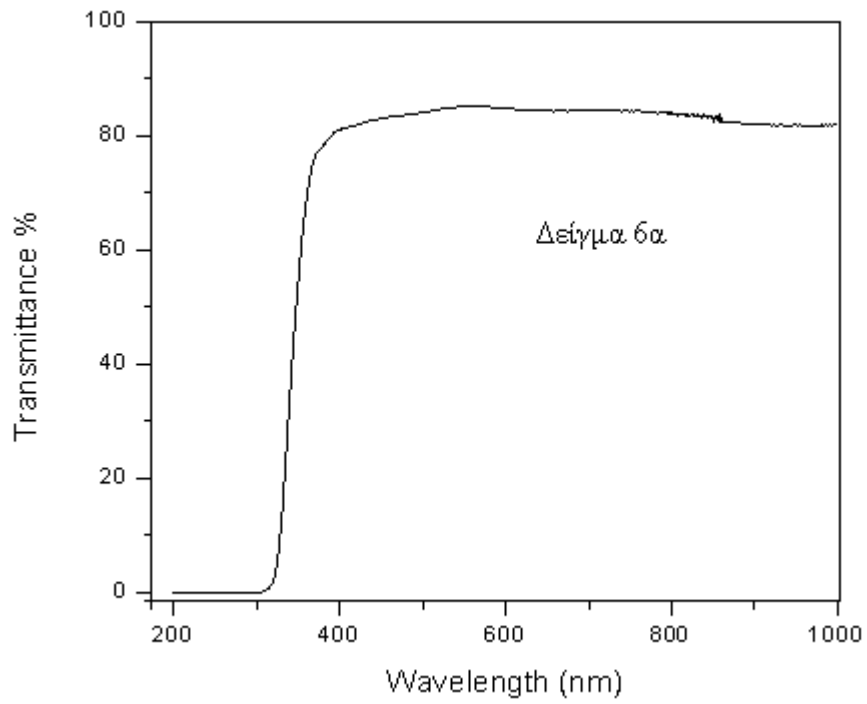
Εικόνα 12 Δείγμα 4β



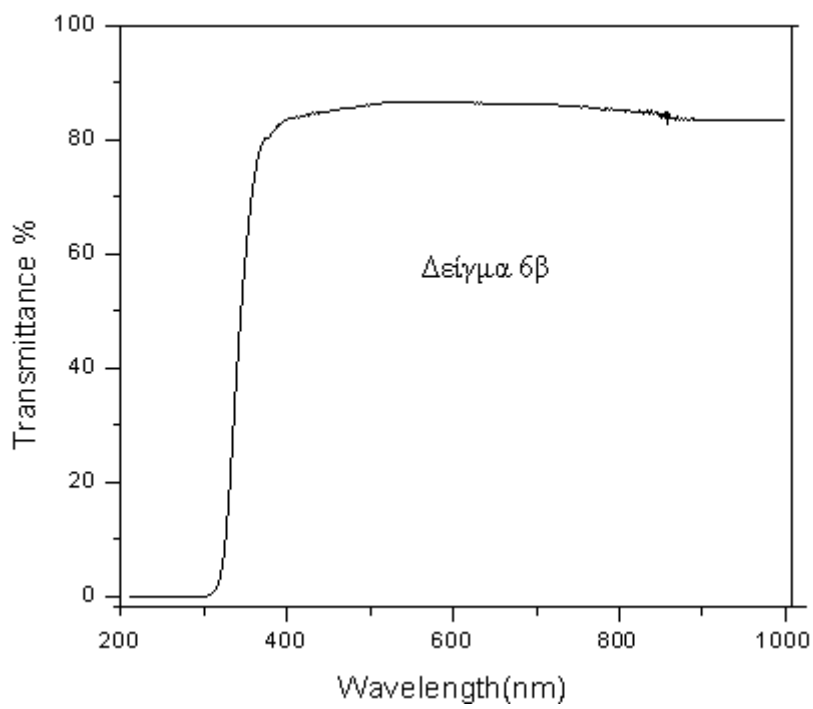
Εικόνα 68: Δείγμα 4γ



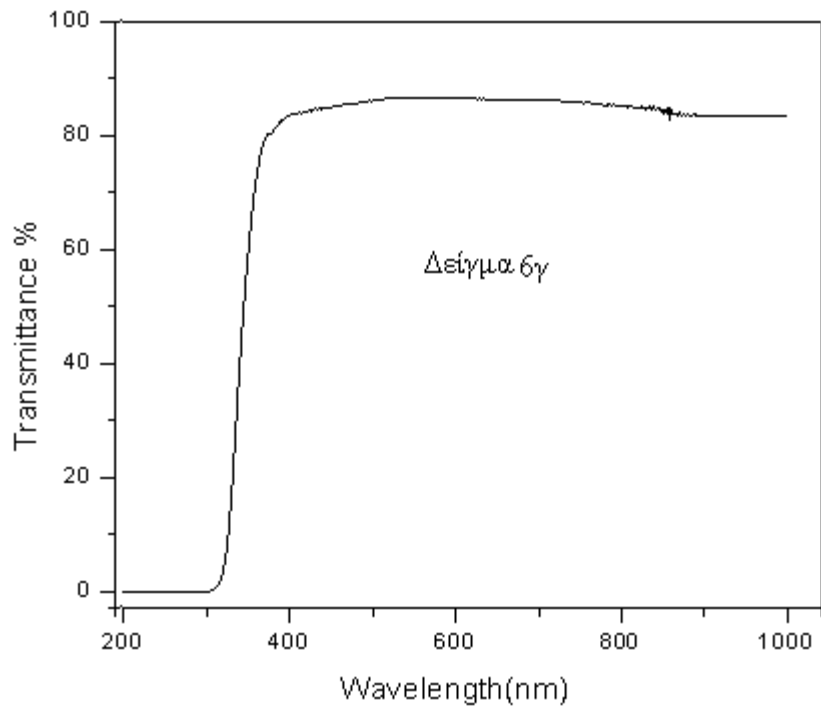
Εικόνα 69: Όλα μαζί



