



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
*ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*  
*ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ*  
*ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ*

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ  
Νί ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΠΙΒΟΛΗΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΚΑΙ  
ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ**

*Διπλωματική Εργασία*

*Κωνσταντίνα Μίχα*



Επιβλέπουσα καθηγήτρια  
**Δρ. Ευαγγελία Α. Παυλάτου**  
Αναπληρώτρια. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2013

*Σ' εκείνον που δε σταμάτησε στιγμή να με πιστεύει, να μου κρατά  
το χέρι και να πάντα δίπλα μου πριν προλάβω να του πω ότι τον χρειάζομαι. Σ' εκείνον που με  
στηρίζει και θα με στηρίζει πάντα.*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις και οι ραγδαίες εξελίξεις στον τομέα της τεχνολογίας και σε κλάδους όπως η υγεία, είναι εκείνα που τα τελευταία χρόνια έφεραν τη νανοτεχνολογία πολύ ψηλά στην ιεραρχία της έρευνας και αναμένεται να την οδηγήσουν στην κορυφή τα επόμενα χρόνια. Η ανάγκη για μέγιστη δυνατή ελάττωση όγκου αλλά με μεγαλύτερες δυνατότητες, η επιθυμία αλλά και η ανάγκη διείσδυσης στο μικρόκοσμο οδήγησε σε μελέτες για την εφικτή κατασκευή υλικών σε διαστάσεις νανοκλίμακας που όχι μόνο να μη μειονεκτούν σε σχέση με τα αντίστοιχα ογκώδη υλικά, αλλά και αντικαθιστούν τα προηγούμενα σε εφαρμογές που αυτά υστερούσαν. Έτσι, επηρεάζοντας τις συνθήκες και τις παραμέτρους παρασκευής τους μπορούμε να οδηγηθούμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Ανάμεσα στα πιο σημαντικά υλικά για την παρασκευή νανοσυρμάτων ιδιαίτερη θέση κατέχει το Ni χάρη στις ιδιότητές του. Η πιο εύχρηστη, οικονομική αλλά και εύκολα ελέγξιμη τεχνική παρασκευής αυτών είναι η ηλεκτροαπόθεση που συνήθως εφαρμόζεται σε μεμβράνες πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας (AAM).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοςύρματα Ni χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλουμίνας με μέση διάμετρο πόρων 100 και 200 nm με εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτραπόθεσης Ni από τυπικό λουτρό Watts απουσία προσθέτων. Για να μελετηθεί η επίδραση των ηλεκτρικών παραμέτρων της παρασκευής στην ανάπτυξη και δομή των νανοσυρμάτων, πραγματοποιήθηκε ηλεκτραπόθεση σε συνθήκες συνεχούς (DC) και παλμικού ρεύματος (PC). Τα αποτελέσματα μελετήθηκαν με περίθλαση ακτινών X (XRD) και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη αυτή μπορούν να συνοψισθούν ως εξής: Η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος οδηγεί σε παρασκευή νανοσυρμάτων με υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, αλλά με μη ομοιόμορφα μήκη, ενώ η απόθεση σε συγκεκριμένες παραμέτρους παλμικού ρεύματος (Ton, Toff) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νανοςυρμάτων με ομοιόμορφα μήκη αλλά με χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των παραγόμενων νανοσυρμάτων νικελίου εξαρτώνται από τη διάμετρο των πόρων της AAM, καθώς και από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος (συνεχές, παλμικό). Σημαντική ήταν επίσης και η παρατήρηση φαινομένων που μπορούν να παρουσιαστούν από αστοχίες, από απομάκρυνση από τις ιδανικές συνθήκες και από λεπτομέρειες που δε μπορούνε

εύκολα να παρατηρηθούν και έχουνε ως αποτέλεσμα μειωμένα αποτελέσματα ή πλήρη αποτυχία. Στην παρούσα έρευνα, παρασκευάστηκαν νανοσύρματα Ni, χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλουμίνας με εφαρμογή ηλεκτραπόθεσης Ni από τυπικό λουτρό Watts. Για να μελετηθεί η επίδραση των ηλεκτρικών παραμέτρων στην ανάπτυξη και δομή των νανοσυρμάτων, πραγματοποιήθηκε ηλεκτραπόθεση σε συνθήκες συνεχούς (DC) και παλμικού ρεύματος (PC). Η κρυσταλλογραφική δομή των νανοσυρμάτων εξετάστηκε με XRD, ενώ η μορφολογία τους ερευνήθηκε με SEM μαζί με EDS. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος οδηγεί σε παρασκευή νανοσυρμάτων με υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, αλλά με μη ομοιόμορφα μήκη, ενώ η απόθεση σε συγκεκριμένες παραμέτρους παλμικού ρεύματος (Ton, Toff) είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης νανοσυρμάτων, τα οποία, όμως, παρουσίαζαν ομοιόμορφα μήκη. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των παραγόμενων νανοσυρμάτων νικελίου εξαρτώνται από τη διάμετρο των πόρων της AAM, καθώς και από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος (συνεχές, παλμικό).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	i
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iii
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ &amp; ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ .....</b>	<b>1</b>
1.1. ΟΡΙΣΜΟΙ .....	2
1.2. ΝΑΝΟΎΝΙΚΑ.....	3
1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.....	4
1.3.1.Εφαρμογές νανοτεχνολογίας σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους.....	8
1.3.2.Εφαρμογές νανοτεχνολογίας στην καθημερινότητα.....	10
1.3.3.Μελλοντικές προκλήσεις στην ιατρική.....	12
1.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ.....	13
1.4.1. Κατηγορίες νανοϋλικών και τεχνικές παρασκευής .....	13
1.4.2. Ιδιότητες νανοϋλικών.....	16
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΑ &amp; ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗΣ..</b>	<b>18</b>
2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ.....	18
2.2. ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΑ .....	18
2.2.1.Ιδιότητες και εφαρμογές νανοσυρμάτων.....	19
2.2.2.Ιδιότητες νανοσυρμάτων- Εφαρμογές.....	20
2.2.3.Εφαρμογές νανοσυρμάτων νικελίου.....	22
2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ.....	27
2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ Ni ME ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ .....	31
2.4.1.Η χημεία της ηλεκτροαπόθεσης.....	32
2.5. Η ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ.....	32
2.5.1.Επίδραση συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης.....	33
2.6.ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ Ni SE ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΝΑΣ (AAM).....	40
2.6.1.Η παράπλευρη δράση παραγωγής υδρογόνου.....	42
2.6.2. Μοντέλο ανάπτυξης νικελίου στους νανοπόρους.....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>	<b>47</b>
3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	47
3.2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ Ni ME ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ..	52
3.2.1. Προκατεργασία των εμπορικών μεμβρανών AAM.....	53
3.2.2. Ηλεκτροαπόθεση Ni στις μεμβράνες AAM.....	55
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>52</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....</b>	



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

## *Νανοτεχνολογία και νανοϋλικά*

*Νανοτεχνολογία και νανοϋλικά είναι έννοιες απαραίτητες για την κατανόηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Αφού ορίζονται και αναλύονται επαρκώς για την πλήρη κατανόησή τους, ακολουθεί μια περιγραφή εφαρμογών, ιδιοτήτων και μεθόδων παρασκευής τους για περεταίρω εξοικείωση με τις έννοιες αυτές.*

### 1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ

Ως **νανοϋλικά** ορίζονται δομές και υλικά, στα οποία τουλάχιστον η μία τους διάσταση είναι σε νανοκλίμακα (1/10nm έως μερικές εκατοντάδες nm) (Εικόνα 1.1). [1,2].



Εικόνα 1.1 .Σύγκριση παραδειγμάτων για την κατανόηση της νανοκλίμακας.

## ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗ ≠ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Η **νανοεπιστήμη** ανακαλύπτει νέες συμπεριφορές και ιδιότητες των υλικών σε διαστάσεις νανοκλίμακας που κυμαίνεται κατά προσέγγιση από 1 έως 100 νανόμετρα (nm) [1,2].

Η **νανοτεχνολογία** περιλαμβάνει τις μεθόδους εφαρμογής των ανακαλύψεων αυτών στην πράξη. Η νανοτεχνολογία χειρίζεται και ελέγχει τα νανοϋλικά με κριτήριο τη βέλτιστη εφαρμογή. Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητές της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman έκανε την πρώτη επιστημονική αναφορά στην νανοτεχνολογία με τίτλο "*There's Plenty of Room at the Bottom*" μιλώντας για τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο [1-2].

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξή της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας, γνωστές ως φουλερένια καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα από αυτά.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωριστεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες, ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στο κοινωνικό βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας [3].

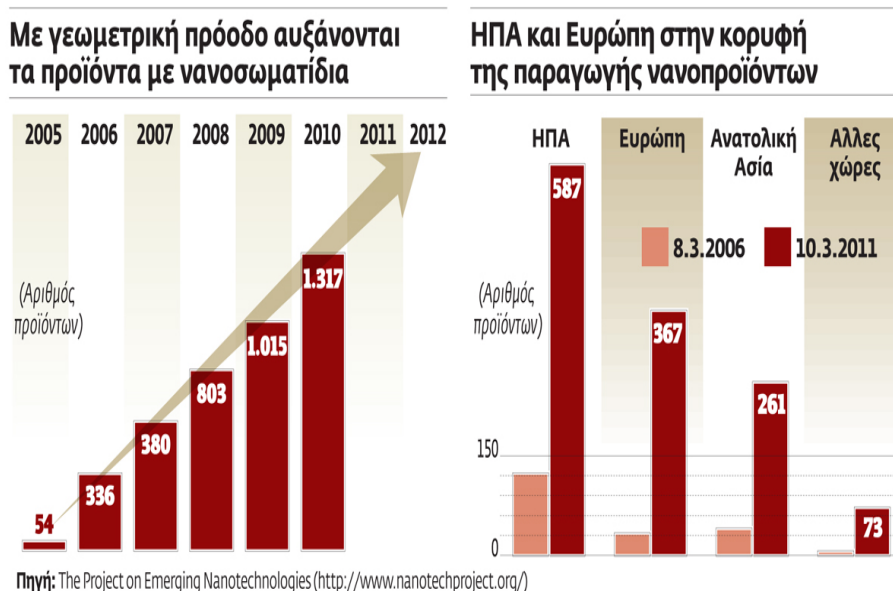
Δε θα πρέπει ωστόσο να φανταστεί κάποιος πως η νανοτεχνολογία πρόκειται για επιστημονική επανάσταση. Τα περισσότερα θέματα όπου αυτή περικλείει προκύπτουν σαν λογική συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα. Εξάλλου, η κατάλυση, ένα φαινόμενο που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από νανομετρικές διαστάσεις αποτελεί επιστημονικό κλάδο, ο οποίος αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες.



Επιπλέον, ολόκληρα επιστημονικά πεδία όπως η χημεία ή η βιολογία ανέκαθεν δούλευαν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη εισήχθη μόλις πρόσφατα.

## 1.2 ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ

Τα νανοϋλικά είναι υλικά που ενέχουν, πολλές φορές, συγκεκριμένες ιδιότητες, λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων τους. Η παγκόσμια αγορά των νανοϋλικών εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύει 11 εκατομμύρια τόνους και 20 δισεκατομμύρια ευρώ αγοραία αξία. Ο αριθμός των άμεσα απασχολουμένων σήμερα στον τομέα των νανοϋλικών εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 300.000 και 400.000 στην Ευρώπη (Εικόνα 1.2). Στον τομέα εξακολουθούν να κυριαρχούν υλικά που χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες, όπως η αιθάλη (κυρίως στα ελαστικά αυτοκινήτων), η συνθετική άμορφη πυριτία (σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, όπως, μεταξύ άλλων, σε ελαστικά αυτοκινήτων, ως πολυμερές πληρωτικό υλικό αλλά και σε οδοντόκρεμες ή ως αντιπηκτικό τροφίμων σε σκόνη) κ.ά.



Εικόνα 1.2. Η ραγδαία ανάπτυξη των νανοπροϊόντων.

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν πολλές νέες εφαρμογές των νανοϋλικών. Περιλαμβάνουν διάφορα καταναλωτικά προϊόντα, όπως είναι τα φίλτρα υπεριωδών σε αντηλιακές κρέμες και τα αντιοσμητικά υφάσματα. Ωστόσο, υπάρχουν επίσης

πολλές ιατρικές και τεχνικές εφαρμογές, όπως οι θεραπείες όγκων, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου που κινούν ηλεκτρικά αυτοκίνητα ή οι ηλιακοί συλλέκτες. Οι εφαρμογές αυτές έχουν δυνατότητες δημιουργίας μεγάλων τεχνολογικών επιτευγμάτων και, γι' αυτό τον λόγο, τα νανοϋλικά χαρακτηρίστηκαν ως βασική τεχνολογία γενικής εφαρμογής (Εικόνα 1.3). Τα προϊόντα που βασίζονται στη νανοτεχνολογία προβλέπεται να αυξηθούν από συνολικό όγκο αξίας 200 δισεκατομμυρίων ευρώ το 2009 σε 2 τρισεκατομμύρια ευρώ έως το 2015. Τα οφέλη από τα νανοϋλικά είναι διάφορα: από ιατρικές εφαρμογές που σώζουν ζωές και εφαρμογές που παράγουν καινοτομία έως απλές βελτιώσεις καταναλωτικών προϊόντων.



Εικόνα 1.3. Τα πιο συχνά υλικά στην παρασκευή νανωσωματιδίων.

### 1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

#### Οι αρχαίοι νανοτεχνολόγοι...

Τη γνώση και την τεχνολογία να παράγουν χρωστικές ουσίες με νανο-υλικά, με ιδιότητες που παραμένουν ανεξίτηλες στο πέρασμα των αιώνων, κατείχαν οι αρχαίοι πολιτισμοί των Αιγυπτίων και των Μάγιας, οι οποίοι φαίνεται πως είχαν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν ακόμη και συνθετικά υλικά σε εργαστήρια της εποχής τους.

Η διαπίστωση προκύπτει από έρευνες που γίνονται σε εργαστήρια ανά τον κόσμο, στα οποία χρησιμοποιείται μία νέα μέθοδος ανάλυσης έργων τέχνης και

αρχαιολογικών αντικειμένων, μέσω ακτίνων X, που παράγονται σε επιταχυντές ηλεκτρονίων. Έρευνες επιβεβαίωσαν τη δυνατότητα των Αιγυπτίων να παράγουν συνθετικές ουσίες, που χρησιμοποιούσαν στην καθημερινή τους κοσμετολογία, αλλά και τη φαρμακολογία. Παράδειγμα αποτελεί μία συνθετική άσπρη ουσία, την οποία δημιούργησαν οι «αλχημιστές» της εποχής, το 3.000 π.Χ., «αποκρυπτογραφώντας» τα μυστικά της νανοτεχνολογίας. Αυτή πιθανώς χρησιμοποιούνταν στο δέρμα, τα μαλλιά και τα μάτια ως φάρμακο. Κατείχαν, μάλιστα, και την εμπειρική γνώση της μίξης των κατάλληλων υλικών της φύσης. Διεθνής εταιρία που δραστηριοποιείται στην κοσμετολογία έδειξε ενδιαφέρον για make up που φορούσαν στο πρόσωπο και το σώμα οι Αιγύπτειες, αλλά χρησιμοποιούνταν και στις μούμιες.

Το make up βρέθηκε ανέγγιχτο, σε αλαβάστρινα βαζάκια, μέσα σε αιγυπτιακούς τάφους και η παρασκευή του προέρχονταν από τη μίξη φυσικών μετάλλων (σίδηρος και ψευδάργυρος) από την Ερυθρά Θάλασσα, έχοντας την ιδιότητα να παραμένει αναλλοίωτο στο χρόνο. Οι έρευνες επικεντρώνονται στις επιπτώσεις από τη μακροχρόνια χρήση του στο ανθρώπινο σώμα.

Με τη μέθοδο ακτίνων X μελετήθηκε και ο ειδικός χρωματισμός του «μπλε των Μάγιας», που διασώζεται ακόμη και σήμερα λαμπερό και ζωντανό σε κεραμικά του 8ου αιώνα (εικόνα 1.4).



**Εικόνα 1.4.** Πηγή :[www.ethnos.gr](http://www.ethnos.gr)

Το χρώμα χρησιμοποιούνταν σε αγάλματα, σκεύη, ρούχα, σε καλλυντικά και τατουάζ και η μεγάλη του ανθεκτικότητα αποτέλεσε γρίφο για τους επιστήμονες, καθώς η χημική του σύσταση τυποποιήθηκε πρόσφατα. Πηγή ακατέργαστων υλικών για την παρασκευή του ήταν η λάσπη και το φυτό indigo.

### Από την αρχαιότητα στο σήμερα...

Πειραματικά, η μέθοδος των ακτινών Χ από επιταχυντές ηλεκτρονίων άρχισε να εφαρμόζεται το 1995 σε έργα τέχνης και αρχαιολογικά ευρήματα, ωστόσο αναπτύχθηκε μετά το 2000, προσφέροντας ακριβείς πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τα υλικά των υπό μελέτη αντικειμένων.

Στην αγορά κυκλοφορούν ήδη αρκετά προϊόντα βασισμένα στη νανοτεχνολογία: ιατρικά προϊόντα (π.χ. επίδεσμοι, καρδιακές βαλβίδες κ.ά.), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, βαφές που δεν χαράσσονται, αθλητικά είδη, υφάσματα που δεν τσαλακώνουν και δεν λεκιάζουν, αντιηλιακές κρέμες κ.ά. Με την προοπτική επίτευξης βελτιωμένων επιδόσεων με λιγότερες πρώτες ύλες, η νανοτεχνολογία περικλείει μια δυναμική για μείωση των αποβλήτων στη διάρκεια του κύκλου ζωής των προϊόντων.

Ένας από τους χώρους που επωφελήθηκαν στο έπαρκο από την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Συγκεκριμένα, οι ανεμοθώρακες (παρμπρίζ) μπορούν να γίνουν ανθεκτικοί στη χάραξη χάρη σε επικαλύψεις παραγόμενες με τεχνική κολλοειδούς διαλύματος/πηκτώματος (sol-gel), οι οποίες περιέχουν σκληρά σωματίδια νανοκλίμακας. Η διαφάνεια είναι απόλυτη, καθώς τα νανοσωματίδια είναι τόσο μικρά, ώστε δεν σκεδάζουν το φως (Εικόνα 1.5). Η αρχή αυτή εφαρμόζεται ήδη στα ματογυάλια, αλλά δεν έχει ακόμη τελειοποιηθεί. Οι βαφές φανοποιίας θα μπορούσαν να αποκτήσουν δομή φύλλου λωτού, η οποία αποβάλλει την ακαθαρσία.