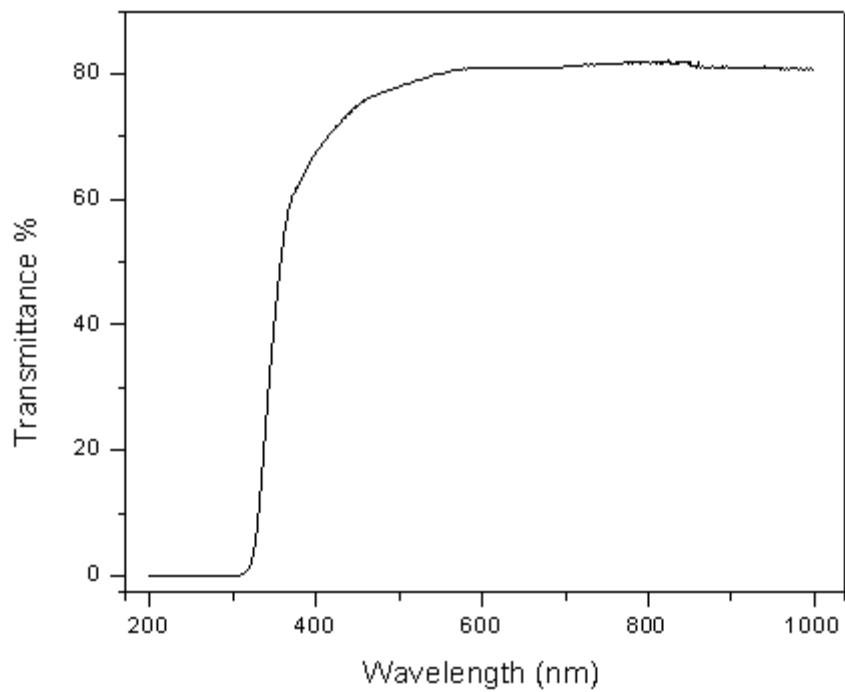
Εικόνα 70: Δείγμα 6α



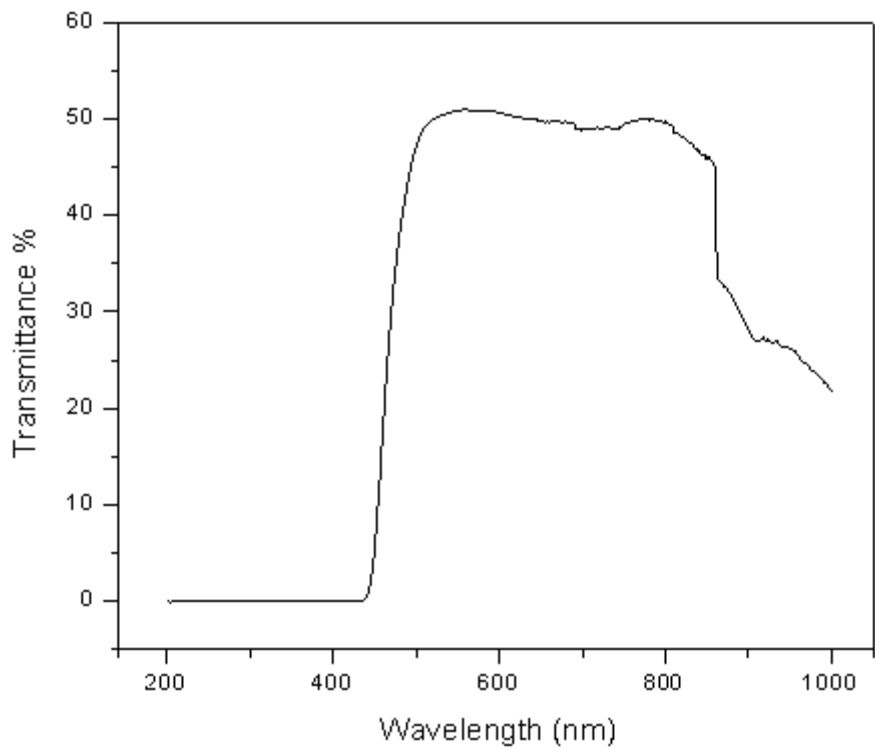
Εικόνα 71: Δείγμα 6β



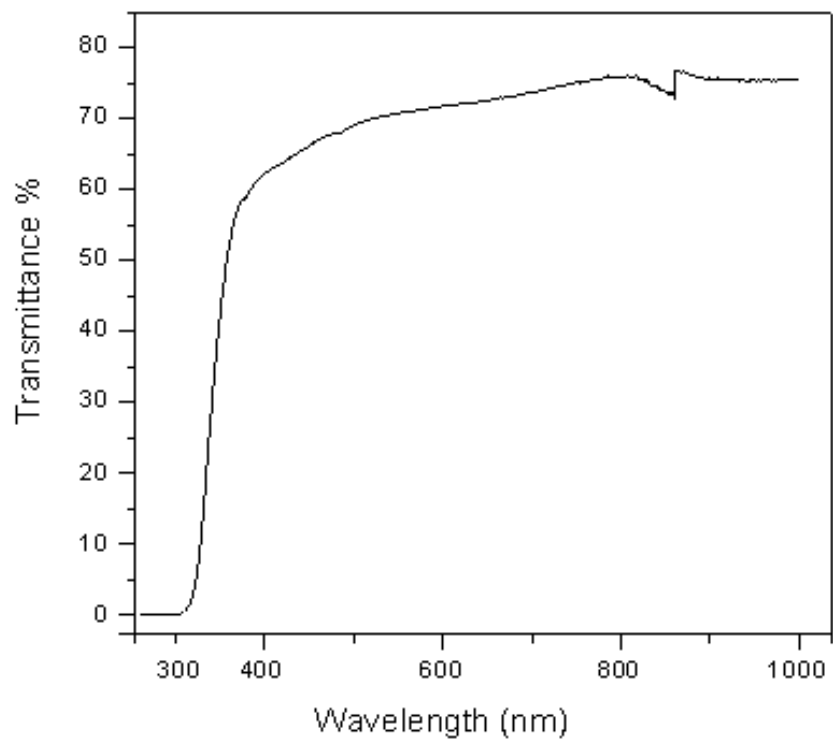
Εικόνα 72: Δείγμα 6γ



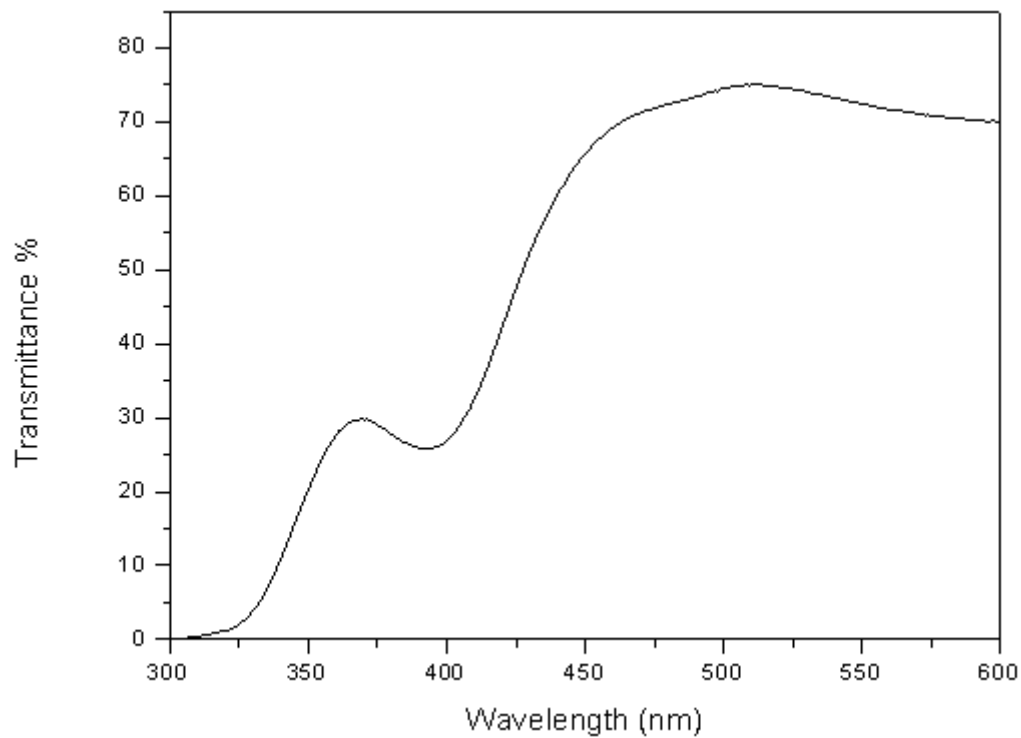
Εικόνα 73: Δείγμα 6α με χαλκόνη 4



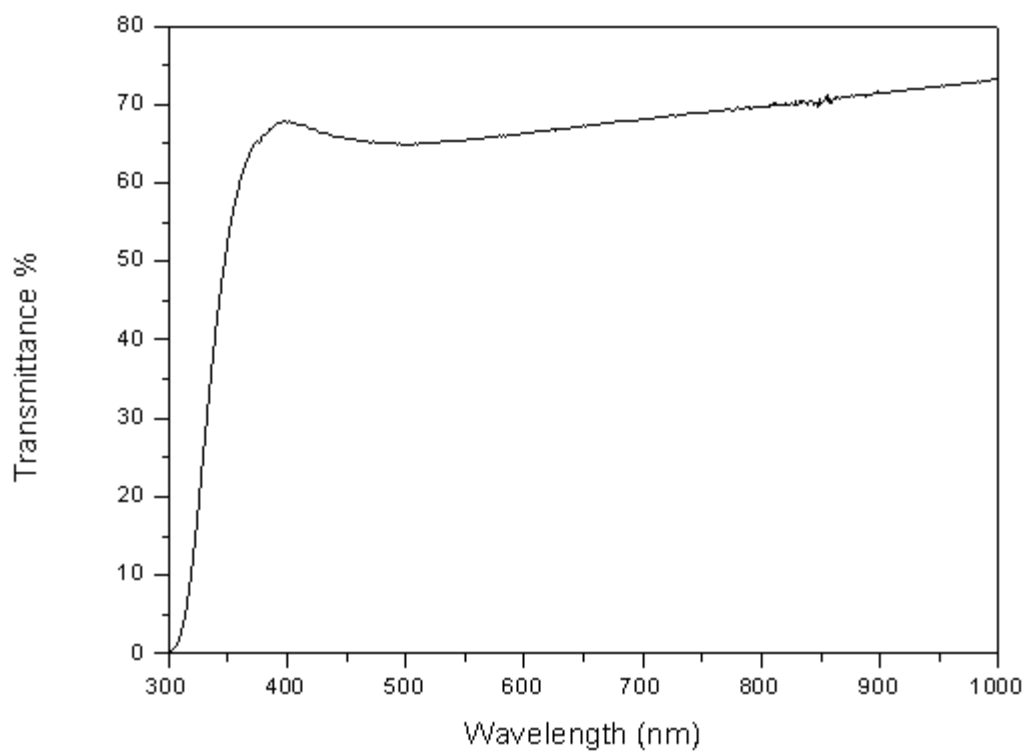
Εικόνα 74: χαλκόνη 4 διαλυμένη σε αιθανόλη