Εικόνα 1.5. Πηγή : kathimerini.gr

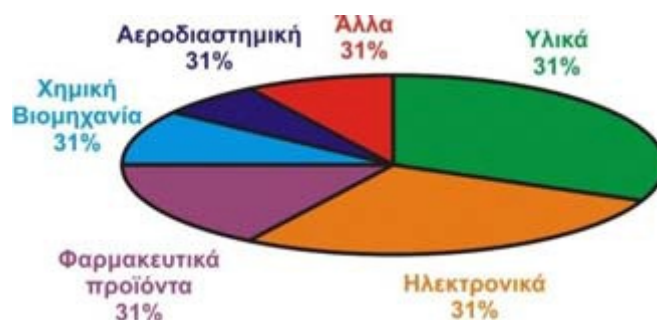
Ανεμοθώρακες με κατασκευαστικά στοιχεία νανοκλίμακας, τα οποία θα αντανακλούν άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο τη φωτεινή και τη θερμική ακτινοβολία με ρύθμιση από την τάση, θα μπορούσαν να συμμετέχουν στον κλιματισμό των αυτοκινήτων. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής σε χώρους γραφείων θα συνέβαλε στην εξοικονόμηση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

Ο φωτισμός που χρειάζεται στο αυτοκίνητο ουσιαστικά είναι ήδη, σε μεγάλο βαθμό, προϊόν της νανοτεχνολογίας: οι φωτοδιόδοι (LED) των φώτων τροχοπέδησης υψηλής ποιότητας, λόγω χάριν, διαθέτουν – όπως όλες οι LED – εξελιγμένα, νανομετρικά συστήματα επικάλυψης, τα οποία μετατρέπουν με υψηλή απόδοση το ηλεκτρικό ρεύμα σε φως. Ένα ακόμη πλεονέκτημα: οι LED μετατρέπουν το ρεύμα σε φως ορατό από τον άνθρωπο σχεδόν αμέσως, ενώ τα φώτα τροχοπέδησης με λαμπτήρες χρειάζονται λίγο περισσότερο χρόνο. Η διαφορά μπορεί να αντιστοιχεί σε αρκετά μέτρα πέδησης. Παράλληλα, η φωτεινή ένταση των LED είναι τόσο υψηλή, ώστε συστοιχίες αυτών μπορούν ήδη να εξασφαλίσουν τη δέσμη διασταύρωσης κατά την ημέρα των εμπρόσθιων προβολέων.

### **Από το σήμερα στο μέλλον...**

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα των πιθανών εφαρμογών των εξελίξεων της νανοτεχνολογίας. Περιλαμβάνονται νέα υλικά, νέες ιατρικές, φαρμακευτικές, γεωργικές και περιβαλλοντικές διαδικασίες και συσκευές, νέες ηλεκτρονικές συσκευές, αισθητήρες κ.λπ.. Η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν οι ατομικές και μοριακές ιδιότητες των υλικών, επιτρέπει την ανάπτυξη ποικίλων νέων χρήσεων για τα τρέχοντα προϊόντα. Αναμένεται ένα μέλλον όπου τα παράθυρα, οι καρέκλες, οι υπολογιστές, ο ιματισμός αλλά ακόμη και το σώμα μας θα χρησιμοποιούν την τεχνολογία βασισμένη στα νανοϋλικά και τη νανοτεχνολογία.

Ο αριθμός των νέων εφαρμογών της νανοτεχνολογίας φαντάζει σχεδόν απεριόριστος. Η βιομηχανία της νανοτεχνολογίας είναι ήδη στο δρόμο για να προσφέρει τα αποτελέσματά της από τα εργαστήρια στην αγορά. Οι εφαρμογές της υπολογίζεται ότι θα αντιπροσωπεύσουν μια αγορά τρισεκατομμυρίων δολαρίων μέχρι το 2015 και μάλιστα κατανεμημένες σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνας 1.6.



Εικόνα 1.6. Η νανοτεχνολογία κατανεμημένοι σε διάφορους τομείς. Πηγή: National Science Foundation (NSF)

Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας άνοιξε το δρόμο σε άπειρες εφαρμογές από την καθημερινή ρουτίνα ενός νοικοκυριού μέχρι τον έλεγχο και την αντιμετώπιση χρόνιων παθήσεων με τα νανοϋλικά να διεισδύουν και να δρουν σε μέρη του ανθρώπινου σώματος που μέχρι πριν μερικά χρόνια ο ανθρώπινος νους δε θα μπορούσε καν να φανταστεί.

### 1.3.1. Εφαρμογές νανοτεχνολογίας σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους

Παρακάτω παρουσιάζεται μια κατάταξη εφαρμογών της νανοτεχνολογίας σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους [3]:

- **Ιατρικές εφαρμογές** συμπεριλαμβανομένων π.χ. μικροσκοπικών διαγνωστικών μέσων που θα μπορούν να εμφυτεύονται για την έγκαιρη διάγνωση ασθενειών. Νανοτεχνολογικές επιστρώσεις που θα μπορούν να βελτιώνουν τη διαδραστικότητα και βιοσυμβατότητα των εμφυτευμάτων. Τα ικρίωματα που διαθέτουν την ικανότητα αυτοοργάνωσης ανοίγουν τον δρόμο για νέες γενιές υλικών μηχανικής των ιστών και βιομιμητικών υλικών, από τα οποία μακροπρόθεσμα θα μπορούν να κατασκευάζονται τεχνητά όργανα. Υπό ανάπτυξη βρίσκονται νεωτεριστικά συστήματα για στοχοθετημένη χορήγηση φαρμάκων. Προσφάτως, νανοσωματίδια διοχετεύθηκαν σε καρκινικά κύτταρα για θεραπευτικούς σκοπούς (θερμική ίαση).

- **Τεχνολογίες της πληροφορίας** συμπεριλαμβανομένων μέσων για την αποθήκευση δεδομένων με πολύ μεγάλες πυκνότητες καταγραφής (π.χ. 1 Terabit/inch<sup>2</sup>) και νέων τεχνολογιών απεικόνισης σε πολύ ευέλικτα πλαστικά υλικά. Μακροπρόθεσμα, η επίτευξη μοριακής ή βιομοριακής νανοηλεκτρονικής, σπιντρονικής και κβαντικής τεχνολογίας ηλεκτρονικών υπολογιστών θα μπορούσαν να ανοίξουν νέους δρόμους πέρα από τη σημερινή τεχνολογία των υπολογιστών.
- **Η παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας** μπορούν για παράδειγμα να έχουν οφέλη από τις νέες κυψέλες καυσίμου ή από νανοδομημένα στερεά πολύ μικρού βάρους και υψηλού δυναμικού αποθήκευσης υδρογόνου. Υπό ανάπτυξη βρίσκονται επίσης αποτελεσματικοί και χαμηλού κόστους φωτοβολταϊκοί ηλιακοί συλλέκτες. Επισπεύδεται η εξοικονόμηση ενέργειας μέσω της ανάπτυξης νανοτεχνολογικών λύσεων που οδηγούν σε βελτίωση των μονώσεων, των μεταφορών και του φωτισμού.
- Αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας στην **επιστήμη των υλικών** με εφαρμογές μεγάλου εύρους αναμένεται να επηρεάσουν ουσιαστικά όλους τους τομείς. Νανοςωματίδια χρησιμοποιούνται ήδη για την ισχυροποίηση υλικών και για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των καλλυντικών. Με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας μπορούν να τροποποιούνται διάφορες επιφάνειες έτσι ώστε να μην χαράσσονται, να γίνονται αδιάβροχες, καθαρές ή αποστειρωμένες. Η επιλεκτική μεταμόσχευση οργανικών μορίων μέσω νανοδομημένων επιφανειών αναμένεται ότι θα επηρεάσει την παραγωγή βιοαισθητήρων και μοριακών ηλεκτρονικών συσκευών. Οι επιδόσεις των υλικών σε ακραίες συνθήκες μπορούν να βελτιωθούν σε σημαντικό βαθμό προς όφελος π.χ. της βιομηχανίας αεροναυτικής και διαστήματος.
- **Η βιομηχανική παραγωγή** σε επίπεδο νανοκλίμακας προαπαιτεί μια νέα διεπιστημονική προσέγγιση σε ό,τι αφορά τόσο την έρευνα όσο και την παραγωγή. Θεωρητικά, δύο είναι οι κύριες προσεγγίσεις: η πρώτη, με αφετηρία τα μικροσυστήματα, καταλήγει στην ελάχιστη δυνατή κλίμακα (κατιούσα προσέγγιση) και η δεύτερη μιμείται τη φύση μέσω της δημιουργίας δομών που εκκινούν από το ατομικό και το μοριακό επίπεδο (ανιούσα πορεία). Η πρώτη μπορεί να συσχετιστεί με συναρμολόγηση, η δεύτερη με σύνθεση. Η ανιούσα προσέγγιση βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, η δυναμική της

όμως έχει μεγάλη εμβέλεια έτσι ώστε να μπορεί να επιφέρει ανατροπές στις τρέχουσες διεργασίας παραγωγής.

- **Η χρήση επιστημονικών οργάνων** για τη μελέτη των ιδιοτήτων της ύλης σε επίπεδο νανοκλίμακας επηρεάζει ήδη σημαντικά τόσο άμεσα όσο και έμμεσα, και δίνει έτσι ώθηση για πρόοδο σε ευρύ φάσμα τομέων. Η εφεύρεση του Scanning Tunnelling Microscope (Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας) υπήρξε ορόσημο στη γέννηση της νανοτεχνολογίας. Τα επιστημονικά όργανα διαδραματίζουν, επίσης, ουσιαστικό ρόλο για την ανάπτυξη ανιουσών και κατιουσών διεργασιών παραγωγής.
- Η έρευνα με αντικείμενο **τα είδη διατροφής, τους υδάτινους πόρους και το περιβάλλον** μπορεί να προχωρήσει μέσω των εξελίξεων της νανοτεχνολογίας, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται εργαλεία ανίχνευσης και εξουδετέρωσης της παρουσίας μικροοργανισμών και φυτοφαρμάκων. Η καταγωγή εισαγόμενων ειδών διατροφής μπορεί να ανιχνεύεται με τη βοήθεια νανοσήμανσης σε ελάχιστη κλίμακα. Η ανάπτυξη διορθωτικών μεθόδων με βάση τη νανοτεχνολογία (π.χ. φωτοκαταλυτικές τεχνικές) μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα για την αντιμετώπιση της επιβάρυνσης και ρύπανσης του περιβάλλοντος (π.χ. διείσδυση πετρελαίου στους υδάτινους πόρους και στο έδαφος).
- **Η ασφάλεια** αναμένεται να ενισχυθεί με τη βοήθεια π.χ. νεωτεριστικών συστημάτων ανίχνευσης τα οποία εξασφαλίζουν έγκαιρη προειδοποίηση έναντι βιολογικών ή χημικών παραγόντων μέχρι το επίπεδο του μορίου. Βελτιωμένη προστασία της ιδιοκτησίας (π.χ. τραπεζογραμματίων) θα μπορούσε να επιτευχθεί με νανοετικέτες. Σε εξέλιξη βρίσκεται επίσης η ανάπτυξη νέων κρυπτογραφικών τεχνικών για την κοινοποίηση δεδομένων[3].

### 1.3.2. Εφαρμογές νανοτεχνολογίας στην καθημερινότητα

Ωστόσο η επιστήμη της νανοτεχνολογίας αναμένεται να απογειώσει και διευκολύνει σε εντυπωσιακό βαθμό την καθημερινότητα μας. Ορισμένες από αυτές τις εφαρμογές είναι οι εξής:

- **αυτοκίνητο:**

Έως και 3 βαθμούς Κελσίου μπορεί να μειωθεί η θερμοκρασία του



αυτοκινήτου το καλοκαίρι στο εσωτερικό του, αν επενδυθεί το εξωτερικό του με ένα το ειδικό υγρό προϊόν νανοτεχνολογίας. Αυτό απωθεί την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ και το χρώμα του αυτοκινήτου προστατεύεται και μένει για 3 έως και 4 χρόνια τουλάχιστον (για τις συνθήκες της Ελλάδας) αναλλοίωτο. Ανάλογες εφαρμογές υπάρχουν και για διάφορα άλλα μέρη του αυτοκινήτου, όπως τα τζάμια, τις ζάντες, τα ελαστικά, τον κινητήρα, τα οποία διατηρούν τις ιδιότητες που τους προσφέρει η επικάλυψη του «νανο-προϊόντος» για δύο χρόνια.

➤ **τζάμια σπιτιού-θερμοκήπια-ηλιακές εγκαταστάσεις:**

Η νανοπροστασία εφαρμόζεται και για όλες τις γυάλινες και συνθετικές επιφάνειες, από τις οποίες οι βρωμιές και το νερό δεν απορροφώνται, γλιστρούν και οι επιφάνειες αυτοκαθαρίζονται. Η αντοχή τους διατηρείται από 2 έως και 4 χρόνια. Το υλικό που εφαρμόζεται στη σχετική επιφάνεια παράγει πάνω της ένα λεπτό υδρόφιλο στρώμα, πάχους μόνο λίγων δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Η υδροφιλική ιδιότητα της επιφάνειας αναπτύσσεται μέσω μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας με την παρουσία του ηλιακού φωτός από το περιβάλλον.

➤ **είδη υγιεινής-κουζίνα:**

Ένα προστατευτικό «νανοφίλμ» μπορεί να απλωθεί και σε πλακάκια στο μπάνιο, στο ντους, στις βρύσες, τα οποία από εκεί και στο εξής δεν θα αναπτύσσουν άλατα και βρωμιές, ενώ θα μπορούν να καθαρίζονται με ένα μόνο πανί. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι: «Οι εργασίες καθαρισμού γίνονται πιο εύκολες, ακόμα και ο απαιτούμενος γι' αυτές χρόνος μειώνεται αισθητά.

➤ **νανο-αλάτι**

Το νανο-αλάτι, ξεπαγώνει την περιοχή που θα το ρίξουμε και δεν ξαναπιάνει χιόνι και πάγο για 3 έως και 5 μέρες.

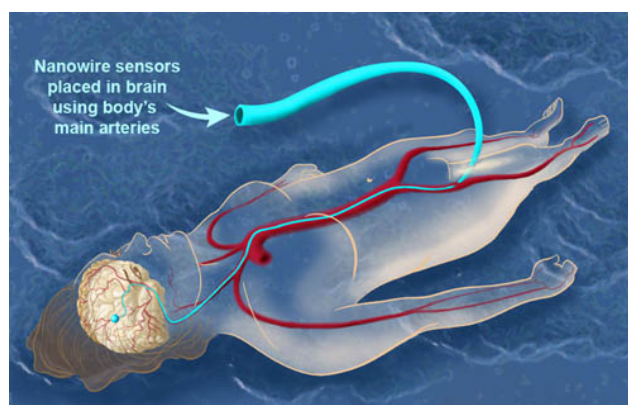
➤ **υφάσματα**

Αδιάβροχα μπορούν να γίνουν όλα τα υφάσματα, όποια κι αν είναι η σύνθεσή τους, με ένα ειδικό νανο-προϊόν, ενώ διατηρούν αυτή την ιδιότητά τους και για 15 περίπου πλυσίματα έως 40 βαθμούς (όταν πλένονται με μη τασιενεργά καθαριστικά).

### 1.3.3 Μελλοντικές προκλήσεις στην ιατρική

Ανάπτυξη συνθετικών νανοδομημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης για θεραπευτικούς παράγοντες υψηλής πολυπλοκότητας, κατάλληλων για την αντιμετώπιση σοβαρών ασθενειών, όπως

- i) συστήματα στοχευμένης αποδέσμευσης που επιτρέπουν τη συσσώρευση του φαρμάκου στους όγκους για τη θεραπεία του καρκίνου,
- ii) ομάδες στόχευσης που επιτρέπουν την αποδέσμευση ενός φαρμάκου που σταθεροποιεί την αθηρωματική πλάκα και εμποδίζει τη διάρρηξή της,
- iii) νανοσωματίδια που προσδένονται σε εμβρυονικά κύτταρα και απελευθερώνουν τοπικά διεγερτικούς παράγοντες για την αντιμετώπιση μυοσκελετικών παθήσεων,
- iv) νανοφορείς με ιδιαίτερες επιφανειακές ιδιότητες που μπορούν να περάσουν από το αίμα στον εγκέφαλο και μικροσκοπικές, βιοσυμβατές διατάξεις που επιτρέπουν την απελευθέρωση φαρμάκων για εκτενείς χρονικές περιόδους ή την ηλεκτρική διέγερση περιοχών του εγκεφάλου για τη θεραπεία ασθενειών του κεντρικού νευρικού συστήματος (εικόνα 1.7)
- v) μη ενέσιμα συστήματα αποδέσμευσης ινσουλίνης με βάση νανοφορείς που έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να διαπερνούν βιολογικά εμπόδια.



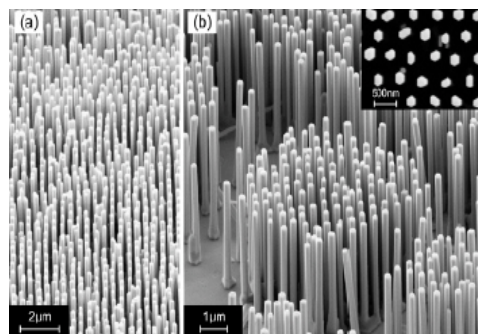
**Εικόνα 1.7.** Νανοδομημένα αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να διεγείρουν τους νευρώνες του εγκεφάλου μέσω των αιμοφόρων αγγείων. Πηγή: <http://www.voyle.net/Nano%20Medicine%202005/Medicine%202005-0081.htm>

## 1.4.ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

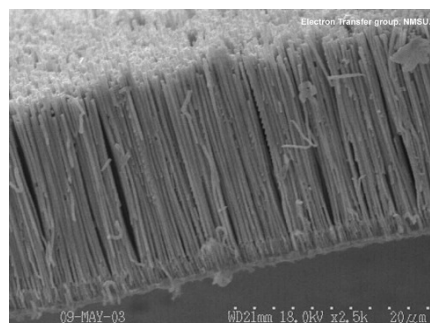
### 1.4.1. Κατηγορίες νανοϋλικών και τεχνικές παρασκευής

Οι **κατηγορίες νανοϋλικών** μπορούν να θεωρηθούν οι εξής [2] :

- quantum dots (κβαντικές νησίδες) - nanodots (νανονησίδες),
- nanorods (νανοράβδοι) (εικόνα 1.8),
- nanowires (νανοσύρματα) (εικόνα 1.9),
- thin films (λεπτά φιλμ/υμένιο),
- bulk υλικά (ογκώδη υλικά) φτιαγμένα από δομικές μονάδες νανοδιαστάσεων



Εικόνα 1.8. Nanorods.



Εικόνα 1.9. Nanowires.

Οι **τεχνολογίες παρασκευής** χωρίζονται ως εξής [2]:

i) ως προς το υλικό ανάπτυξης σε:

- Vapor phase growth ή ανάπτυξη σε ατμώδη φάση, π.χ. ALD (atomic layer deposition)
- Liquid phase growth ή ανάπτυξη σε υγρή φάση, π.χ. κolloειδής διασπορά
- Solid phase formation ή σχηματισμός σε στερεά φάση, π.χ. διαχωρισμός φάσης για την ενσωμάτωση μεταλλικών σωματιδίων σε μήτρα γυαλιού.
- Hybrid growth ή υβριδική ανάπτυξη, π.χ. VLS (Vapor-Liquid-Solid) ανάπτυξη νανοσυρμάτων

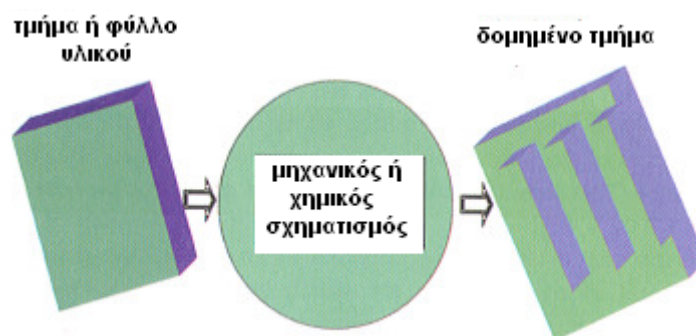
ii) ως προς τα προϊόντα που παρασκευάζονται, σε τεχνολογίες παρασκευής:

- νανοσωματιδίων (nanoparticles)
- νανοράβδων/νανοσυρμάτων (nanorods/nanowires)
- λεπτών φιλμ/υμενίων (thin films)
- νανοδομημένα ογκώδη υλικά (nanostructured bulk materials)

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση των τεχνικών κατασκευής αφορά τις προσεγγίσεις όπως οι **‘top-down’** και **‘bottom up’** ή οι αυθόρμητες και εξαναγκασμένες διαδικασίες. Η μεν πρώτη αφορά μια προέκταση της λιθογραφίας, η δε δεύτερη συναντάται και στη σύνθεση μεγαλομορίων πολυμερών από μεμονωμένες δομικές μονάδες (μονομερή), αλλά και στην κρυσταλλική ανάπτυξη, όπου ο κρύσταλλος οργανώνεται από δομικές μονάδες ατόμων ή ιόντων ή μορίων [2].