Εικόνα 75: Δείγμα 6β με προσροφημένη χαλκόνη 4

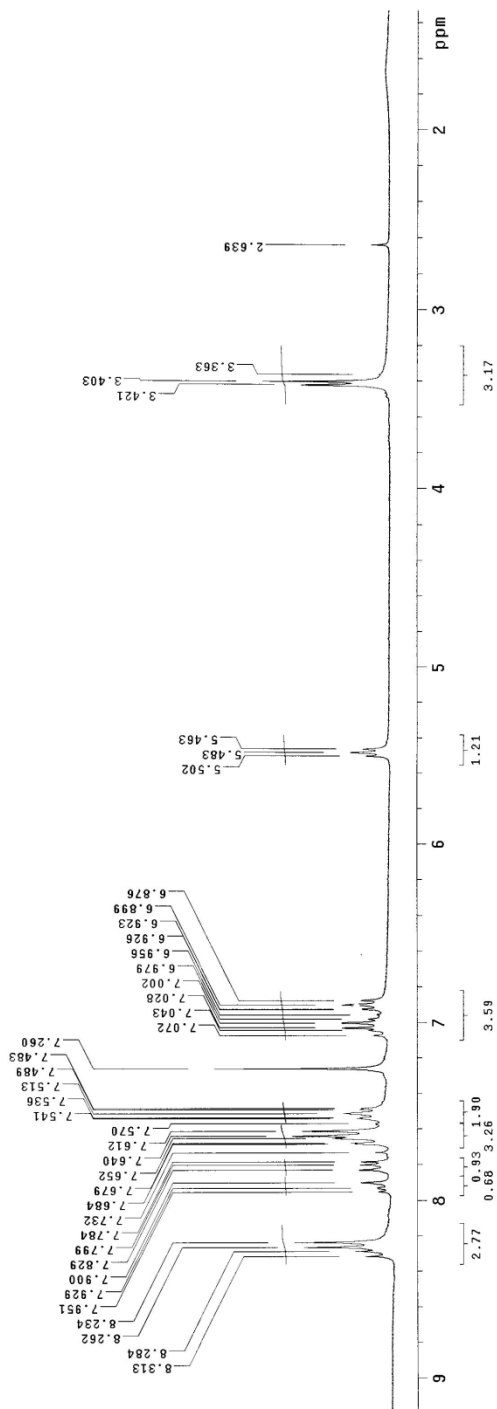


Εικόνα 76: Φάσμα διαλύματος χαλκόνης

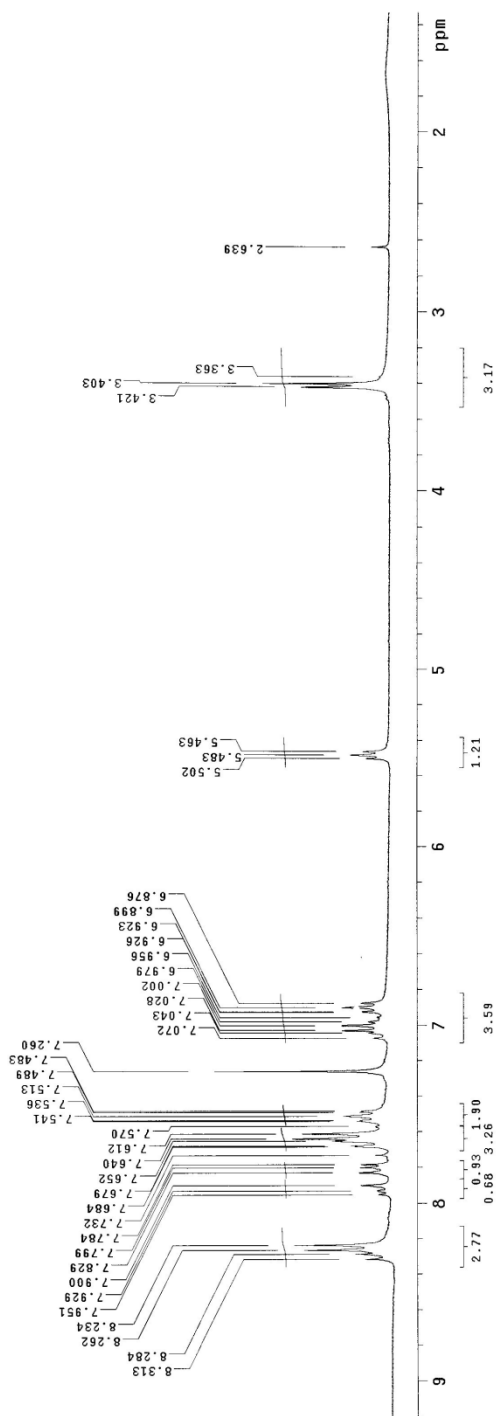


Εικόνα 77: Υμένιο 6α μετά την προσρόφηση χαλκόνης 5

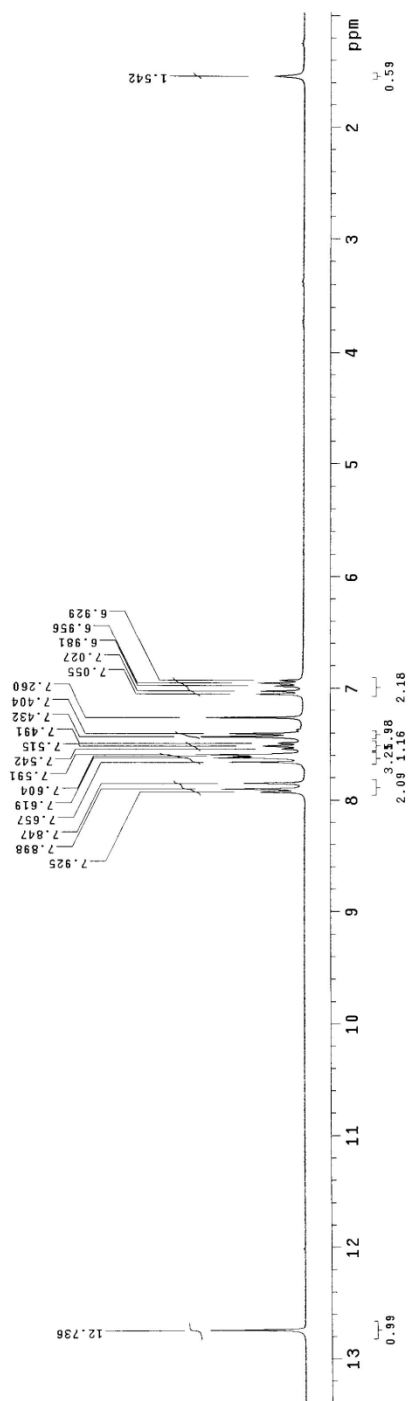
10.1.3.2 ^1H NMR Χαλκονών



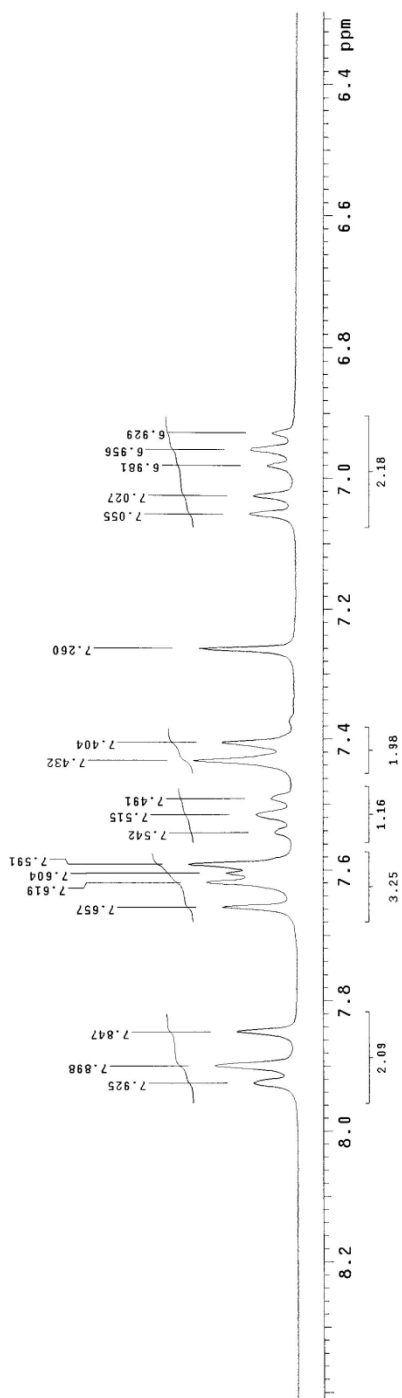
Εικόνα 78: ^1H NMR Χαλκόνη 4



Εικόνα 79: ^1H NMR Χαλκόνη 4



Εικόνα 80: ^1H NMR Χαλκόνη 5



Εικόνα 81: ^1H NMR Χαλκόνη 5

Κεφάλαιο 11

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν επιτυχώς λεπτά υμένια (Thin Films) TiO_2 , με τις μεθόδους επικάλυψης α) με εμβάπτιση (dip coating deposition) και β) με περιστροφή (spin coating deposition). Τα τελικά υλικά, τα οποία σχηματιστήκαν μετά από μία συγκεκριμένη μεθοδολογία μελετήθηκαν ως προς τις οπτικοηλεκτρικές και μορφολογικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, τα λεπτά υμένια με μεσοπόρους χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες για την απορρόφηση δύο τύπων χαλκονών, η σύνθεση των οποίων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ. Τα υλικά μελετήθηκαν, με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού όπως φασματοσκοπία UV-Vis, μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM, όργανο μέτρησης ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όργανο μέτρησης πάχους υμενίων, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR.