### **‘Top down’ και ‘Bottom up’ τεχνικές**

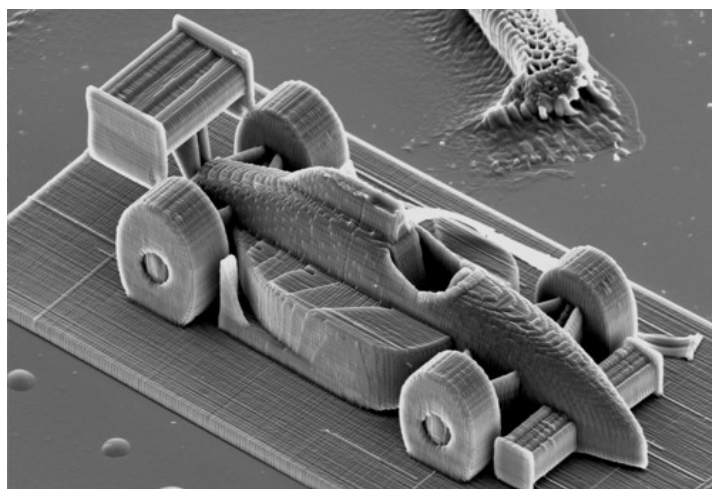
Η μέθοδος **‘top down’** υποδηλώνει την παραγωγή της επιθυμητής δομής με μηχανικές και χημικές μεθόδους ξεκινώντας από μεγάλα κομμάτια υλικού [4,5]. Αυτή η κατάσταση φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 1.10.



**Εικόνα 1.10.** Με τις **‘top down’** τεχνικές παράγονται συμβατικά προϊόντα, ξεκινώντας από ογκώδη υλικά (πρώτη ύλη). Το σχεδιασμένο προϊόν λαμβάνεται με την εφαρμογή μηχανικών ή/και χημικών διεργασιών [4].

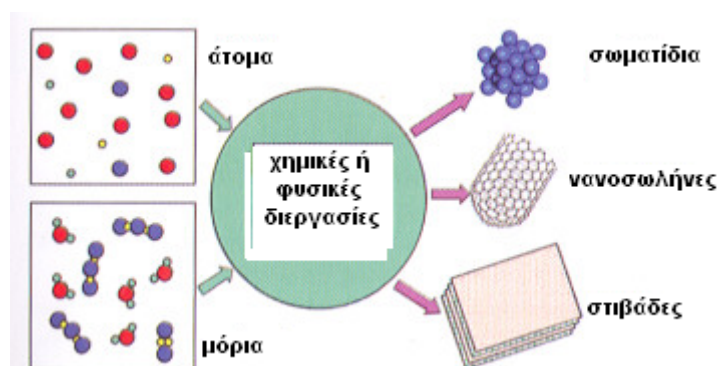
Η μέθοδος χρησιμοποιεί την τριβή και την άλεση για να παρασκευάσει νανοσωματίδια. Αντίθετα, η κολλοειδής διασπορά είναι μέθοδος **‘bottom up’** για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Η λιθογραφία είναι υβριδική προσέγγιση, αφού η επίστρωση της λεπτής στιβάδας και η διαβρωτική χάραξη επιφάνειας είναι **‘top down’**. Το μειονέκτημα της **‘top down’** προσέγγισης είναι οι ατέλειες στη δομή της επιφάνειας. Για παράδειγμα, νανοςύρματα που φτιάχνονται με λιθογραφία δεν είναι λεία και μπορεί να περιέχουν πολλές ακαθαρσίες και ατέλειες στην επιφάνεια. Οι ατέλειες αυτές επηρεάζουν αρνητικά τις φυσικές ιδιότητες, μια και η επιφάνεια στις νανοδομές είναι σημαντική και μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μειωμένη αγωγιμότητα εξαιτίας της ανελαστικής επιφανειακής σκέδασης, η οποία με τη σειρά

της οδηγεί στη γέννηση θερμότητας προκαλώντας προβλήματα και δυσκολίες στο σχεδιασμό και την κατασκευή της συσκευής [2]. (Εικόνα 1.11).



**Εικόνα 1.11.** Χρήση μεθόδου top down. Πηγή: <http://www.techarta.com/7955/3d-printing-meets-nanotechnology.html>

Η ‘bottom up’ προσέγγιση (εικόνα 1.12) συνδέεται με τη χρήση ατόμων ή μορίων σαν δομικές μονάδες που παράγουν τις επιθυμητές δομές (νανονησίδες, νανοσωλήνες, νανοράβδοι, λεπτές μεμβράνες ή πολυστρωματικές δομές) [4]. Η κατασκευή νανοσωματιδίων και νανοδομών πραγματοποιείται ξεκινώντας από κάτω (τα άτομα), και η δόμησή τους άτομο ανά άτομο γίνεται μέσω αυθόρμητης συναρμολόγησης.



**Εικόνα 1.12.** Με τις ‘bottom up’ τεχνικές παράγονται σωματίδια, νανοσωλήνες, νανοράβδους, λεπτά φιλμ, ή πολυστρωματικές δομές [4].

Οι νανοτεχνολογίες συχνά συνδέονται με ‘bottom up’ τεχνικές, και χαρακτηρίζονται από τη χρήση ατόμων ή μορίων ως δομικές μονάδες. Οι ‘bottom up’ τεχνικές έχουν ως αποτέλεσμα σωματίδια, νανοσωλήνες, νανοράβδους, λεπτά φιλμ, ή πολυστρωματικές δομές [4].

Η μέθοδος ‘bottom up’ δεν είναι καινούρια. Για παράδειγμα, σε αυτήν υπάγεται η σύνθεση κάθε οργανικού μορίου. Παρόλα αυτά, αυτή η προσέγγιση υπόσχεται την παρασκευή νανοδομών με λιγότερες ατέλειες, περισσότερη ομοιογένεια στη χημική σύσταση και καλύτερη μικρού και μεγαλύτερου εύρους τάξη οργάνωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η ‘bottom up’ προσέγγιση οδηγείται κυρίως από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και οι νανοδομές και τα νανοϋλικά που παράγονται με αυτό τον τρόπο είναι πιο κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία. Αντίθετα, η ‘top down’ προσέγγιση αυξάνει τις εσωτερικές τάσεις του υλικού, πέρα από τις ατέλειες και τις ακαθαρσίες της επιφάνειας [2].

#### 1.4.2. Ιδιότητες νανοϋλικών

Η ύλη σε κανονικές διαστάσεις έχει σημαντικά διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από ό,τι στις ατομικές διαστάσεις. Οι πιο ενδιαφέρουσες από αυτές είναι οι εξής:

1. Εξαιτίας της νανομετρικής κλίμακας πολλές από τις **μηχανικές ιδιότητες** τροποποιούνται σε σχέση με τα συμπαγή υλικά, συμπεριλαμβανομένων της σκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας, της δυσθραυστότητας και της αντοχής κοπώσεως. Το μικρό μέγεθος κάποιες φορές απαλλάσσει τα υλικά από τις ατέλειες της εσωτερικής δομής, όπως εξαρθρώσεις και προσμίξεις ιζηματοποιήσεων. Οι προσμίξεις στις νάνο-διαστάσεις έχουν υψηλή ενέργεια και οδηγούνται στην επιφάνεια μετά από ανόπτηση καθαρίζοντας το υλικό και αφήνοντας **τέλειες σχεδόν δομές** υλικού μέσα στα νανοϋλικά. Επιπλέον, οι εξωτερικές επιφάνειες των νανοϋλικών έχουν λιγότερες ή καθόλου ατέλειες σε σχέση με το συμπαγές υλικό, βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Ανάμεσα στις άλλες μηχανικές ιδιότητες του υλικού έχει παρατηρηθεί αυξημένη σκληρότητα. Ποικιλία από πολύ σκληρά νανοσυμπλέγματα μπορούν να φτιαχτούν με

νιτρίδια, καρβίδια και βορίδια με χημική και φυσική εναπόθεση ατμού [26]. Αυτά τα πολύ σκληρά νανοσυμπλέγματα έχουν εφαρμογή σε σκληρές προστατευτικές επικαλύψεις. Η υπερσκληρότητα προκύπτει επίσης από νανοσωματίδια χωρίς προσμίξεις.

2. Πρόσφατες έρευνες σε πειράματα έδειξαν ότι συγκεκριμένα νανοϋλικά έχουν ασυνήθιστες **θερμικές ιδιότητες** σε σχέση με τα συμπαγή υλικά. Σ ' αυτό συμβάλλει το μικρό μέγεθος, το ξεχωριστό σχήμα, οι μεγάλες διεπιφάνειες που τροποποιούν τις ιδιότητες των νανοϋλικών. Καθώς οι διαστάσεις μικραίνουν το μέγεθος των νανοϋλικών είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος και τις ελεύθερες μέσες διαδρομές έτσι ώστε η μεταφορά φωτονίων μέσα στα υλικά να αλλάζει σημαντικά εξαιτίας του περιορισμού των φωτονίων, καταλήγοντας σε τροποποιημένες θερμικές ιδιότητες. Για παράδειγμα νανο-καλώδια από πυρίτιο έχουν πολλή μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από το στερεό υλικό [18]. Η ιδιαίτερη δομή των νανοϋλικών επηρεάζει επίσης τις θερμικές ιδιότητες. Η κυλινδρική δομή των νανοσωλήνων άνθρακα προκαλεί πολλή υψηλή θερμική αγωγιμότητα σε αξονικές διευθύνσεις δημιουργώντας υψηλή ανισοτροπία στη μεταφορά θερμότητας στα υλικά [19].

3. Όσον αφορά στις **μαγνητικές ιδιότητες** των νανοϋλικών, ο φερρομαγνητισμός (ιδιότητα της ογκώδους ύλης) εξαφανίζεται και μετατρέπεται σε υπερπαραμαγνητισμό στη νανοκλίμακα εξαιτίας της τεράστιας επιφανειακής ενέργειας [2].

4. Ο **αυτοκαθαρισμός** είναι αποκλειστική θερμοδυναμική ιδιότητα των νανοδομών και νανοϋλικών. Οποιαδήποτε θερμική κατεργασία αυξάνει τη διάχυση των 'ακαθαρσιών' και των εσωτερικών δομικών ατελειών, έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να απωθηθούν στην κοντινότερη επιφάνεια. Η αυξημένη τελειότητα θα είχε αξιοσημείωτες επιπτώσεις σε χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως π.χ. αύξηση της χημικής σταθερότητας[2].





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## Νανοσύρματα και μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης

*Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά παρουσιάζονται ιδιότητες και εφαρμογές των νανοσυρμάτων και των νανοσυρμάτων Ni. Έπειτα, γίνεται μία εκτενής περιγραφή της μεθόδου που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για την παρασκευή νανοσυρμάτων Ni, της ηλεκτροαπόθεσης, καθώς και των παραμέτρων που την επηρεάζουν.*

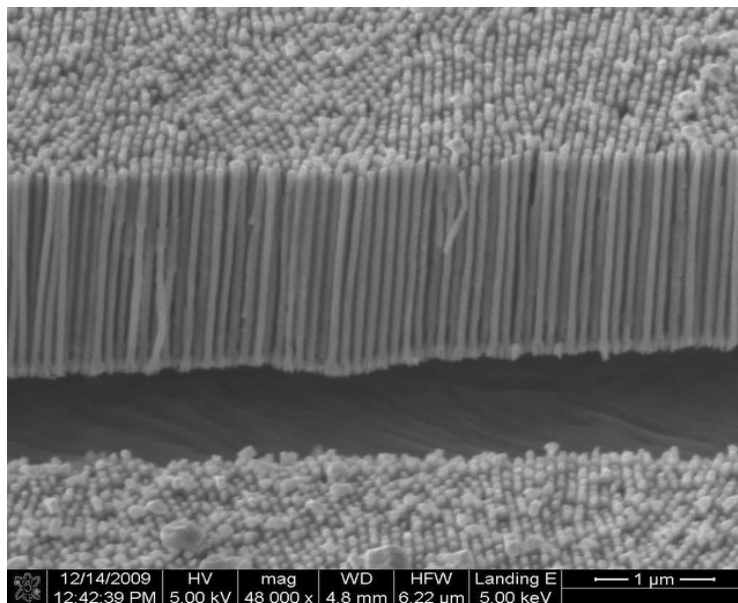
### 2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Για ευκολότερη κατανόηση των όσων ακολουθήσουν επιβάλλεται μία προσπάθεια ορισμού του νανοσύρματος. Ως **νανοσύρμα** ορίζεται ένα σύρμα της κλίμακας του νανόμετρου φτιαγμένο από μεταλλικά άτομα που διοχετεύουν ηλεκτρισμό. Τα νανοσύρματα κατασκευάζονται άτομο προς άτομο πάνω σε μια στερεή επιφάνεια. Από την ίδια τη φύση του μεγέθους τους (νανοκλίμακα), τα νανοσύρματα είναι απίστευτα ευαίσθητα και ανταποκρίνονται μεταλλάσσοντας το ηλεκτρικό ρεύμα που ρέει μέσω αυτών και έτσι μπορούν να αποτελέσουν τη βάση υπερευαίσθητων μοριακών ανιχνευτών.

### 2.2 ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΑ

Τα νανοσύρματα, σε σύγκριση με άλλα συστήματα μικρών διαστάσεων, έχουν δύο διευθύνσεις ορισμένες κβαντικά, ενώ η τρίτη τους διάσταση είναι ελεύθερη για ηλεκτρική αγωγή. Αυτό τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που

απαιτούν ηλεκτρική αγωγιμότητα που πραγματοποιείται με μεταφορά μέσω του φαινομένου σήραγγας [27].



**Εικόνα 2.1.** Νανοσύρματα νικελίου κατασκευασμένα με ηλεκτροαπόθεση διαμέσου πορώδων δομών (Templates) Ανοδιωμένης Αλούμινας.

Η νανοκλίμακα προσφέρει στα νανοσύρματα σημαντικές διαφορετικές οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες από εκείνες που διαθέτουν τα αντίστοιχα τρισδιάστατα ογκώδη κρυσταλλικά υλικά της πρώτης ύλης τους.

### 2.2.1 Ιδιότητες και εφαρμογές των νανοσυρμάτων

Έρευνες δείχνουν ότι οι ιδιότητες των νανοσυρμάτων εξαρτώνται από την κατάσταση της επιφάνειας και τη γεωμετρική της διαμόρφωση, γιατί η αναλογία της επιφάνειας ως προς τον όγκο είναι αρκετά μεγάλη. Έχει παρατηρηθεί ότι νανοσύρματα φτιαγμένα από το ίδιο υλικό μπορεί να διαθέτουν ανάμοιες ιδιότητες, γεγονός που οφείλεται στις διαφορές στην κρυσταλλική τους φάση, στο μέγεθος των κρυστάλλων, στην κατάσταση της επιφάνειας και στο λόγο των διαστάσεων της επιφάνειας. Βέβαια, όλα αυτά καθορίζονται από τις μεθόδους παρασκευής καθώς και από τις εφαρμοζόμενες και μη συνθήκες κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους [1].

Οι φυσικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων, οι οποίες διαφέρουν σε σχέση με τα αντίστοιχα ογκώδη υλικά είναι οι εξής [6]:

- i. μαγνητικές ιδιότητες (μεγάλη μαγνητική επιδεκτικότητα, ικανότητα μαγνήτισης και παραμένουσα μαγνήτιση που καθορίζονται από την κρυσταλλικότητα)
- ii. θερμοηλεκτρικές ιδιότητες (μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα)
- iii. ηλεκτρικές ιδιότητες (υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα)
- iv. οπτικές ιδιότητες (υψηλός δείκτης διάθλασης και σταθερά απορρόφησης)
- v. χημικές ιδιότητες (μεγάλη χημική δραστηριότητα).

Οι ιδιότητες αυτές είναι εκείνες που καθιστούν τα νανοσύρματα πρώτη επιλογή σε μέσα αποθήκευσης μαγνητικής πληροφορίας, σε θερμοηλεκτρικά συστήματα ψύξης και συσκευές ενεργειακής μετατροπής, σε κατασκευές ημιαγωγών, όπως δίοδοι σύνδεσης, κύτταρα μνήμης και διακόπτες, τρανζίστορες, FETs (field effect transistors), και μετατροπείς, σε αισθητήρες pH καθώς και ως αισθητήρες νανοσυρμάτων Pb για αέριο H<sub>2</sub>, και ως οπτικοί διακόπτες με χαμηλότερη ενέργεια και υψηλότερη ταχύτητα απόκρισης 'on-off' σε σχέση με του γνωστούς διακόπτες κ.ά.[6].

### 2.2.2. Ιδιότητες νανοσυρμάτων νικελίου-εφαρμογές

Η σημαντικότερη από τις ιδιότητες των νανοσυρμάτων που αναφέρθηκαν είναι η μαγνητική, η οποία σε συνδυασμό με κάποια άλλη του προσφέρει πλήθος καινοτόμων εφαρμογών.

Ένα νανοσύρμα είναι μαγνητισμένο κυρίως κατά μήκος εξαιτίας της ανισοτροπίας του. Ωστόσο, όταν πρόκειται για συστοιχία νανοσυρμάτων η μαγνητοστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των συρμάτων μπορεί να αλλάξει σε μεγάλο βαθμό τις συνολικές μαγνητικές ιδιότητες των συστοιχιών [28,29]. Οι μαγνητικές ιδιότητες μελετώνται ως εξής: μετά από μαγνήτιση των νανοσυρμάτων σε πεδίο μετράται η μαγνητική επιδεκτικότητα και η παραμένουσα μαγνήτιση μετά την απομάκρυνση του πεδίου[27]. Ο μαγνητισμός εξαρτάται ταυτόχρονα από το μέγεθος, τη διάσταση, το

σχήμα, τη δομή και τη μορφολογία των εμπλεκόμενων φάσεων σε συνδυασμό με τον τύπο και την ένταση της μαγνητικής σύζευξης που υπάρχει ανάμεσα στις εμπλεκόμενες φάσεις. Τα υλικά νανοκλίμακας εμφανίζουν άκρως σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες διαφορετικές από τα αντίστοιχα ογκώδη υλικά [8].

Κατά τα τελευταία έτη, υπήρξε αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη κατασκευή σιδηρομαγνητικών νανοσυρμάτων (Fe, Co, Ni) λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους για χρήση τους ειδικότερα σε μη πτητικές μνήμες, σε διατάξεις μαγνητικής λογικής και σε συσκευές χαμηλής ωμικής απώλειας [30-33]. Επιπλέον, σιδηρομαγνητικά νανοσύρματα και νανοσωλήνες βρίσκουν εφαρμογές σε υπερυψηλής πυκνότητας εγγραφής αισθητήρες GMR, υπερμοριακές αρχιτεκτονικές και ηλεκτρονικές και οπτικοηλεκτρονικές συσκευές νανοκλίμακας [8].

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των νανοσυρμάτων στις μαγνητικές ιδιότητες. Γενικά η διάμετρος του σύρματος και η απόσταση μεταξύ τους θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη ώστε να αυξηθεί η πυκνότητα εγγραφής για εφαρμογές μαγνητικής καταγραφής. Ωστόσο, για άλλες πιθανές μαγνητικές εφαρμογές, όπως μαγνητο-οπτικές συσκευές ή συσκευές μικροκυμάτων μεγαλύτερη διάμετρος σύρματος μπορεί να είναι και πιο αποτελεσματικότερη [34]. Ωστόσο, έχει πραγματοποιηθεί και πληθώρα ερευνών και για άλλες παραμέτρους που επηρεάζουν τον προσανατολισμό και κατ' επέκταση τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων. Συγκεκριμένα, Οι Gui-Fang Huang et al. σε έρευνα τους κατέληξαν στο ότι ο προσανατολισμός των νανοσυρμάτων Co μπορεί να ελέγχεται μεταβάλλοντας την πυκνότητα του ρεύματος ή τη διάμετρο των πόρων της ανοδιωμένης μεμβράνης αλούμινας. Χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ή μικρή διάμετρος ευνοεί τον σχηματισμό κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (100) ενώ υψηλότερες τιμές ρεύματος ή μεγαλύτερης διαμέτρου ενισχύει τον σχηματισμό κρυστάλλων κατά άξονα (110) [35]. Ο Pirota και η ομάδα του αναφέρουν ότι νανοσύρματα με δύο σαφώς χωριζόμενες συνυπάρχουσες κρυσταλλικές φάσεις FCC και HCP μπορούν να ελέγχονται από τον χρόνο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης. Έτσι, οι μαγνητικές τους ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν με βάση την αναλογία FCC/HCP [36].

Το νικέλιο ως σιδηρομαγνητικό υλικό, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά τις μαγνητικές του ιδιότητες [7]. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζονται και καθορίζονται

από τις διαστάσεις και τις κρυσταλλικές. Κατά τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσυρμάτων νικελίου, βρέθηκε ότι ανάμεσα στα νανοσύρματα υπάρχει ισχυρή μαγνητοστατική διπολική αλληλεπίδραση. Γι' αυτό μαγνητικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων νικελίου εξαρτώνται από τις αποστάσεις ανάμεσα στα νανοσύρματα. Επειδή οι αποστάσεις καθορίζονται από το μοτίβο (template) όπου θα πραγματοποιηθεί η σύνθεση, είναι δυνατόν να σχεδιαστεί η παρασκευή νανοσυρμάτων με προκαθορισμένες μαγνητικές ιδιότητες. Η υψηλή κρυσταλλικότητα του νικελίου βρίσκει εφαρμογή στην κάθετη εγγραφή και άλλες πολυλειτουργικές (multifunctional) συσκευές [8]. Το Ni είναι ένα από τα σημαντικότερα σιδηρομαγνητικά υλικά, για αυτό κι έχει μελετηθεί αρκετά.[37-40].

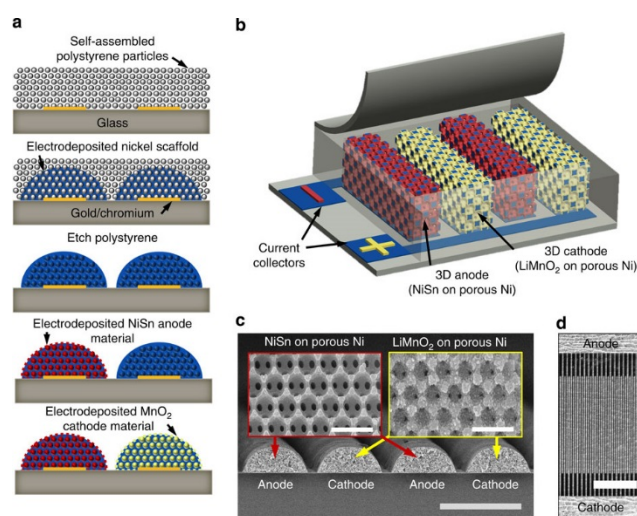
Συγκεκριμένα ο Qin και η ομάδα του [34] και ο Han και η ομάδα του [41] ερεύνησαν την σύνθεση νανοσυρμάτων Ni με μεγαλύτερη διάμετρο και παρουσίασαν τη γωνιακή εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων. Ωστόσο, μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε στις μαγνητικές ιδιότητες των διαστάσεων μεγάλης αναλογίας (μήκους προς διάμετρο) συστοιχιών νανοσυρμάτων, και όχι τόσο σε μικρές αναλογίες (<10) αναλογία των διαστάσεων, μήκος προς διάμετρο και μάλιστα οι ιδιότητες αυτές ευνοούνται σε μεγάλες αναλογίες και όχι τόσο σε μικρές. Οι Lirong Qin et al [41] ασχολήθηκαν με τη μελέτη νανοσυρμάτων σε μεμβράνες των 200nm με διάφορα μήκη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μικρή αναλογία διαστάσεων στις συστοιχίες νανοσυρμάτων Ni δείχνουν τις ειδικές συμπεριφορές μαγνήτισης, συμπεριλαμβανομένης της γωνιακής εξάρτησης του συνεκτικού πεδίου και της παραμένουσας μαγνήτισης λόγω της **ισχυρής μαγνητοστατικής**.

### 2.2.3 Εφαρμογές νανοσυρμάτων νικελίου

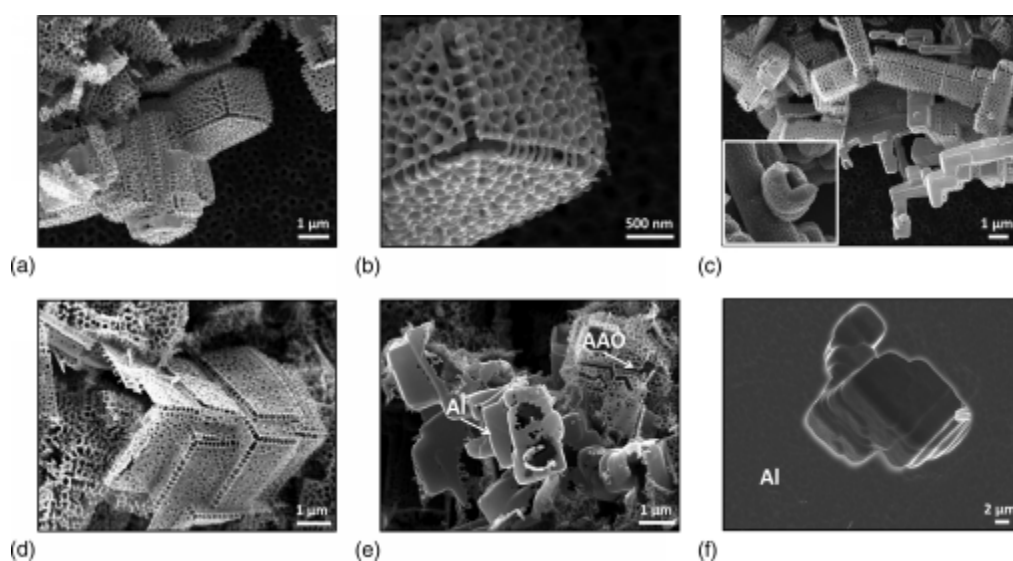
#### ✓ Μικρομπαταρίες (microbatteries)

Μία από τις πιο σύγχρονες εφαρμογές των νανοσυρμάτων Ni είναι η παρασκευή μπαταριών νικελίου (Εικόνα 2.2). Η επιφανειακή ικανότητα των microbatteries με βάση τα νανοσύρματα μπορεί δυνητικά να αυξηθεί με αύξηση του μήκους των νανοσυρμάτων. Ωστόσο, η συσσωμάτωση των συστοιχιών νανοσυρμάτων υψηλής αναλογίας διαστάσεων θα μπορούσε να υποβαθμίσει την υψηλή απόδοση νανοσυρμάτων για μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion). Ο Wei Wang

και η ομάδα του κατασκεύασαν επιτυχώς ένα τρισδιάστατο (3D) δίκτυο νανοσυρμάτων Ni/TiO χρησιμοποιώντας βάση 3D πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας (AAM) (Εικόνα 2.3) με υποβοηθούμενη ηλεκτροαπόθεση Ni, ακολουθούμενη από επίστρωση TiO<sub>2</sub> με ατομική απόθεση στρώματος. Σε σύγκριση με τη γνωστή Ni/TiO<sub>2</sub> όπου οι συστοιχίες νανοσυρμάτων σε συμβατικές βάσεις πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας, η 3D Ni/TiO<sub>2</sub> δικτύου νανοσυρμάτων παρουσιάζεται μεγαλύτερη πιθανότητα επιφανειακής εκφόρτισης. Η επιφανειακή ικανότητα αυξάνεται αναλογικά με το μήκος των νανοσυρμάτων [42].



Εικόνα 2.2. Παρασκευή μικρο-μπαταριών.



Εικόνα 2.3. 3D μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας [42]

### ✓ **Νανοσύρματα και νανοσωλήνες για κυτταροκαλλιέργειες**

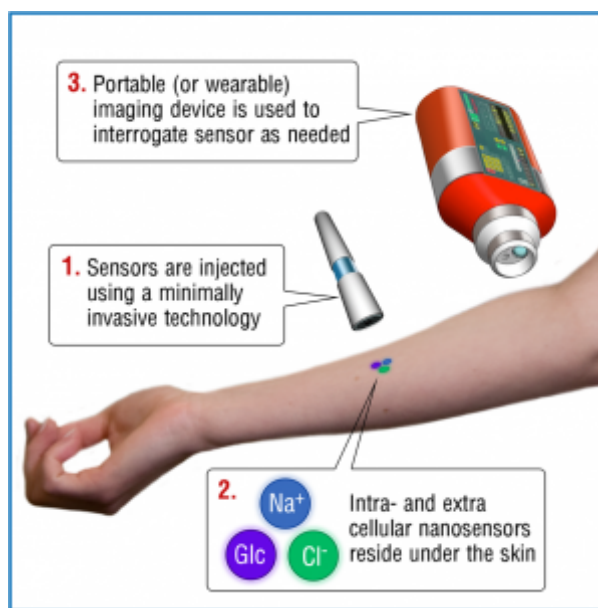
Οι μεταλλικές νανοδομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κυτταροκαλλιέργειες. Αρχικά, οι μεταλλικές νανοδομές μπορούν να εξασφαλίσουν υψηλά ελεγχόμενη τοπογραφία νανοκλίμακας για κυτταρική πρόσφυση και διασπορά, χωρίς να είναι τοξικές για τα κύτταρα. Έπειτα, οι μεταλλικές νανοδομές είναι αγωγίμες και μαγνητικές, με αποτέλεσμα κυρίως τα νευρικά και τα καρδιακά κύτταρα να μπορούν να διεγερθούν και να παρακολουθηθούν ηλεκτρικά, ενώ η ακαμψία των μεταλλικών νανοδομών μπορεί να κάνει δυνατή τη διάτρηση της κυτταρικής μεμβράνης χωρίς εξωτερική δύναμη. Έτσι, η επιφάνεια των μεταλλικών δομών μπορεί να αποτελέσει ικανότατη βάση για κυτταροκαλλιέργεια, διανομή φορτίου (π.χ. μικρά μόρια ή φάρμακα ή μόρια DNA ή RNA σε ζωντανά κύτταρα) και μεταφορά γονιδίων. Για παράδειγμα, νανοδομές νικελίου με διαφορετική μορφολογία, διάμετρο και μήκος έδειξαν καλή συμβατότητα για πρόσφυση των κυττάρων HeLa και την καλλιέργειά τους [14].

### ✓ **Νανοσύρματα ως διασύνδεσμοι ή αισθητήρες**

Εξαιτίας της ηλεκτρονικής τους αγωγιμότητας, τα μεταλλικά νανοσύρματα εμφανίζουν χρήση σε διασυνδέσμους (interconnects) και αισθητήρες. Με την ηλεκτροαπόθεση μετάλλου στις παρυφές των σκαλοπατιών που υπάρχουν πάνω στη σκαλωτή επιφάνεια γραφίτη, συντίθενται μεταλλικά νανοσύρματα (Pd, Cd, Mo, Au, Ag, Cu,...) με ποικίλες διαμέτρους από μερικές δεκάδες νανόμετρα έως 1μm και μήκη της τάξης των mm. Αυτά τα νανοσύρματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να συνδέσουν μεταλλικά νανοσωματίδια (π.χ. Ni, Au) ή αφού μεταφερθούν πάνω σε πολυμερικό καλούπι, μπορούν να λειτουργήσουν ως αισθητήρες [15].

Για παράδειγμα, μεταφέροντας νανοκυκλώματα σε πολυμερές καλούπι, χτίστηκε ένα πρωτόγονο νανοκύκλωμα Pd και αναπτύχθηκε ο πρώτος αισθητήρας υδρογόνου [15].

Στην εικόνα 2.4 φαίνεται μία σύγχρονη εφαρμογή των νανοαισθητήρων στην ιατρική. Ο νανοαισθητήρας με τη μορφή τατουάζ χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της γλυκόζης.



**Εικόνα 2.4.**Νανο-αισθητήρας τατουάζ για έλεγχο της γλυκόζης. Πηγή Northeastern University

✓ **Προσθήκη νανοσυρμάτων σε εναιωρήματα και μαγνητο-οπτικές ιδιότητες**

Η εφαρμογή ήπιων μαγνητικών πεδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της κατεύθυνσης εκλεκτικής σκέδασης ακτινών laser που διέρχονται από υδατικό εναιώρημα μαγνητικών νανοσυρμάτων νικελίου. Για παράδειγμα, στη γλυκερόλη τα νανοσύρματα κατακάθονται εξαιρετικά αργά, τόσο ώστε να γίνει ποσοτική μέτρηση των φαινομένων. Όταν δεν εφαρμόζεται κανένα μαγνητικό πεδίο στο εναιώρημα των νανοσυρμάτων νικελίου, το σκεδαζόμενο φως δεν ακολουθεί κάποια συγκεκριμένη κατεύθυνση, ανεξαρτήτως του διαλύτη του εναιωρήματος. Τα αιωρούμενα νανοσύρματα προσανατολίζονται μαζικά με την εφαρμογή ενός σταθερού μαγνητικού πεδίου και μάλιστα παράλληλα με τις ακτίνες laser, προκαλώντας διάχυτη σκέδαση.

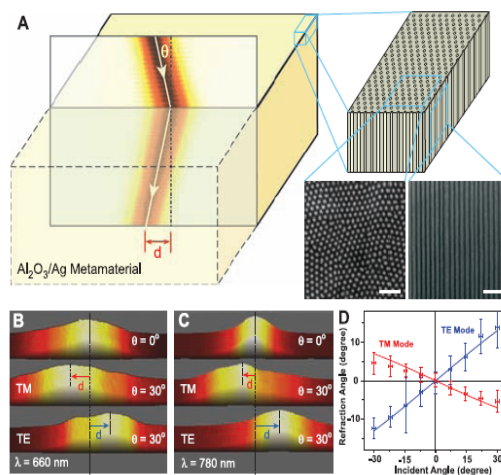
Τα νανοσύρματα σκεδάζουν φως, το οποίο διαπερνά φυσιολογικά το διαμήκη άξονα του σύρματος στο επίπεδο που είναι κάθετο σε αυτόν. Τα αιωρήματα νανοσυρμάτων νικελίου σε γλυκερίνη είναι τόσο σταθερά ώστε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διαμόρφωση της εκπομπής φωτός στην κατά μέτωπο κατεύθυνση για χρονική περίοδο πολλών ωρών. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα νανοσύρματα νικελίου και άλλα μαγνητικά νανοσύρματα μπορούν να βρουν χρήση σε μαγνητοοπτικές



εφαρμογές. Γίνεται προσπάθεια για τη σταθεροποίηση των εναιωρημάτων νανοσυρμάτων με την προσθήκη στο διάλυμα επιφανειοδραστικών ουσιών [16].

✓ **Ογκώδη μεταϋλικά νανοσυρμάτων με ειδικές ιδιότητες**

Τα νανοσύρματα μπορούν να συνθέσουν ογκώδη (bulk) μεταϋλικά. Τα μεταϋλικά μπορούν να μεταβάλλουν τη διάθλαση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με αποτέλεσμα την αρνητική διάθλαση, την ανάλυση- απεικόνιση σε υπομήκη κύματος ή την συγκάλυψη (απόκρυψη). Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι μεταλλική συστοιχία από διαχωρισμένους δακτυλιοειδείς συντονιστές και μεταλλικά νανοσύρματα, προκάλεσαν σε συχνότητες μικροκυμάτων αρνητική διάθλαση ( $\alpha$ ) σε δύο διαστάσεων φωτονικούς κρυστάλλους στην περιοχή IR υπερύθρου και ( $\beta$ ) σε επιφανειακούς κυματοαγωγούς πλάσματος στην περιοχή του ορατού. Και στις δύο περιπτώσεις, η αρνητική διάθλαση είναι εξαναγκασμένη σε δύο διευθύνσεις και περιορίζεται σε στενή περιοχή συχνοτήτων (Εικόνα 2.5).



**Εικόνα 2.5:** Αρνητική διάθλαση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ορατών συχνοτήτων κατά τη διέλευσή τους από τον αέρα σε ογκώδες μεταϋλικό, νανοσύρματα Ag εμβαπτισμένα σε μήτρα αλούμινας. Η αρνητική διάθλαση λαμβάνει χώρα σε ευρεία περιοχή προσπιπτόντων γωνιών [18].

Μεταϋλικά που αποτελούνται από μεταλλικά νανοσύρματα έχουν οπτική απόκριση σε συχνότητες πολύ μακριά από συντονισμούς στους οποίους τα

ηλεκτρομαγνητικά κύματα διαδίδονται κατά μήκος των νανοσυρμάτων με αρνητική διάθλαση σε ευρύ φάσμα συχνοτήτων για όλες τις γωνίες. Επειδή η διηλεκτρική απόκριση σε αυτά τα μεταλλικά δεν απαιτεί συντονισμό, η αρνητική διάθλαση έχει λίγες απώλειες και λαμβάνει χώρα σε ευρεία περιοχή φάσματος για όλες τις γωνίες πρόσπτωσης, δημιουργώντας ενδογενή οπτική απόκριση των υποκείμενων μεταλλικών.

Τέτοια μεταλλικά μπορούν να υποστηρίξουν διαδιδόμενα κύματα με μεγάλα κυματικά διανύσματα, που διαφεύγουν στον αέρα ή στα διηλεκτρικά, κάνοντας δυνατό το χειρισμό του ορατού φωτός σε κλίμακα υπομηκών κυμάτων. Αυτό μπορεί να εφαρμοστεί στην απεικόνιση κυματαγωγής και στην οπτική επικοινωνία [18].

#### ✓ Αισθητήρες υδατανθράκων

Η παρασκευή αισθητήρων στηρίζεται στην ιδιότητα των νανοσυρμάτων νικελίου να επιτρέπουν μαγνητικούς χειρισμούς με την εφαρμογή κατάλληλου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κατά την κατασκευή τους. Νανοσύρματα νικελίου διαμέτρου 330nm και μήκους 6μm με ηλεκτροχημική ενεργοποίηση -1.5V/600s κάτω από μαγνητικό πεδίο (2x4200G), μπορούν να γίνουν ένα απλό στη χρήση νανοεργαλείο (χωρίς ένζυμα) για γρήγορη και αξιόπιστη ανίχνευση υδατανθράκων σε πραγματικά επίπεδα ανάλυσης με εξαιρετική και γρήγορη αναλυτικά απόκριση, υψηλή μηχανική σταθερότητα και αμελητέα ‘παραμένουσα μνήμη’ (memory effect). Με τη φιλοσοφία των ‘διαθέσιμων νανοεργαλείων’, το πρωτόκολλο βαθμονόμησης των συσκευών είναι απλό και η λειτουργία τους γρήγορη και φθηνή, παρότι ιδιαίτερα αξιόπιστη. Το νικέλιο δρα ως καταλύτης στις αντιδράσεις οξειδωσης των υδατανθράκων, και αυτό επιτρέπει τη χρήση του ως ανιχνευτή αυτών των ενώσεων [19].