Τα αποτελέσματα από τις παραπάνω τεχνικές χαρακτηρισμού, επιβεβαιώνουν ότι έχει επιτευχθεί επιτυχώς η σύνθεση των λεπτών υμενίων του οξειδίου του τιτανίου TiO_2 , η σύνθεση των οξειδίων του τιτανίου με μεσοπόρους και η σύνθεση των χαλκονών. Αντιθέτως, διαπιστώθηκε από τα πειράματα ότι η απορρόφηση των χαλκονών στα υμένια με τους μεσοπόρους δεν ήταν επιτυχής. Όσον αφορά στην επιτυχημένη κατασκευή των υμενίων αυτή οφείλεται στην ακρίβεια που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στη βιβλιογραφία. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι για τη σύνθεση λείων και ομοιόμορφων φιλμ πρέπει κατά τη σύνθεσή τους, αυτά να βρίσκονται μακριά από ρεύματα αέρα και σε απόλυτα σταθερό δάπεδο. Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής φάσης έγιναν προσπάθειες προσρόφησης των χαλκονών 4 και 5 στα φίλμ με μεσοπόρους, με ανεπιτυχή όμως τρόπο.

Βιβλιογραφία:

- [1] Γ.Ε. Πετρούτσος, Κατάλυση με οξειδία μετάλλων, Δ' Έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα 1993
- [2] Π. Βαρώτσος, Κ. Αλεξόπουλος, Φυσική της Στερεάς Κατάστασης, Εκδόσεις Σαββάλα
- [3] C. Kittel, Εισαγωγή στη φυσική της στερεάς κατάστασης, 5η έκδοση, Εκδόσεις Γ. Πνευματικού, Αθήνα
- [4] Γ.Μ. Τσαγκάρης, Δομή και ιδιότητες της στερεάς κατάστασης, ΕΜΠ, Αθήνα 2001
- [5] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2003
- [6] Ιωάννα Φασάκη, Διδακτορική διατριβή, Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμένα NiO και TiO₂ και μελέτη λεπτών υμενίων ZnO για την οπτικοηλεκτρονική, ΕΜΠ, Αθήνα 2009
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- [8] O. Khaselev, J.A. Turner, Science 280 (1998) 425—427.
- [9] M. Ashokkumar, Int. J. Hydrogen Energy 23 (1998) 427—438.
- [10] Z.G. Zou, J.H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Nature 414 (2001) 625—627.
- [11] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Science 297 (2002) 2243—2245.
- [12] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sust. Energ. Rev. 11 (2007) 401—425.
- [13] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341—357.
- [14] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69—96.
- [15] A. Mills, S. LeHunte, J. Photochem, Photobiol. A — Chem. 108 (1997) 1—35.
- [16] J.M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115—129.
- [17] D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, Electrochim. Acta 45 (2000) 2363—2376.
- [18] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Catal. Today 58 (2000) 167—197.
- [19] O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, Catal. Today 58 (2000) 199—230.
- [20] T. Minabe, D.A. Tryk, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, Fujishima, J. Photochem, Photobiol. A — Chem. 137 (2000) 53—62.
- [21] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269—271.