### 2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ

Οι τεχνικές για τη σύνθεση και το σχηματισμό των νανοσυρμάτων ομαδοποιούνται στις εξής κατηγορίες [2] :

- 1) αυθόρμητη ανάπτυξη.

Για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων ή νανοράβδων απαιτείται ανισότροπη ανάπτυξη, δηλαδή ο κρύσταλλος πρέπει να αναπτύσσεται κατά μήκος μιας συγκεκριμένης

κατεύθυνσης γρηγορότερα από ό,τι στις άλλες κατευθύνσεις. Κατά την αυθόρμητη ανάπτυξη, όμως, ενός δεδομένου υλικού με δεδομένες συνθήκες ανάπτυξης, δημιουργούνται ατέλειες και ακαθαρσίες στις επιφάνειες ανάπτυξης, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της μορφολογίας των τελικών προϊόντων [2].

#### 2) ηλεκτροπεριστροφή

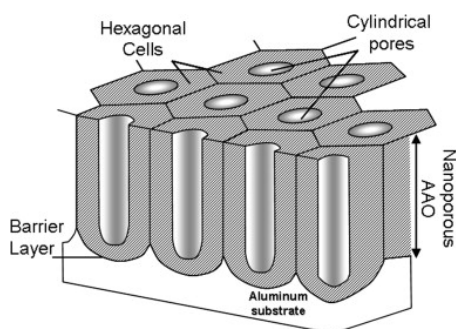
Εδώ χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές δυνάμεις για να παραχθούν πολυμερικές ίνες διαμέτρου νανοκλίμακας [2].

#### 3) Λιθογραφία

Είναι η διαδικασία μεταφοράς ενός σχεδίου μέσα σε ένα δραστικό πολυμερικό φιλμ, το οποίο έχει οριστεί ως ανθεκτικό. Αυτό θα χρησιμοποιηθεί δευτερογενώς για να αντιγράψει το σχέδιο σε ένα λεπτό φιλμ ή υπόστρωμα που βρίσκεται από κάτω [2].

#### 4) σύνθεση με βάση μοτίβο ( template-based)

Με την τεχνική με βάση-υπόστρωμα (template-based) μπορούν να παρασκευαστούν νανοράβδοι, νανοσύρματα και νανοσωλήνες από πολυμερή, μέταλλα, ημιαγωγούς και οξείδια. Πολλά υποστρώματα με κανάλια νανοδιαστάσεων έχουν φτιαχτεί και χρησιμεύουν για την ανάπτυξη νανοράβδων και νανοσωλήνων. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται και είναι εμπορικά διαθέσιμες οι ανοδιωμένες μεμβράνες αλούμινας (Εικόνα 2.6), καθώς και οι χαραγμένες με ακτινοβολία πολυμερικές μεμβράνες [2].



**Εικόνα 2.6.**Μεμβράνη πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας [2].

Συνήθως, οι πόροι είναι διευθετημένοι σε σειρές κανονικών εξαγώνων με πυκνότητα της τάξης των  $10^9$  - $10^{11}$  πόρων  $\text{cm}^{-2}$ . Το μέγεθος των πόρων είναι από 10nm έως 100μm.

Εκτός από το επιθυμητό μέγεθος πόρων και καναλιών, υπάρχουν κατά περίπτωση συγκεκριμένες απαιτήσεις για το μέγεθος της κατανομής, την πυκνότητα των πόρων και τη μορφολογία τους: **α)** Τα υλικά του υποστρώματος πρέπει να είναι συμβατά με τις συνθήκες της διαδικασίας, π.χ. απαιτείται ηλεκτρικός μονωτής για υπόστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροχημική απόθεση. Τα υλικά του υποστρώματος πρέπει να είναι χημικά και θερμικά αδρανή κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. **β)** Τα υλικά ή το διάλυμα απόθεσης πρέπει να διαβρέχουν τους εσωτερικούς τοίχους του πόρου. **γ)** Για τη σύνθεση νανοσυρμάτων η απόθεση πρέπει να ξεκινά από τον πυθμένα ή το ένα άκρο του καναλιού υποστρώματος και να προχωρεί από τη μια πλευρά στην άλλη. Στη μέθοδο λαμβάνεται υπόψη και η ευκολία απελευθέρωσης των νανοσυρμάτων από τα υποστρώματα, όπως επίσης και η ευκολία εκτέλεσης των πειραμάτων [2].

Η σύνθεση με βάση το μοτίβο χωρίζεται στις εξής κατηγορίες [2]:

#### **i. Χημική απόθεση**

Η χημική απόθεση (χωρίς ηλεκτρικό πεδίο) ξεκινά από τα τοιχώματα των πόρων και προχωρά προς τον κεντρικό τους άξονα, γι' αυτό και δεν παράγονται συμπαγή νανοσύρματα, αλλά κυρίως σωλήνες (κούφιες ίνες).

#### **ii. Ηλεκτροφορητική απόθεση**

Η τεχνική της **ηλεκτροφορητικής απόθεσης** εφαρμόζεται σε μεμβράνη απόθεσης από κεραμικά ή οργανοκεραμικά υλικά σε κάθοδο από κολλοειδή διασπορά. Στην ηλεκτροφορητική δεν χρειάζεται να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο το υλικό απόθεσης. Η ηλεκτροφορητική απόθεση απλά χρησιμοποιεί την προσανατολισμένη κίνηση φορτισμένων σωματιδίων που είναι διασπαρμένα σε πολικό διαλύτη ή σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα για να παρασκευασθούν μεμβράνες ή μονόλιθοι, μαζεύοντας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου στερεά σωματίδια από κολλοειδή διασπορά.

#### **iii. Γέμισμα του υποστρώματος**

Η πλήρωση γίνεται:

- με υλικά σε κολλοειδή διασπορά για κάθε υλικό που μπορεί να φτιαχτεί με τη διαδικασία κολλοειδούς -γέλης (sol-gel),
- με τήγματα μεταλλικών υλικών υπό πίεση ή με διάλυμα μονομερούς και ακόλουθο πολυμερισμό,

- με ατμούς ένωσης, η οποία αντιδρώντας με τα τοιχώματα του υποστρώματος αφήνει τους πόρους γεμάτους με μέταλλο ή ημιαγωγό,
- με νανοσυσσωματώματα με τη βοήθεια φυγοκέντρωσης

#### iv. **Μετατροπή νανοσυρμάτων μέσω χημικών αντιδράσεων**

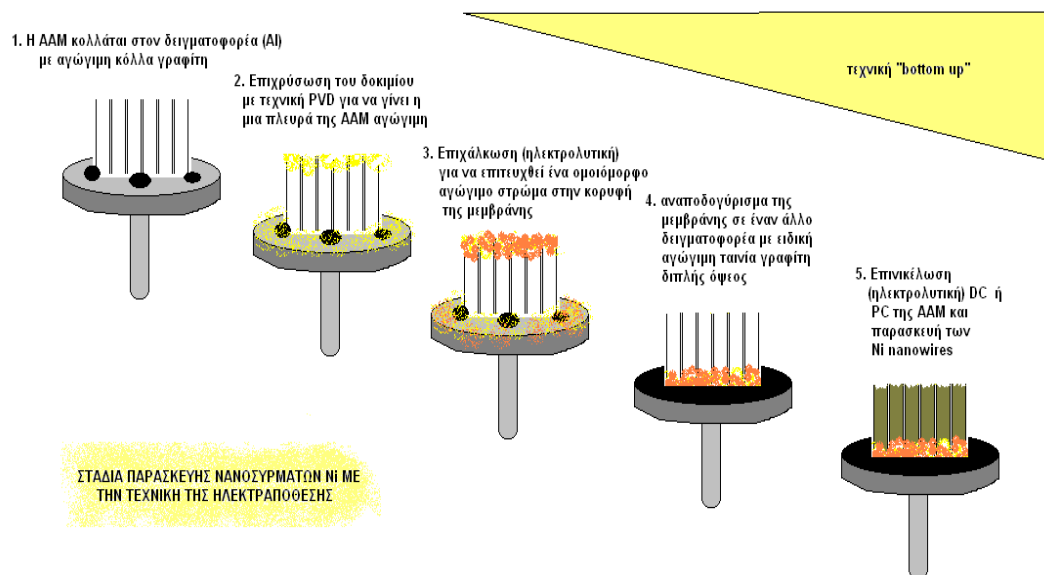
Νανοράβδοι και νανοσύρματα μπορούν να συντεθούν και χρησιμοποιώντας αναλώσιμα υποστρώματα, τα οποία κατευθύνουν χημικές αντιδράσεις. Παρασκευάζονται πρώτα νανοσύρματα ή νανοράβδοι ενός συστατικού στοιχείου και μετά αντιδρούν με χημικές ουσίες που περιέχουν το άλλο επιθυμητό στοιχείο, το οποίο θα δημιουργήσει το τελικό προϊόν.

#### v. **Ηλεκτροαπόθεση (Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση)**

Η *ηλεκτροαπόθεση* είναι μια ηλεκτρόλυση που καταλήγει στην απόθεση στερεού υλικού σε ένα ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαδικασία εμπλέκει: 1) την προσανατολισμένη διάχυση των φορτισμένων σωματιδίων διαμέσου ενός διαλύματος όταν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, και 2) την αναγωγή των φορτισμένων σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια απόθεσης, η οποία λειτουργεί και σαν ηλεκτρόδιο. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε ηλεκτρικά αγωγά υλικά όπως μέταλλα, κράματα, ημιαγωγούς και ηλεκτρικά αγωγά πολυμερή, αφού μετά την αρχική απόθεση το ηλεκτρόδιο διαχωρίζεται από το αντίστοιχο διάλυμα μέσω του υλικού που έχει ήδη αποτεθεί και το ηλεκτρικό ρεύμα πρέπει να περάσει μέσα από το υλικό για να συνεχιστεί η διαδικασία.

Όταν η απόθεση περιορίζεται μέσα σε πόρους μεμβρανών παράγονται νανοϋλικά. Εάν η μεμβράνη απομακρυνθεί, παράγονται νανοράβδοι ή νανοσύρματα. Ηλεκτροχημική απόθεση μπορεί να γίνει και χωρίς τη χρήση πορώδους υποστρώματος, αφού μετά την πρώτη απόθεση, η επόμενη θα γίνεται στις αιχμές της επιφάνειας, με αποτέλεσμα να παράγονται νανοσύρματα. Όμως, στην πράξη δεν γίνεται έτσι μιας και δεν είναι δυνατός ο έλεγχος της ανάπτυξης των συρμάτων. Γι' αυτό, προτιμάται η ηλεκτροαπόθεση να γίνεται σε υποστρώματα με κανάλια επιθυμητού μεγέθους. Το υπόστρωμα προσδένεται σε μια κάθοδο, η οποία έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα απόθεσης (Εικόνα 2.7). Η άνοδος τοποθετείται παράλληλα με την κάθοδο στο ίδιο διάλυμα. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, τα κατιόντα διαχέονται προς την κάθοδο και ανάγονται, φτιάχνοντας έτσι νανοσύρματα με

καλούπια τους πόρους του υποστρώματος. Για να φτιαχτούν σύρματα κα όχι σωλήνες, είναι απαραίτητο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης να γεμίζουν οι πόροι [27].



Εικόνα 2.7. Στάδια παρασκευής νανοςυρμάτων με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης [27]

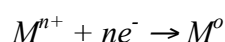
Η μέθοδος παρασκευής νανοςυρμάτων με ηλεκτροαπόθεση έχει τα πλεονεκτήματα να είναι χαμηλού κόστους, απλή στην εφαρμογή και με ικανότητα να σχεδιάζει και να δημιουργεί νανοςύρματα με συγκεκριμένες μαγνητικές ιδιότητες καθορίζοντας από την αρχή το μήκος και τη διάμετρο των πόρων του υποστρώματος. Βρέθηκε ότι η απόσταση ανάμεσα στα σύρματα καθορίζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες

## 2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ Ni ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετάται η παρασκευή νανοςυρμάτων Ni με μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης.

### 2.4.1.Η Χημεία της ηλεκτροαπόθεσης

Η ηλεκτρολυτική απόθεση (ηλεκτροαπόθεση) μετάλλων είναι μια διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του μετάλλου προς απόθεση  $M^{n+}$ . Τα ιόντα αυτά ανάγονται και αποτίθενται στην επιφάνεια της αγώγιμης καθόδου ως μεταλλικό πλέγμα M. Η αναγωγή των ιόντων του μετάλλου  $M^{n+}$  περιγράφεται από την εξίσωση [20-25]:



Για την πραγματοποίηση της απόθεσης, όμως, παίζουν ρόλο και άλλοι φυσικοχημικοί παράγοντες, όπως [21]:

- 1) η φύση της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη,
- 2) η κινητική και ο μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης,
- 3) η πυρηνογένεση και ανάπτυξη κρυστάλλων στο μεταλλικό πλέγμα, τα δομικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων

## 2.5. Η ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες γύρω από της χημικές δράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ηλεκτροαπόθεση και την παρουσία ουσιών που δρουν ως παραμποδιστές της αναγωγής τόσο του νικελίου όσο και του υδρογόνου στην κάθοδο. Για παράδειγμα, υψηλοί ρυθμοί απόθεσης του νικελίου οδηγούν σε μείωση της απόδοσης ρεύματος, το οποίο καταναλώνεται για την αναγωγή του υδρογόνου, εμποδίζοντας την αύξηση του pH στην διεπιφάνεια της καθόδου. Υψηλότερη θερμοκρασία λουτρού όχι μόνο αυξάνει τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του νικελίου, αλλά αυξάνει και την κινητικότητα των ιόντων του λουτρού, όπως  $Ni^{2+}$  and  $H^{+}$ . Μειώνοντας την τιμή του pH του λουτρού αυξάνεται το δυναμικό διάχυσης, μειώνεται το pH της καθόδου, επιπλέον ενισχύεται η έκλυση του υδρογόνου και ταυτόχρονα μειώνεται η απόδοση του ρεύματος (*current efficiency*) [31].

Μία άλλη περίπτωση αφορά στον τρόπο για να ενισχυθεί ο ρυθμός εναπόθεσης Ni, που είναι η μείωση σε χαμηλότερα δυναμικά (πιο αρνητικά) απ ό,τι χρησιμοποιούνται συνήθως . Ωστόσο, σε υψηλό καθοδικό δυναμικό παρουσιάζονται

πρόσθετες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Για παράδειγμα η δημιουργία υδροξειδίων Ni μολύνει τις αποθέσεις Ni και αλλάζει την κρυσταλλική του δομή. Φάνηκε, ωστόσο, ότι με την προσθήκη βορικού οξέος και την έντονη ανάδευση αποφεύγεται η καθίζηση των υδροξειδίων [45].

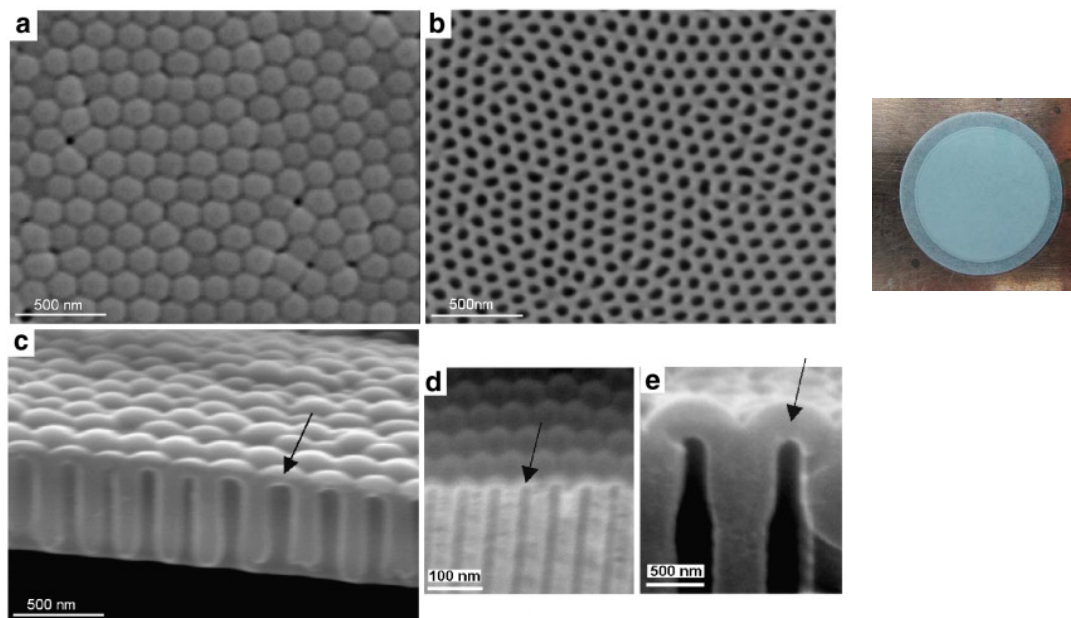
### 2.5.1 Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης

Αρκετοί είναι οι ερευνητές, οι οποίοι μελέτησαν και προσπάθησαν να ερμηνεύσουν την επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης στα παραγόμενα νανοσύρματα και στην επικράτηση κάποιου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στα ηλεκτρολυτικά αποθέματα Ni.

Πιο συγκεκριμένα:

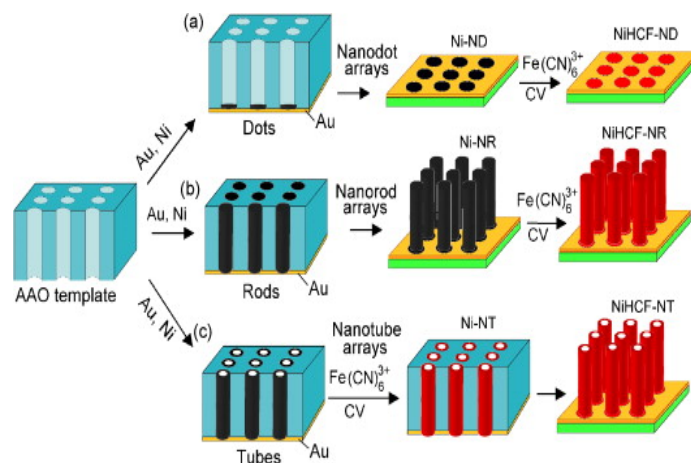
- **Διάμετρος πόρων μεμβράνης**

Η διάμετρος των πόρων, η διαπορική απόσταση και η πυκνότητα των πόρων καθορίζουν τη διάμετρο, την απόσταση και την αριθμητική πυκνότητα των παραγόμενων νανοσυρμάτων, αντίστοιχα (Εικόνα 2.7-2.8).



Εικόνα 2.7.Εικόνα SEM AAM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



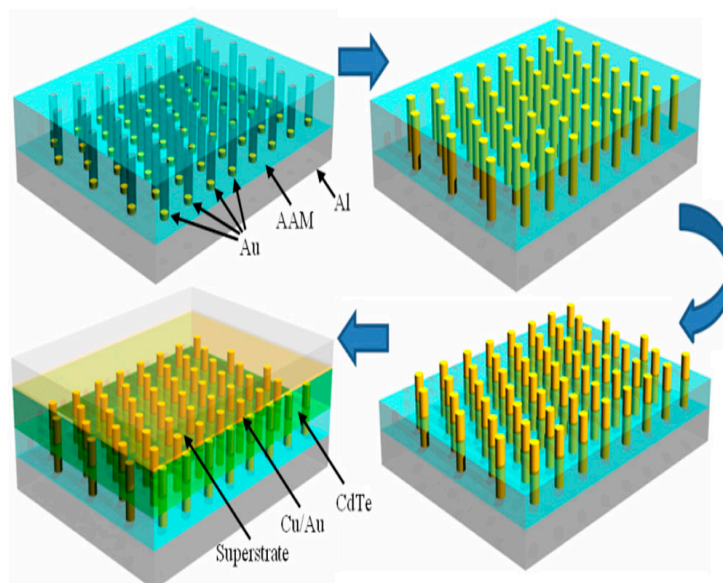


**Εικόνα 2.8.** Παραγωγή νανοησίδων, νανοσωλήνων και νανοσυρμάτων Ni σε μεμβράνες AAM

Η διάμετρος των πόρων παίζει ρόλο στη δημιουργία νανοσυρμάτων ή νανοσωλήνων. Όταν η διάμετρος των πόρων είναι μικρότερη από ένα κρίσιμο μέγεθος, τότε σχηματίζονται αποκλειστικά νανοσύρματα, ανεξάρτητα από την πυκνότητα ρεύματος, γιατί στους στενούς πόρους προωθείται η ανάπτυξη ‘στιβάδα προς στιβάδα’. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι πολύ μεγαλύτερη η κυλινδρική επιφάνεια από την επιφάνεια της βάσης του πόρου. Σε μεγαλύτερες διαμέτρους, η αποτελεσματική πυκνότητα ρεύματος μεγαλώνει και ευνοείται η δημιουργία νανοσωλήνων. Επειδή σε μεγάλους χρόνους ηλεκτροαπόθεσης, οι νανοσωλήνες μετατρέπονται από κάτω προς τα πάνω σε νανοσύρματα, για την παρασκευή νανοσωλήνων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και ο χρόνος απόθεσης [47].

- **Επίδραση αγωγίμου υποστρώματος**

Για να μπορέσει η μεμβράνη να λειτουργήσει ως ηλεκτρόδιο καθόδου κατά την ηλεκτροαπόθεση, είναι απαραίτητο με κάποιο τρόπο να καταστεί αγωγίμη από την μια πλευρά. Για τον παραπάνω λόγο, στις περισσότερες περιπτώσεις πραγματοποιείται ιοντοβολή στην μια πλευρά της μεμβράνης με κάποιο μέταλλο σχήμα, όπως Au, Pt, Ag, Pd, Cu ή κράματά τους, όπως Pt-Pd, Au-Pd, Ga-In (Εικόνα 2.9)



Εικόνα 2.9. Ιοντοεπιβολή Au των μεμβρανών.

Η ύπαρξη στρώματος χρυσού επιτρέπει και σε χαμηλά δυναμικά (που επιλέγονται να εφαρμόζονται για να μην εκλύεται υδρογόνο) να ξεκινά η πυρηνογένεση από πολλά ενεργά κέντρα, ενώ δεν επηρεάζει καθόλου τον προσανατολισμό των κρυστάλλων [48].

Το πάχος του αγώγιμου υποστρώματος μπορεί να ρυθμίσει το αν θα παραχθούν νανοσύρματα ή νανοσωλήνες. Οι Fukunaka et al. βρήκαν ότι όταν το αγώγιμο υπόστρωμα είναι πάρα πολύ λεπτό και επομένως δεν κλείνει καλά τους πόρους της μεμβράνης, αρχικά η απόθεση γίνεται στην περιφέρεια της βάσης των πόρων και δημιουργούνται αρχικά νανοσωλήνες [49].

- **Επίδραση της Εμβάπτισης της AAM στο λουτρό πριν την ηλεκτροαπόθεση**

Στην ηλεκτροαπόθεση παίζει ρόλο η συγκέντρωση των κατιόντων του μετάλλου που θα αποθεθεί κοντά στην επιφάνεια απόθεσης. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει ελεύθερη πρόσβαση σε όλο το βάθος των πόρων. Αυτό απαιτεί την κατάλληλη προετοιμασία της μεμβράνης, έτσι ώστε να έχει καθαρούς πόρους χωρίς αέρα και γεμάτους ηλεκτρολύτη πριν την έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης.

Αφού προηγηθεί καθαρισμός με απιονισμένο νερό, γίνεται εμβάπτιση της πορώδους μεμβράνης στο λουτρό της ηλεκτροαπόθεσης. Αυτό επηρεάζει θετικά την

ομοιομορφία ανάπτυξης των νανοσυρμάτων στο μήκος και την κυλινδρική τους σχήματός τους. Ακόμα και σε μικρότερους χρόνους, παρατηρείται ομοιομορφία στην ανάπτυξη αλλά ελαττωμένο αναλογικά μήκος [50].

- **Θερμοκρασία λουτρού**

Η θερμοκρασία του λουτρού επηρεάζει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των νανοσυρμάτων [51, 46]. Αυτό αξιοποιείται σε συνδυασμό με το δυναμικό και το pH για να παραχθούν μονοκρυσταλλικά νανοσύρματα. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου, ο προσανατολισμός [110] είναι ενεργειακά πιο σταθερός και ευνοείται η ανάπτυξή του, αφού η ενέργεια σχηματισμού του είναι χαμηλότερη από αυτή των [100] και [111].

- **χρόνος απόθεσης**

Η διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης συνδέεται άμεσα με το μήκος των νανοσυρμάτων (μεγάλος χρόνος συνεπάγεται μεγάλη μήκη) [48,54]. Ο χρόνος απόθεσης παίζει ρόλο, όχι μόνο στο μήκος, αλλά και στην παρασκευή νανοσωλήνων ή νανοσυρμάτων κατά το μοντέλο των Li et al. Έτσι, σε λουτρό Watts με το ίδιο δυναμικό (-0,8V) και ίδια θερμοκρασία, παρατηρείται παρασκευή νανοσωλήνων σε μικρό χρόνο (20min) και νανοσυρμάτων σε μεγάλο χρόνο (πάνω από 40min) [42]. Το γεγονός ότι αρχικά η απόθεση νικελίου γίνεται με πολύ αργό ρυθμό (περίοδος επώασης) και μετά ακολουθείται από γραμμική επιτάχυνση της απόθεσης μπορεί να σημαίνει ίσως ότι η απόθεση νικελίου είναι αυτο-καταλυτική διαδικασία [56].

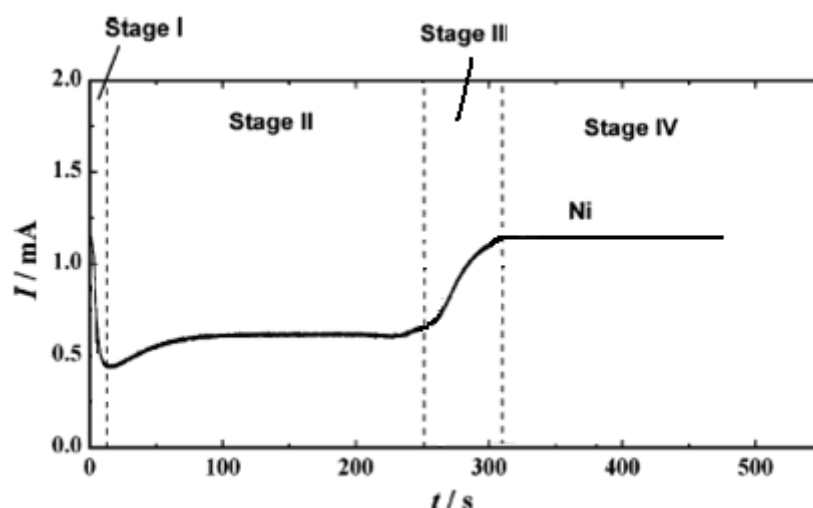
- **εφαρμοζόμενο δυναμικό**

Όταν το δυναμικό απόθεσης είναι υψηλό, αυξάνεται ο ρυθμός πυρηνογένεσης και οδηγεί σε πολυκρυσταλλικά νανοσύρματα [57]. Επιπλέον, σε υψηλό δυναμικό εκλύεται υδρογόνο που εμποδίζει την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, γιατί εμποδίζει τη μετανάστευση μεταλλοϊόντων στους πόρους. Για δυναμικό λίγο μεγαλύτερο από 1V, όπως αναφέρει και ο Pan et al. [46], δημιουργούνται μονοκρυσταλλικά νανοσύρματα, παρά την παραγωγή φυσαλίδων υδρογόνου, η οποία απλώς επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης [57].

Η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού απόθεσης καθορίζει το μήκος των νανοσυρμάτων. Βρέθηκε ότι για ίδιο χρόνο απόθεσης, στα μεγαλύτερα δυναμικά παρατηρείται μεγαλύτερο μήκος νανοσυρμάτων, δηλαδή μεγαλύτερος ρυθμός απόθεσης. Για δεδομένο εφαρμοζόμενο δυναμικό, το μήκος των νανοσυρμάτων ελέγχεται- ρυθμίζεται από το χρόνο απόθεσης και τη διάμετρο των πόρων, ενώ τα νανοσύρματα εμφανίζουν εκλεκτικό προσανατολισμό [100] [50].

- **Ρεύμα απόθεσης**

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης με **σταθερό δυναμικό**, το ρεύμα παίρνει διάφορες τιμές. Ένα τυπικό διάγραμμα ρεύματος- χρόνου φαίνεται στο Σχήμα 2.1 και περιέχει τέσσερα στάδια. Το συγκεκριμένο διάγραμμα προέρχεται από την ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε PC (πολυμερικές) μεμβράνες (διάμετρος 200nm) με υπόστρωμα κράμα Pt-Pd σε ποτενσιοστατικές συνθήκες για δυναμικό 1V [58,59] :



**Σχήμα 2.1:** Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου σε μεμβράνες PC διαμέτρου 200nm και πάχους 10μm. [59].

Αναλυτικά παρατηρούνται οι εξής περιοχές:

Στάδιο 1: (0-20s), το ρεύμα αυξάνεται απότομα (κατ' απόλυτη τιμή) περίπου ως το 1mA και στη συνέχεια μειώνεται απότομα έως τα 0.4mA [58].

Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε μια αρχική μαζική έκλυση υδρογόνου πάνω στην επιφάνεια του αγωγίμου υποστρώματος (π.χ. χρυσού) που προκαλεί την παραγωγή πολλών φυσαλίδων, οι οποίες προκαλούν αύξηση της αντίστασης του διαλύματος.

Μετά ακολουθεί ο σχηματισμός των πρώτων πυρήνων μετάλλου πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα [60].

Στάδιο 2: (20-250s), το ρεύμα παραμένει σταθερό δημιουργώντας το πλατώ των 0.5mA, ενώ σε όλη αυτή τη χρονική διάρκεια λαμβάνει χώρα ηλεκτροαπόθεση εντός των πόρων. Το στάδιο αυτό εξαρτάται από το μήκος των πόρων που θα πραγματοποιηθεί η ηλεκτροαπόθεση [58].

Σε αυτό το στάδιο το ρεύμα μπορεί και να αυξάνεται βαθμωτά με τον χρόνο απόθεσης, ανάλογα με το δυναμικό απόθεσης, γιατί όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό απόθεσης, τόσο μεγαλώνει ο ρυθμός ανάπτυξης [60].

Παρατηρείται ίδια καμπύλη ρεύματος για παρασκευή νανοσυρμάτων διαμέτρου 50-200nm, ενώ για νανοσύρματα διαμέτρων <30nm, το ρεύμα ηλεκτροαπόθεσης έχει πολύ χαμηλότερες τιμές. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι αν οι πόροι είναι πολύ μικρής διαμέτρου, τότε η φαινόμενη καθοδική επιφάνεια είναι λιγότερη από το 5% της συνολικής επιφάνειας της μεμβράνης αν ληφθεί υπόψη ότι όλοι οι πόροι είναι αποτελεσματικοί και συμμετέχουν στην ηλεκτροαπόθεση [58].

Στάδιο 3: (250-300s), αύξηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος μέχρι την τιμή κορεσμού. Το στάδιο διαρκεί περίπου 50s [58].

Σε αυτό το στάδιο μπορεί και να μην παρατηρηθεί απότομη αύξηση του ρεύματος, ιδιαίτερα σε χαμηλά δυναμικά, διότι δεν υπάρχει ομοιόμορφος ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων [60].

Στάδιο 4: (300s- ), το ρεύμα είναι σταθερό στην τιμή κορεσμού (περίπου 1mA). Στο στάδιο 4 είναι σταθερό γιατί τότε γίνεται απόθεση σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ στο στάδιο 3, ένα μέρος των πόρων εξακολουθεί να γεμίζει ενώ στο άλλο μέρος έχει ξεκινήσει η απόθεση στην επιφάνεια [58].

- **Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας**

Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ο τύπος δηλαδή του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση, αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους από την οποία εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του ηλεκτρολυτικού αποθέματος [20,21,31].

Στην κοινή πρακτική χρησιμοποιούνται τρεις τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης: του **συνεχούς ρεύματος (DC, Direct Current)**, του **εναλλασσόμενου ρεύματος (AC, Alternating Current)** και του **παλμικού ρεύματος (PC, Pulse Current)**.

*Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η ηλεκτροαπόθεση νικελίου με επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.*

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί και αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος ( $I/A$ ) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας ( $A/cm^2$ ), δηλαδή της καθόδου

$$J = \frac{I}{d}$$

Από την άλλη, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος (PC) σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής διεργασίας :

- η πυκνότητα του ρεύματος ( $J_p$ : *peak current density*) κατά την εφαρμογή του παλμού,
- ο χρόνος επιβολής του παλμού ( $T_{on}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και
- ο χρόνος διακοπής του παλμού ( $T_{off}$ ), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης.

Από τις πρώτες εφαρμογές παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλων διαπιστώθηκε ότι, η επιβολή των ρευμάτων αυτών εισάγει δύο **βασικά πλεονεκτήματα έναντι της συνήθους εφαρμογής συνεχούς ρεύματος**:

- A. Είναι δυνατή η επίτευξη πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές

ρεύμα. Η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται [61,62].

Β. Η επιβολή των παλμικών ρευμάτων επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης–εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη, αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος, γεγονός το οποίο παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης [63].

Γ. Ο χρόνος χαλάρωσης είναι εποικοδομητικός για αποθέσεις όπου ευνοείται η συναπόθεση υδρογόνου και ο σχηματισμός των φυσαλίδων είναι έντονος. Στην περίπτωση αυτή δίνεται χρόνος να απομακρυνθούν έγκαιρα οι φυσαλίδες και να μην παρεμποδίσουν τη μεταλλική απόθεση και επομένως να υποβαθμίσουν τη ποιότητα των αποθέσεων. Στην περίπτωση των νανο-συρμάτων κατά τη διάρκεια του χρόνου χαλάρωσης δίνεται η δυνατότητα να εκροφηθούν οι φυσαλίδες υδρογόνου που δημιουργούνται μέσα στον πόρο.

## **2.6 ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ Ni ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΙΣ MEMBRANES ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (AAM)**

Η σύνθεση νανοσυρμάτων σε μοτίβα ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας, έχει λάβει αξιοσημείωτη προσοχή, εξαιτίας των μοναδικών δομικών ιδιοτήτων της, όπως την ελεγχόμενη διάμετρο των πόρων, την πολύ κοντινή κατανομή μεγέθους των διαμέτρων των πόρων και το ιδανικό κυλινδρικό σχήμα των πόρων. Ειδικά, η ηλεκτροαπόθεση σε μοτίβα, έχει αποδειχθεί ως αποτελεσματικός τρόπος για την παρασκευή μετάλλων και κραμάτων τους [64].

Για να διευκολυνθεί η παρασκευή νανοσυρμάτων υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας (Whatman Anodisc) με διάμετρο πόρων από 150-300nm και μήκος πόρων 50-60μm [65].

Οι νανοπορώδεις μεμβράνες αλούμινας του εμπορίου (AAM) είναι διάτρητες και έχουν προκαθορισμένες διαμέτρους πόρων, πυκνότητες πόρων και πάχος. Σε αντίθεση, οι εργαστηριακά παρασκευασμένες μεμβράνες έχουν ογκώδη στιβάδα (barrier layer) στον πυθμένα των πόρων τους και οι διαστάσεις ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής τους.

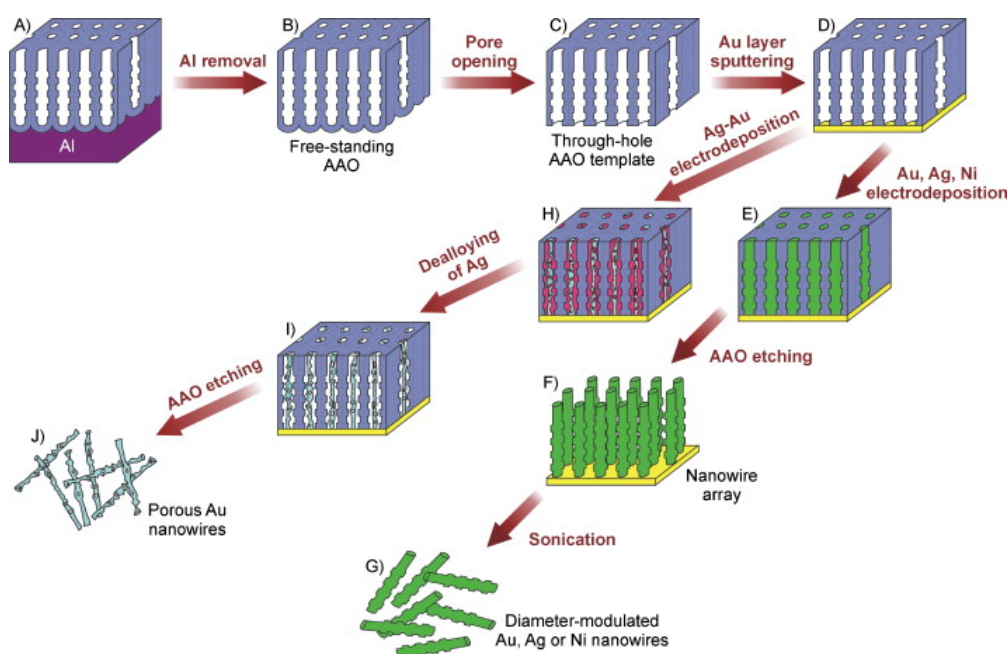
Η χρήση των εργαστηριακά παρασκευαζόμενων μεμβρανών εμφανίζει αρκετές δυσκολίες για την τελική τους χρήση καθώς δίνει ασταθώς και ανομοιόμορφα γεμισμένους πόρους εξαιτίας της παράπλευρης αντίδρασης στην κάθοδο, η οποία οδηγεί σε μερική απομάκρυνση της ογκώδους στιβάδας (barrier layer) με εφαρμογή ρεύματος PC ενώ η μέθοδος DC απαιτεί απομάκρυνση αυτής της στιβάδας με χημική διάβρωση πριν την ηλεκτροαπόθεση. Η δημιουργία νανοσυρμάτων με αυτόν τον τρόπο απαιτεί σταθερές μεμβράνες αλούμινας, δηλαδή μεγάλου πάχους- μεγαλύτερου από 20μm. Αντίθετα, αν η πορώδης αλούμινα έχει πάχος μερικών nm τότε δεν μπορεί να σταθεί ελεύθερη μετά την απομάκρυνση της ογκώδους στιβάδας [43].

Παράλληλα, θα πρέπει να αποθεθεί στη μία πλευρά της μεμβράνης ένα αγώγιμο μεταλλικό στρώμα (Βλέπε ενότητα 2.5.1) έτσι ώστε να επιτευχθεί στη συνέχεια η ηλεκτροαπόθεση και η μεμβράνη να μπορέσει να λειτουργήσει ως κάθοδος. Αυτό το μεταλλικό στρώμα, όμως, μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα μετά την ηλεκτροαπόθεση όταν θα χρειαστεί να απομακρυνθεί από τη μεμβράνη. Γι' αυτό και η ηλεκτροαπόθεση συνεχούς είναι πολύπλοκη σε τέτοιες μεμβράνες. Όταν διατίθενται όμως, AAM μεμβράνες του εμπορίου, όπως στην περίπτωση της διπλωματικής εργασίας, δεν υφίστανται τα παραπάνω προβλήματα.