- [22] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515—582.
- [23] B. Oregan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991) 737—740.
- [24] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E.Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem.Soc.* 115 (1993) 6382—6390.
- [25] C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenz-mann, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997)3157—3171.
- [26] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel, *Nature* 395 (1998) 583—585.
- [27] M. Gratzel, *Nature* 414 (2001) 338—344.
- [28] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33—177.
- [29] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891—2959.
- [30] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269—277.
- [31] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol.C—Photochem. Rev.* 4(2003) 145—153.
- [32] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455—459.
- [33] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 6 (2006) 215—218.
- [34] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90 (2006) 2011—2075.
- [35] M.K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16835—16847.
- [36] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1613—1624.
- [37] V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, US Patent No. 3556725 (1971).
- [38] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 1535—1537.
- [39] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710—712.
- [40] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834—10843.
- [41] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373—2419.

- [42] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. — Int. Ed.* 38 (1999) 56—77.
- [43] J.M. Thomas, *Angew. Chem. — Int. Ed.* 38 (1999) 3589—3628.
- [44] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813—821.
- [45] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. — Int. Ed.* 41 (2001) 214—229.
- [46] A.P. Wight, M.E. Davis, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3589—3613.
- [47] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3615—3640.
- [48] G.J.D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093—4138.
- [49] Y. Wan, H.F. Yang, D.Y. Zhao, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 423—432.
- [50] Y. Wan, D.Y. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821—2860.
- [51] Q.S. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147—1160.
- [52] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shim, R. Ryoo, *Nature* 408 (2000) 449—453.
- [53] C.Z. Yu, J. Fan, B.Z. Tian, G.D. Stucky, D.Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13368—13375.
- [54] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* (2003) 2136—2137.
- [55] J. Fan, C.Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B.Z. Tian, L.M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. — Int. Ed.* 42 (2003) 3146—3150.
- [56] A.E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, S.N. Che, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3597—3605.
- [57] M. Templin, A. Franck, A. DuChesne, H. Leist, Y.M. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, U. Wiesner, *Science* 278 (1997) 1795—1798.
- [58] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548—552.
- [59] M. Widenmeyer, R. Anwender, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1827—1831.
- [60] T.W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601—7610.
- [61] Q.S. Huo, D.Y. Zhao, J.L. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schuth, *Adv. Mater.* 9 (1997), 974-&.
- [62] I.A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P.M. Eisenberger, S.M. Gruner, *Science* 273 (1996) 892—898.
- [63] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *Nature* 381 (1996) 589—592.

- [64] S. Schacht, Q. Huo, I.G. VoigtMartin, G.D. Stucky, F. Schuth, *Science* 273 (1996) 768—771.
- [65] S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* 429 (2004) 281—284.
- [66] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743—7746.
- [67] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677—681.
- [68] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 412 (2001) 169—172.
- [69] Y. Meng, D. Gu, F.Q. Zhang, Y.F. Shi, H.F. Yang, Z. Li, C.Z. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. — Int. Ed.* 44 (2005) 7053—7059.
- [70] F.Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C.Z. Yu, B. Tu, D.Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13508—13509.
- [71] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliott, J.R. Owen, J.H. Wang, *Science* 278 (1997) 838—840.
- [72] G.S. Armatas, M.G. Kanatzidis, *Nature* 441 (2006) 1122—1125.
- [73] D. Sun, A.E. Riley, A.J. Cadby, E.K. Richman, S.D. Korlann, S.H. Tolbert, *Nature* 441 (2006) 1126—1130.
- [74] Q.S. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P.Y. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature* 368(1994) 317—321.
- [75] T. Sun, J.Y. Ying, *Nature* 389 (1997) 704—706.
- [76] Z.R. Tian, W. Tong, J.Y. Wang, N.G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, *Science* 276 (1997) 926—930.
- [77] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152—155.
- [78] X.D. Zou, T. Conradsson, M. Klingstedt, M.S. Dadachov, M. O’Keeffe, *Nature* 437 (2005) 716—719.
- [79] D. Grosso, C. Boissiere, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P.A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez, *Nat. Mater.* 3 (2004) 787—792.
- [80] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J.Y. Chane-Ching, *Nat. Mater.* 3 (2004) 394—397.
- [81] C. Klingshirn, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 8 (2007) 782.
- [82] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, and J.B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 40 (1979) 1129.

- [83] A. Bally, PhD Thesis, Electronic properties of nanocrystalline titanium dioxide thin films, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1999.
- [84] www.wikipedia.org (TiO₂)
- [85] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M.C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 187.
- [86] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, G.A. Grimes, *Advanced Materials* 15 (2003) 624.
- [87] Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- [88] Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". *Chemical Reviews* 90: 33.
- [89] Klein, L. (1994). *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. Springer Verlag.
- [90] Klein, L.C. and Garvey, G.J., "Kinetics of the Sol-Gel Transition" *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 38, p.45 (1980)
- [91] Brinker, C.J., et al., "Sol-Gel Transition in Simple Silicates", *J. Non-Crystalline Solids*, Vol.48, p.47 (1982)
- [92] Einstein, A., *Ann. Phys.*, Vol. 19, p. 289 (1906), Vol. 34 p.591 (1911)
- [93] Allman III, R.M., *Structural Variations in Colloidal Crystals*, M.S. Thesis, UCLA (1983)
- [94] Allman III, R.M. and Onoda, G.Y., Jr. (Unpublished work, IBM T.J. Watson Research Center, 1984)
- [95 α] Sakka, S. et al., "The Sol-Gel Transition: Formation of Glass Fibers & Thin Films", *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 48, p.31 (1982)
- [95 β] Brinker, 1990
- [96] K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma, *Thin Solid Films* 351 (1999) 220
- [97] S.S. Kistler, *Nature* 127 (1931) 741.
- [98] S.S. Prakash, C.J. Brinker, A.J. Hurd, *J. Non-Cryst. Solids* 188 (1992) 264.
- [99] R. Takahashi, K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 189 (1995) 66.
- [100] S. Kure, E. Ihara, Y. Chujo, T. Saegusa, T. Yazawa, K. Eguchi, *Polym. Prepr. Jpn* 39 (1990) 1681.
- [101] Y. Liu, A. Wang, R. Claus, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1385.
- [102] F. Reiss-Husson, V. Luzzati, *J. Phys. Chem* 68 (1964) 3505.