Η **PC ηλεκτροαπόθεση** αποτελεί έναν πιο αξιόπιστο τρόπο ανάπτυξης ομοιόμορφων και συνεχών νανοσυρμάτων στα templates αλούμινας, εξαιτίας της αποτελεσματικότερης ικανότητας εναπόθεσης υλικών μέσα στο βάθος των πόρων. Η προεπεξεργασία του μοτίβου αλούμινας έχει δύο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος μοιάζει με αυτήν της DC ηλεκτροαπόθεσης που αναφέρθηκε παραπάνω, και γι' αυτό τα μειονεκτήματα της μεθόδου DC υπάρχουν και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Εικόνα 2.11). Όμως, όπως η AC και PC ηλεκτροαπόθεση, η δεύτερη μέθοδος δεν χρειάζεται διάλυση του υποστρώματος αλουμινίου και της ογκώδους στιβάδας. Τα νανοσύρματα ηλεκτροαποτίθενται απευθείας μέσα στους νανοπόρους και η διαδικασία είναι πολύ απλή. Μελέτες με PC



απόθεση, έδειξαν έως και 100% πλήρωση των πόρων με εφαρμογή τροποποιημένου παλμικού ρεύματος. Γι' αυτό και η μέθοδος αυτή κρίνεται από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους για την ηλεκτροχημική παρασκευή νανοσυρμάτων [64]. Ωστόσο με χρήση εμπορικών μεμβρανών, δεν παρουσιάζονται με καμία από τις τρεις μεθόδους ηλεκτροαπόθεσης τα προβλήματα του υποστρώματος αλουμινίου και της ογκώδους στιβάδας καθότι οι εμπορικές μεμβράνες είναι εξαρχής διάτρητες. Το κύριο πρόβλημα στην περίπτωση αυτή είναι η αγωγιμότητα του κάτω μέρους των πόρων, το οποίο πρέπει να λυθεί για να γίνονται ομοιόμορφες αποθέσεις. Και πάλι όμως, με τη μέθοδο PC αναμένονται αποτελεσματικότερες αποθέσεις και πιο ομοιόμορφα νανοσύρματα.



**Εικόνα 2.10.** Σχηματική αναπαράσταση της παρασκευής νανοσυρμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης [45]

### 2.6.1. Η παράπλευρη δράση της παραγωγής υδρογόνου

Με όποιον τρόπο και αν γίνεται η ηλεκτροαπόθεση, λαμβάνει χώρα η ταυτόχρονη δράση της παραγωγής υδρογόνου, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να μειωθεί, αν το διάλυμα κοντά στην επιφάνεια απόθεσης έχει συνεχώς μεγάλη συγκέντρωση σε μεταλλοϊόντα.

Όταν το μέταλλο επικάθεται στη βάση των πόρων, δημιουργείται τοπική μείωση της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων, η οποία περιμένει να αποκατασταθεί με θερμική διάχυση ιόντων από το άνοιγμα του πόρου. Έγινε υπολογισμός του αριθμού των μεταλλοϊόντων που ανάγονται και το αποτέλεσμα δείχνει ότι σε μια περιοχή 70nm κοντά στην επιφάνεια απόθεσης πρακτικά όλα τα μεταλλοϊόντα αποτίθενται κατά τη διάρκεια ενός παλμού (Ton) [43]. Αυτό είναι το 7% των μεταλλοϊόντων που υπάρχουν μέσα στους πόρους της μεμβράνης. Ακολούθως, παρεμβάλλεται ένας αρκετά μεγάλος χρόνος υστέρησης (Toff) ανάμεσα σε δύο παλμούς επιτυχημένης απόθεσης με σκοπό να αποκαθίσταται η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στο βάθος των πόρων και να υπάρχουν αρκετά μεταλλοϊόντα για την επόμενη απόθεση, δηλαδή για τον επόμενο παλμό. Αν ο ρυθμός ηλεκτροαπόθεσης είναι υψηλότερος από το ρυθμό μεταφοράς μέσα στους πόρους, η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων μειώνεται και επικρατεί η παραγωγή υδρογόνου με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η ομογενής απόθεση, να ελαττώνεται ο παράγοντας πλήρωσης των πόρων και η αποτελεσματικότητα του ρεύματος.

Η επιλογή του λουτρού Watts που είναι υψηλής συγκέντρωσης σε μεταλλοϊόντα, αν και μοιάζει με άλλους λιγότερο πυκνούς ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν για ηλεκτροαπόθεση, εξασφαλίζει την καλύτερη μεταφορά των μεταλλοϊόντων στον πόρο. Η απόθεση βασίζεται σε παλμικούς χρόνους απόθεσης, Ton, της τάξης των μs. Όταν ο παλμός δίνει αρνητικό ρεύμα, τότε έχουμε απόθεση. Μετά από τον παλμό απόθεσης, ακολουθεί ένας μικρός παλμός θετικής πόλωσης, για να αποφορτίσει τη χωρητικότητα της ογκώδους στιβάδας (barrier) και να διακόψει το ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια απόθεσης. Ο θετικός παλμός επίσης 'επισκευάζει' τις ασυνέχειες στην ογκώδη στιβάδα. Ο χρόνος ανάπαυσης ανάμεσα στους παλμούς είναι 10ms-5s και εκτός από την αποκατάσταση της συγκέντρωσης στο βάθος του πόρου, βελτιώνει την ομοιογένεια της ηλεκτραπόθεσης και περιορίζει την παραγωγή υδρογόνου. Η ηλεκτραπόθεση συνεχίζεται μέχρι το δυναμικό να πέσει εξαιτίας της εναπόθεσης νικελίου πάνω στη μεμβράνη. Ο χρόνος ανάμεσα στους παλμούς δεν μπορεί να είναι πολύ μικρός γιατί τότε δεν προλαβαίνει να αποκατασταθεί η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στην περιοχή εναπόθεσης, με άμεσο αποτέλεσμα τον σχηματισμό φυσαλίδων υδρογόνου. Αυτές με τη σειρά τους εμποδίζουν τη διάχυση των μεταλλοϊόντων, με αποτέλεσμα να κυμαίνεται ο ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ των πόρων και να διαφέρουν σημαντικά τα μήκη των νανοσυρμάτων. Επίσης, ο χρόνος

δεν μπορεί να είναι πολύ μεγάλος γιατί προκαλείται αλλοίωση τόσο της μεμβράνης αλούμινας, όσο και των συρμάτων από την επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Χρειάζεται λοιπόν ο χρόνος αυτός να είναι ικανοποιητικής διάρκειας για να έχουμε μόνο τα πλεονεκτήματά του [43].

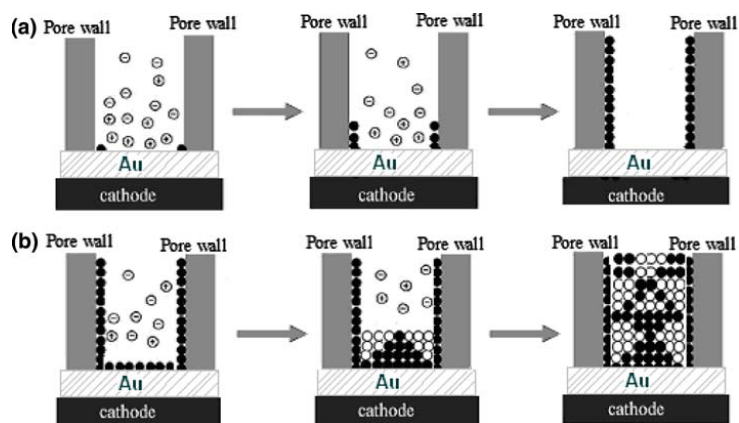
Η Mariana P. Proenca και η ομάδα της παρασκεύασαν με ηλεκτροαπόθεση σε ανοδιωμένη πορώδη αλούμινα διαμέτρου πόρων 50 nm νανοσύρματα νικελίου ποτενσιοστατιά. Έτσι με εφαρμογή σε δυναμικά μεταξύ -0,5 και -4,0 V σε διάλυμα Ag/AgCl και ανάλυση των δοκιμίων, όσον αφορά τις μορφολογικές και μαγνητικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων Ni με ηλεκτρονική μακροσκοπία σάρωσης ακτινών X αποδείχτηκε η ύπαρξη νανοσυρμάτων εκλεκτικού προσανατολισμού κατά [220] σε όλο το φάσμα των δυναμικών. Από τα ίδια πειράματα βρέθηκε ότι σε υψηλά καθοδικά δυναμικά ( $E \leq -2,5V$ ) σχηματίζονται φυσαλίδες  $H_2$  μέσα στους νανοπόρους, σταματώντας έτσι την περαιτέρω απόθεση του Ni. Μαγνητικές μετρήσεις αποκάλυψαν την υψηλή ανισοτροπία του παραχθέντος 'σύρματος' και επέτρεψε να εκτιμηθεί το φυσικό πάχος του στρώματος οξειδίου (~1,5nm) που σχηματίστηκε γύρω από τα νανοσύρματα Ni στο εσωτερικό του προτύπου αλούμινας.[45].

### 2.6.2. Μοντέλο Ανάπτυξης νανοσωλήνων Ni στους νανοπόρους

Μελετώντας την ανάπτυξη νανοσυρμάτων Ni με επιβολή συνεχούς DC ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση, έχουν προταθεί τα παρακάτω μοντέλα [27]:

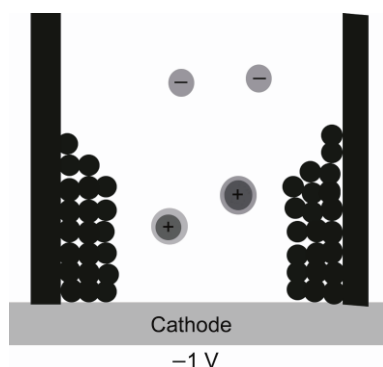
1. Οι **Cao et al** προτείνουν μηχανισμό που αποκαλούν **Current- directed tubular growth (CDTG)**. Αυτοί πιστεύουν ότι οι μεταλλικοί νανοσωλήνες σχηματίζονται όταν ο ρυθμός ανάπτυξης σε διεύθυνση παράλληλη με τη διεύθυνση του ρεύματος είναι μεγαλύτερος του ρυθμού ανάπτυξης κάθετα στη διεύθυνση του ρεύματος, ενώ τα νανοσύρματα σχηματίζονται όταν οι δύο ρυθμοί είναι ίσοι [27].
2. Οι **Li et al** πιστεύουν ότι είναι δύσκολο να καθοριστούν αυτοί οι ρυθμοί στους οποίους αναφέρεται το μοντέλο του Cao και αναπτύσσουν το μοντέλο του μηχανισμού ανάπτυξης που ονομάζεται **brick-stacked wire like growth (BSWG)**. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο τα πρώτα μεταλλικά ιόντα αποτίθενται στους πυθμένες των πόρων στις συνδέσεις των τοιχωμάτων με το

αγώγιμο υπόστρωμα (π.χ. χρυσού, που απαιτείται να τεθεί στη μια πλευρά της μεμβράνης έτσι ώστε να αποτελέσει την κάθοδο κατά την ηλεκτροαπόθεση) εξαιτίας της επιφανειακής ενέργειας προσρόφησης που υπάρχει στα εσωτερικά τοιχώματα των νανοπόρων (Εικόνα 2.11).



**Εικόνα 2.11:** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ανάπτυξης (a) νανοσωλήνων και (b) νανοσυρμάτων στους πόρους ανοδιωμένης αλούμινας. Οι λευκές και μαύρες σφαίρες δείχνουν διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς [68].

3. Οι Narayanan et al πρότειναν έναν μηχανισμό ανάπτυξης νανοσυρμάτων νικελίου που αποκάλεσε Mobility Assisted Growth Process (MAGP), κατά τον οποίο: Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης σε πορώδη υλικά ξεκινά από την επιφάνεια της καθόδου στα σημεία που έρχεται σε επαφή με την κάτω περίμετρο των πόρων (Εικόνα 2.12). Αυτά τα σημεία προσφέρονται ιδανικά για την πρώτη προσρόφηση μετάλλου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης γιατί έχουν χαμηλό αριθμό σύνταξης.



**Εικόνα 2.12** Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης νανοσύρματος κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου [27].

4. Οι Inguanta et al. [60] μελέτησαν την πιθανότητα να εξαρτάται η ανάπτυξη του είδους νανοδομής από το είδος του εφαρμοζόμενου παλμού δυναμικού σε συνδυασμό με την παραγωγή υδρογόνου. Με ηλεκτροαπόθεση PC με τραπεζοειδή κυματομορφή εφαρμοζόμενης τάσης πραγματοποιείται **παρασκευή νανοσυρμάτων**. Με ηλεκτροαπόθεση PC με εφαρμογή τετραγωνικού παλμού πραγματοποιείται **παρασκευή νανοσωλήνων**.
5. Οι E. Michelakaki , K. Valalaki και η A. G. Nassiopolou πραγματοποίησαν μια μελέτη γύρω από το σχηματισμό μεσοσκοπικών σωματιδίων Ni και πλήρωση συνεχόμενων νανοσυρμάτων Ni σε πορώδη στρώματα Si με εύρος πάχους 0,5 μέχρι 4μm με ανισότροπους κατακόρυφους πόρους μέσης διαμέτρου μεταξύ 30-45nm χρησιμοποιώντας παλμική ηλεκτροαπόθεση σε διάλυμα αλάτων Ni. Για τα δεδομένα αυτά μελέτησαν την επίδραση της διάρκειας του παλμού, τον αριθμό των παλμών καθώς και τον συνολικό χρόνο για πλήρωση των πόρων και τα αποτελέσματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μακροσκοπία σάρωσης. Από τη μελέτη τους διαπιστώθηκε ότι η πλήρωση των πόρων ξεκινά με πυρήνωση και σχηματισμό νανοσωματιδίων σε διαφορετικά σημεία των τοιχωμάτων των πόρων κατά μήκος του πόρου και συνεχίζει με την συνένωση των νανοσωματιδίων για να σχηματιστούν συνεχή νανοσύρματα Ni που γεμίζουν πλήρως τους πόρους. Ο μηχανισμός που εμπλέκεται στην πλήρωση των πόρων είναι η πυρήνωση πόρου και η ελεγχόμενη διάχυση- ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Ni που συγχωνεύονται σε νανοσύρματα. Ήδη από την αρχή της διαδικασίας αρχίζει να δημιουργείται ένα μεταλλικό φιλμ στην επιφάνεια των πόρων το πάχος του οποίου αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου της διαδικασίας. Ωστόσο, η παρουσία αυτού του φιλμ δεν εμποδίζει την περαιτέρω πλήρωση των πόρων και των σχηματισμό νανοσυρμάτων εντός των πόρων. Αυτό στηρίζει περαιτέρω το μηχανισμό διάχυσης- ανάπτυξης. Τέλος, αποδείχτηκε ότι η ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων και ο συνεχόμενος σχηματισμός νανοσωλήνων Ni σημειώθηκαν κάτω από συνεχές ρεύμα ηλεκτροαπόθεσης και τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης όταν χρησιμοποιήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις ίδιοι χρόνοι απόθεσης [66].



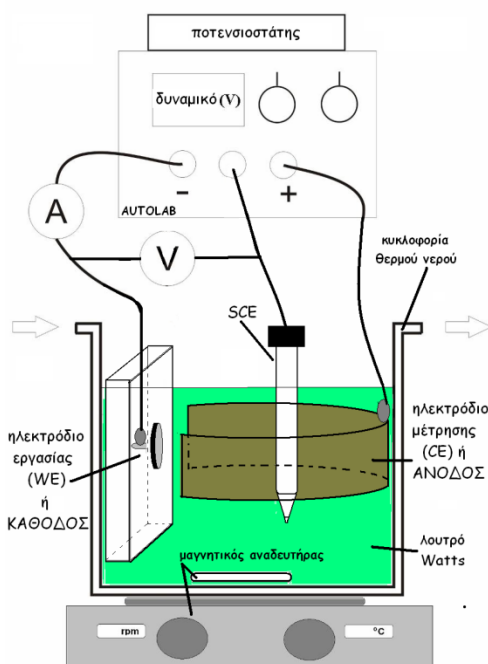
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Πειραματική διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη και η διαδικασία σύνθεσης νανοσυρμάτων και νανοσωλήνων νικελίου με ηλεκτροαπόθεση σε μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας (AAM) σε συνθήκες επιβολής συνεχούς (DC) και παλμικού (PC) επιβαλλόμενου ρεύματος. Περιγράφονται επίσης και οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDX) καθώς και η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μορφολογίας και της σύστασης των παραγόμενων νανοσυρμάτων.

### 3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας φαίνεται αναλυτικά στο σχήμα 3.1 και περιλαμβάνει τα εξής βασικά τμήματα, σε κάθε ένα από τα οποία γίνεται μία σύντομη ανάλυση.



Σχήμα 3.1 . Σχηματική παρουσίαση της συσκευής ηλεκτροαπόθεσης.

### → Ηλεκτρολυτική κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι γυάλινη, διπλού τοιχώματος και χωρητικότητας ενός λίτρου. Η κυψελίδα συνδέεται με θερμοστατούμενο κυκλοφορητή (LAUDA, μοντέλο K2R) και στα διπλά τοιχώματα που διαθέτει κυκλοφορεί νερό θερμοκρασίας 50°C (με τη βοήθεια του κυκλοφορητή), έτσι ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία του λουτρού στην κυψελίδα σταθερή σε αυτή την θερμοκρασία για τις ανάγκες των πειραμάτων. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με προσέγγιση  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

### → Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

1. **Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE):** ως ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος), χρησιμοποιείται η εμπορική μεμβράνη της ανοδιωμένης αλούμινας (AAM) αφού έχει καταστεί αγωγίμο το κάτω μέρος των πόρων της, ώστε να είναι δυνατή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και να πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές δράσεις.
2. **Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE):** ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE) με σύσταση:  $\text{KCl}_{\text{κορ}}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$  και δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0.24 Volts. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως ήδη αναφέρθηκε, θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό, συνεπώς η τιμή του δυναμικού απόθεσης υπολογίζεται ως η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.
3. **Ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE):** ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιείται έλασμα νικελίου καθαρότητας 99,9%, διαστάσεων 4x15cm τοποθετημένο έτσι ώστε να εφάπτεται στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Να σημειωθεί ότι η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου. Σκοπός αυτού είναι να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης. Το υλικό της ανόδου, φαίνεται ότι επηρεάζει το μήκος των παραγόμενων νανοσυρμάτων. Οι Inguanta et al. πραγματοποίησαν ηλεκτροαπόθεση νικελίου σε μεμβράνη αλούμινας με άνοδο αλουμινίου και άνοδο γραφίτη με τις ίδιες συνθήκες και παραμέτρους. Διαπίστωσαν ότι με άνοδο αλουμινίου παράγονται μικρού μήκους νανοςύρματα



ακόμη και σε μεγάλους χρόνους ηλεκτροαπόθεσης, ενώ καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται με τη χρήση ανόδου γραφίτη. Στη δεύτερη περίπτωση μετά από τέσσερις ώρες ηλεκτροαπόθεσης παράχθηκαν νανοσύρματα νικελίου ομοιόμορφου μήκους 14nm, ενώ στην πρώτη περίπτωση με περισσότερο χρόνο ηλεκτροαπόθεσης παράχθηκαν νανοσύρματα μήκους μόλις 2nm [60].