- [103] V.Luzzati, H. Moustacchi, A.E. Skoulios, F. Husson, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 219.
- [104] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *Appl. Surf. Sci.* 121& 122 (1997) 417.
- [105α] Google search: Sem spectroscopy
- [105β] Wright, J.D. and Sommerdijk, N.A.J.M., *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*
- [106] Aegerter, M.A. and Mennig, M., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*
- [107] Phalippou, J., *Sol-Gel: A Low temperature Process for the Materials of the New Millennium*, solgel.com (2000)
- [108] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, 1990)
- [109] German Patent 736411 (Granted 6 May 1943) Anti-Reflective Coating (W. Geffcken and E. Berger, Jenaer Glasswerk Schott)
- [110] Klein, L.C., *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Springer Verlag (1994)
- [111] Patel, P.J., et al., (2000) "Transparent ceramics for armor and EM window applications", *Proc. SPIE*, Vol. 4102, p. 1, *Inorganic Optical Materials II*, Marker, A.J. and Arthurs, E.G., Eds.
- [112] Gupta R, Chaudhury NK (2007). "Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: problems and future prospects". *Biosens Bioelectron* 22 (11): 2387–99.
- [113] Yoldas, B. E. (1979). "Monolithic glass formation by chemical polymerization". *Journal of Materials Science* 14 (8): 1843.
- [114] Prochazka, S.; Klug, F. J. (1983). "Infrared-Transparent Mullite Ceramic". *Journal of the American Ceramic Society* 66 (12): 874.
- [115] T.Wagner, Max-Planck Institute, "Thin Films Science"
- [116] (results from search google: thin films)
- [117] P.R. Willmott, *Progress in Surface Science* 76 (2004) 163
- [118] K.A. Χαριτίδης, *Νανοδομές και Νανουλικά: Σύνθεση Ιδιότητες και Εφαρμογές*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.
- [119α] Scriven, L.E. (1988). "Physics and applications of dip coating and spin coating". *Better ceramics through chemistry III*. pp. 717–729.
- [119β] google search: Dip coating, Continuous dip coating
- [120] Rahaman, M.N. (2007). *Ceramic Processing*. Boca Raton: CRC Press. pp. 242–244
- [121] S. Middleman and A.K. Hochberg *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device*

Fabrication, McGraw-Hill, p. 313 (1993)

[122] Dirk W. Schubert, Thomas Dunkel; Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution; *Materials Research Innovations* Vol. 7, p. 314 (2003)

[123] <http://www.laurell.com/spin-coater/?model=WS-400-6NPP>

[124] Giannasi D. E., 'The Flavonoid Systematics of the Genus *Dahlia*'. (1975), New York Botanical Garden Pr Dept,

[125] Crawford D.J. and Stuessy T.F., 'The Taxonomic Significance of Anthoclores in the Subtribe Coreopsidinae (Compositae, Heliantheae)'. *Am. J. Botany*, (1981), 68, 107

[126] Srivastava Y.K., 'Ecofriendly Microwave Assisted Synthesis Of Some Chalcones'. *Rasayan J. Chem.* (2008) 1:4, 884-886

[127] <http://phdtheses.ekt.gr/eadd/handle/10442/18512>

[128] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 300

[129] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, *Physical Review Letters* 56, 930, (1986).

[130] Wikipedia search: Nuclear magnetic resonance spectroscopy

[131] Reimer L (1985) *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo

[132] Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L and Michael J (2003). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer.}

[133] see Wright D. A.; Williams, D. A. "The Crystal and Molecular Structure of Titanium Tetramethoxide" *Acta Crystallographica* 1968, Volume B24, pages 1107-1114

[134] Bradley, D. C.; Mehrotra, R.; Rothwell, I.; Singh, A. "Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals" Academic Press, San Diego, 2001

[135] Wikipedia search: Polyethylene glycol

[136] Chaudhari, Mihir Kanti et al, "Process for making metal acetylacetonates", issued 2004-07-01

[137] Takacs, J. A., L.; Madhavan, G.V.; Creswell, M.; Seely, F.; Devroy, W. (1986). "Iron-Catalyzed Aminohydroxylation of Olefins". *Organometallics* 5 (11): 2395–2398.

[138] Karl-Heinz Schulte-Schrepping, Magnus Piscator "Cadmium and Cadmium Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007 Wiley-VCH, Weinheim