### **ΠΡΟΣΟΧΗ**

*Επειδή οι ατμοί του θερμού λουτρού συντελούν συχνά στη δημιουργία οξειδίων στις μεταλλικές επαφές των ηλεκτροδίων και άρα στην παθητικοποίησή τους, κρίνεται σκόπιμο οι ηλεκτρικές επαφές να ελέγχονται και να καθαρίζονται μετά από κάθε απόθεση και να μονώνονται κατάλληλα έτσι ώστε να έρχονται σε επαφή με όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα ατμών από το λουτρό.*

### **→ Μαγνητικός αναδευτήρας**

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας στον πυθμένα της κυψελίδας για την ανανέωση του λουτρού στην περιοχή της καθόδου και της ανόδου. Η ταχύτητα περιστροφής του είναι περίπου 200rpm κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης, ενώ πριν την πρώτη απόθεση τίθεται σε λειτουργία 24 ώρες πριν.



**Εικόνα 3.1.** Μαγνητικός αναδευτήρας.

### **→ Έλεγχος pH**

Ο έλεγχος του pH του λουτρού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου ηλεκτροδίου υάλου. Το pH του λουτρού μετράται στην αρχή (όπου και είναι

υποχρεωτικό να έχει την τιμή 4) και το τέλος κάθε πειράματος, ενώ η διόρθωσή του στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιούνταν με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ή θεικού οξέος, κατά περίπτωση.

Το pH του λουτρού παίζει μεγάλο ρόλο στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσυρμάτων, τον ρυθμό αύξησής τους, και επιδρά στον προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιπέδων μόνο σε συνδυασμό με το δυναμικό και τη συγκέντρωση του άλατος [21].

Σε υψηλό pH, τα νανوسύματα εμφανίζουν προσμίξεις οξειδίου και υδροξειδίου, ενώ σε πολύ χαμηλό pH, διαβρώνεται η μεμβράνη [57].

Σχετικά με τον ρυθμό ανάπτυξης των νανοσυρμάτων, ο Motoyama et al. υπολόγισαν και βρήκαν ότι σε χαμηλό pH παράγονται στην κάθοδο φυσαλίδες υδρογόνου που μειώνουν τους ρυθμούς ηλεκτροαπόθεσης νικελίου και εμποδίζουν την απόθεση στο βάθος των πόρων. Αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη νανοσωλήνων με λεπτά τοιχώματα [56].

### ➔ Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Η σύσταση ενός ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι καθοριστικής σημασίας για την ηλεκτρολυτική απόθεση γιατί επηρεάζει τη δομή και τις ιδιότητες των αποθέσεων. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα λουτρό τύπου Watts απουσία προσθέτων, του οποίου τα συστατικά και οι αναλογίες τους παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.1.

Έρευνες έχουν αποδείξει ότι κάθε ένα από τα συστατικά του λουτρού Watts έχει συγκεκριμένο ρόλο και σημασία [31]. Συγκεκριμένα:

- Η προσθήκη μεγαλύτερης σε σχέση με τα άλλα συστατικά συγκέντρωσης του θεικού νικελίου οφείλεται στην σημαντική διαλυτότητά του.
- Η παρουσία των ιόντων χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι απαραίτητη για την αποπαθητικοποίηση της ανόδου.

**Πίνακας 3.1.** Σύνσταση λουτρού Watts.

Σύνσταση Λουτρού Watts	Συγκεντρώσεις συστατικών	
<b>NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O</b> (ένυδρο θειικό νικέλιο)	330 g/L	1.18M
<b>NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b> (ένυδρο χλωριούχο νικέλιο)	35 g/L	0.15M
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b> (βορικό οξύ)	40 g/L <sup>1</sup>	0.65M

- Ο ρόλος του βορικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts δεν περιορίζεται μόνο στη ρύθμιση του pH, αλλά η κύρια δράση του είναι ως καταλύτης, αφού κατά την παρουσία του ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου. Η δράση του αυτή πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των ιόντων του νικελίου και του βορικού οξέος και επιτρέπει στο νικέλιο να αποτίθεται ανεμπόδιστα σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ενώ για υψηλότερες τιμές η αναγωγή του υδρογόνου δεν είναι αμελητέα. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι παρουσία βορικού οξέος ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος αυξάνει.

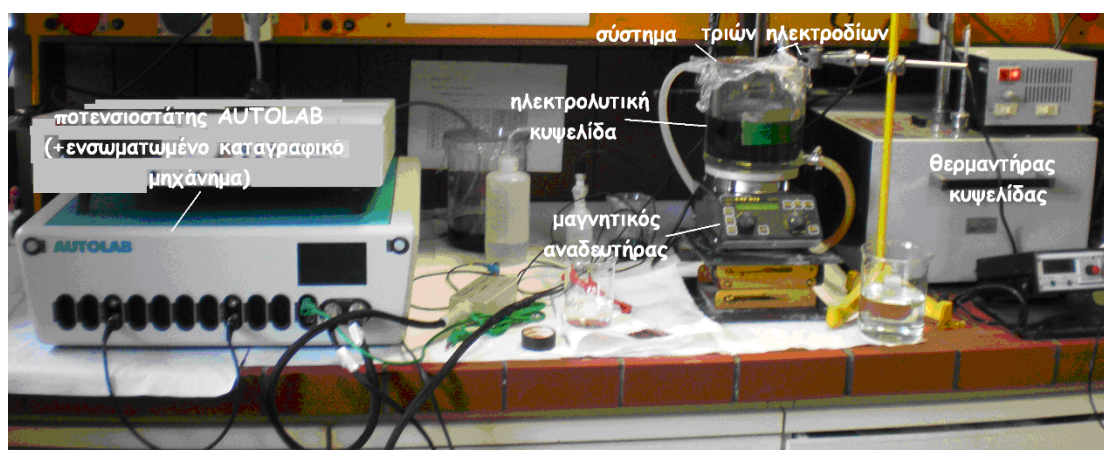
#### ➔ Τροφοδοτικό μηχάνημα – ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη ηλεκτροαπόθεσης ήταν ο AUTOLAB PGSTAT302 (Εικόνα 3.2.), ενώ το λογισμικό ελέγχου και καταγραφής του ηλεκτρονικού υπολογιστή ήταν το NOVA 1.3 Eco Chemie B.V. Ο ποτενσιοστάτης σε συνδυασμό με το αντίστοιχο λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε παρείχαν κατά την εξέλιξη των πειραμάτων τη δυνατότητα επιβολής συστήματος συνθηκών εφαρμοζόμενου ρεύματος με προγράμματα DC και PC, ενώ διαθέτει ψηφιακή καταγραφή των τιμών ρεύματος της απόκρισης του συστήματος στις εφαρμοζόμενες επιβολές δυναμικού.



**Εικόνα 3.2.** Τροφοδοτικό μηχάνημα (ποτενσιοστάτης) AUTOLAB PGSTAT302

Η συνολική διατάξη της ηλεκτροχημικής παρασκευής νανοσωλήνων νικελίου σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος φαίνεται στην Εικόνα 3.3.



**Εικόνα 3.3.** Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης.

### 3.2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ

Η διαδικασία παρασκευής νανοσυρμάτων της σειράς των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. **προκατεργασία των εμπορικών μεμβρανών AAM** ώστε να δράσουν ως ηλεκτρόδια εργασίας,

2. **ηλεκτροαπόθεση νικελίου** στις νανοπορώδεις μεμβράνες αλούμινας (με προγραμματισμό της εφαρμοζόμενης τάσης και της καταγραφής των σημάτων ρεύματος),
3. **τελική κατεργασία μετά την ηλεκτροαπόθεση**, έτσι ώστε να μπορέσουν τα παραγόμενα νανοσύρματα να μελετηθούν ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους με τις μεθόδους SEM, EDAX και XRD .

### 3.2.1. Προκατεργασία των εμπορικών μεμβρανών AAM

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιούνται εμπορικές μεμβράνες αλούμινας της εταιρίας Whatman Anodisc 13 δύο διαφορετικών κατηγοριών που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.2.

*Πίνακας 3.2 Κατηγορίες χρησιμοποιούμενων μεμβρανών*

Χαρακτηριστικά	1 <sup>η</sup> κατηγορία	2 <sup>η</sup> κατηγορία
Είδος	Διάτρητη	Διάτρητη
Σχήμα	Κυκλικός δίσκος	Κυκλικός δίσκος
Διάμετρος	1cm	1cm
Πάχος	60μm	60μm
Μέση διάμετρος πόρων	<b>100nm</b>	<b>200nm</b>

Καθοριστικό στάδιο της ηλεκτροαπόθεσης αποτελεί η προκατεργασία των μεμβρανών.

Οι μεμβράνες θα πρέπει να καταστούν αγώγιμες από την μία τους πλευρά, και να τοποθετηθούν σε ειδικά κατασκευασμένα, για το σκοπό αυτό, βάση, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως κατάλληλο υπόστρωμα (ηλεκτρόδιο εργασίας) για την ανάπτυξη νανοσυρμάτων.

Το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι απόλυτα μονωμένο κατά την εφαρμογή τάσης και τη διέλευση ρεύματος, ώστε ο μόνος επιτρεπτός αγωγίμος δρόμος για τα ιόντα νικελίου στην κάθοδο να είναι οι νανοπόροι αλούμινας της μεμβράνης που οδηγούν στον αγωγίμο πυθμένα του κάθε πόρου όπου και πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση.

Να σημειωθεί ότι οι μεμβράνες είναι πολύ ευθραυστές και απαιτούν ιδιαίτερο χειρισμό. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται κατάλληλη λαβίδα ενώ συνίσταται η χρήση γαντιών κατά την προκατεργασία τους ώστε να απόφευχθεί η φραγή των πόρων από σωματίδια που μεταφέρουν τα γυμνά χέρια.

Η προετοιμασία της μεμβράνης περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Λαμβάνονται δύο ίδιοι ειδικοί δειγματοφορείς αλουμινίου (δειγματοφορέας μετρήσεων SEM), που έχουν ήδη καθαριστεί με ακετόνη σε συσκευή υπερήχων για 5 min και έχουν παραμείνει για κάποια λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος για να στεγνώσουν.

2. Οι δειγματοφορείς μονώνονται περιμετρικά με θερμοπλαστικό υλικό. Έπειτα, με χρήση χαρτοκόπτη φροντίζουμε να μην υπάρχει καθόλου θερμοπλαστικό στην πάνω κυκλική πλευρά των δειγματοφορέων.

3 Στον έναν δειγματοφορέα στην πάνω κυκλική πλευρά τοποθετούμε σε τρία σημεία περιμετρικά υγρή αγωγίμη κόλλα γραφίτη. Χρησιμοποιώντας κατάλληλες λαβίδες, τοποθετούμε μία μεμβράνη AAM στην πλευρά αυτή και πιέζουμε ελαφρά, έτσι ώστε η AAM να κολλήσει στα τρία σημεία με την ειδική κόλλα. Η αγωγίμη αυτή κόλλα στις συνδέσεις της μη αγωγίμης μεμβράνης με τον αγωγίμο δειγματοφορέα διευκολύνει την ιοντοβολή χρυσού που ακολουθεί, δημιουργώντας αγωγίμους δρόμους από τη μεμβράνη στο αγωγίμο υπόστρωμα.

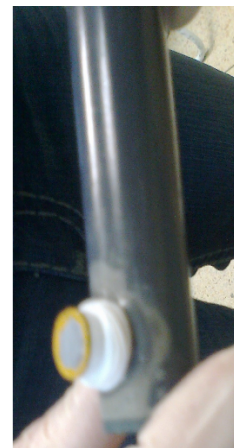
4. Ο δειγματοφορέας με τη μεμβράνη οδηγείται για επιχρύσωση με τη μέθοδο PVD στο μηχάνημα SC7620 Sputter Coater της εταιρίας EMITECH, όπου λαμβάνει χώρα ιοντοβολή Au (sputtering) υπό κενό για 2x180sec ή 3x180sec. Δεδομένου ότι κάθε 15s αποτίθεται ένα στρώμα χρυσού 1.89nm στη μεμβράνη, υπολογίζεται ότι για ιοντοβολή 180s, **το αγωγίμο στρώμα χρυσού που αποτίθεται είναι πάχους 23nm.**

5. Στη συνέχεια, η άνω κυκλική επιφάνεια ενός δεύτερου δειγματοφορέα βάφεται με αγωγίμη κόλλα γραφίτη και αναποδογυρίζουμε πάνω σε αυτόν τον δειγματοφορέα που φέρει την επιχρυσωμένη μεμβράνη, έτσι ώστε η μεμβράνη να κολλήσει στην επιφάνεια με την επιχρυσωμένη πλευρά της. Η μεμβράνη πιέζεται ομοιόμορφα ώστε να αποκτήσει καλή πρόσφυση με την αγωγίμη κόλλα.

7. Τα σπασίματα ή οι ασυνέχειες που μπορεί να παρουσιάσει η μεμβράνη κατά τη διαδικασία του αναποδογυρίσματος μονώνονται με κατάλληλο μονωτικό βερνίκι αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε τα σημεία αυτά να μην έρθουν σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Η μη μόνωση των σημείων αυτών έχει ως αποτέλεσμα κατά τη διέλευση του ρεύματος από το διάλυμα, το ρεύμα να 'προτιμά' να διέλθει από τις αγωγίμες περιοχές, δηλαδή εκείνες που έχει αποκοπεί η μεμβράνη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η διαδικασία για τη δημιουργία του επιθυμητού αποτελέσματος (δημιουργία νανοσυρμάτων-νανοσωλήνων).

Έτσι, κατασκευάζεται μία μεμβράνη στην οποία ο μόνος αγωγίμος δρόμος για να ταξιδέψουν τα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας να είναι μέσα από τα νανοκανάλια της της πορώδους μεμβράνης.

8. Ο δειγματοφορέας με τη μεμβράνη του προηγούμενου σταδίου, τοποθετείται σε ειδική υποδοχή (εικόνα 3.4.), και συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος) για να ξεκινήσει η ηλεκτροαπόθεση.



**Εικόνα 3.4.** Ο δειγματοφορέας με τη μεμβράνη AAM τοποθετείται σε ειδική υποδοχή.

### 3.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ Νί ΣΤΙΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ AAM

Μετά την κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας με τη μεμβράνη αλούμινας κατάλληλα τροποποιημένης ώστε να αποτελέσει αποτελεσματικό ηλεκτρόδιο, όπως

αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, ξεκινά το κατάλληλο στήσιμο της διάταξης ώστε να ξεκινήσει η ηλεκτροαπόθεση.

Τα βήματα που πραγματοποιούνται για να ξεκινήσει η ηλεκτροαπόθεση είναι τα ακόλουθα:

- 1) Το λουτρό Watts, το οποίο έχει σύσταση που παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1, αφήνεται 12h υπό ανάδευση και θερμοκρασία 50°C προκειμένου να διαλυτοποιηθεί πλήρως και να είναι στην κατάλληλη θερμοκρασία για την ηλεκτροαπόθεση.
- 2) Το λουτρό μεταφέρεται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα, όπου και ελέγχεται/ρυθμίζεται το pH του στην τιμή 4. Η ρύθμιση γίνεται με προσθήκη κατάλληλων ρυθμιστικών διαλυμάτων. Έτσι, προστίθενται σταγόνες HCl εάν το pH του λουτρού είναι μεγαλύτερο του 4 και σταγόνες NaOH εάν το pH είναι μικρότερο του 4.
- 3) Βυθίζεται στο λουτρό της κυψελίδας η άνοδος νικελίου, το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα και το ηλεκτρόδιο εργασίας που φέρει την αλούμινα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Τα ηλεκτρόδια χρίζουν κατάλληλης στήριξης ώστε κατά την ανάδευση να παραμένουν ακίνητα και να επιτυγχάνεται σωστή απόθεση στον μεν εργασίας και σωστή μέτρηση στο δε αναφοράς.
- 4) Το δοκίμιο αφήνεται για τουλάχιστον 30min εμβαπτισμένο στο λουτρό για τις μεμβράνες των 200nm ενώ για εκείνες των 100 nm απαιτείται περισσότερος χρόνος μεταξύ 60 και 90 min. Σκοπός αυτού είναι να μπορέσει το διάλυμα να ροφηθεί εντός των πόρων της μεμβράνης μέχρι τον πυθμένα τους.
- 5) Ακολουθεί μόνωση των επαφών με teflon και κάλυψη της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας από πάνω με μεμβράνη έτσι ώστε να μην μπορεί να διαφύγει από το λουτρό το νερό που εξατμίζεται κατά την ηλεκτροαπόθεση εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας όπου λαμβάνει χώρα το πείραμα.
- 6) Τέλος, ρυθμίζεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή το κατάλληλο πρόγραμμα εφαρμογής τάσης (ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση) και χρόνου απόθεσης στο αντίστοιχο λογισμικό του H/Y και γίνεται έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης.



Συνοπτικά οι παράμετροι της ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

**Πίνακας 3.3** Παράμετροι της ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων νικελίου

Παράμετρος ηλεκτροαπόθεσης Ni	Χαρακτηριστικό / τιμή
Λουτρό	Watts
Άνοδος	Νικέλιο
Ανάδευση	200-280rpm
pH	4
Θερμοκρασία	50-55 °C
Εφαρμοζόμενη τάση	-1.35 V (DC ή PC)
Χρόνοι	3,600-75,000 s

### 3.3 ΤΕΛΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Μετά το πέρας της ηλεκτροαπόθεσης, οι μεμβράνες επιχρυσώνονται για άλλη μια φορά με ιοντοβολή, αλλά τώρα για 60s, δηλαδή επικαλύπτονται με ένα στρώμα χρυσού περίπου ίσο με 7,5 nm. Αυτό γίνεται για να είναι καλύτερης ποιότητας οι μικροφωτογραφίες SEM που λαμβάνονται στη συνέχεια, πιο εύκολη η ανάλυση EDAX και να είναι λιγότερος ο θόρυβος του σήματος κατά την ανάλυση XRD.

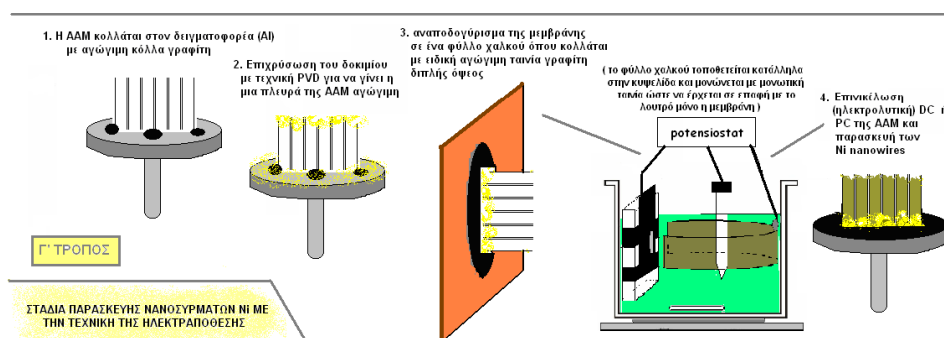
Οι μεμβράνες, όπως λαμβάνονται μετά από τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, μπορούν να παρατηρηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) έχοντας όψη της πάνω πλευράς των πόρων (top view). Αν οι μεμβράνες εμβαπτιστούν στιγμιαία σε υγρό άζωτο, κόβονται πολύ εύκολα.

Τοποθετώντας την κομμένη μεμβράνη σε μια από τις τέσσερις περιμετρικές πλευρές ενός αγωγίμου κυβικού δειγματοφορέα με το κόψιμο προς τα πάνω, είναι εφικτή η όψη μιας πλάγιας τομής της γεμισμένης με νικέλιο μεμβράνης.

Για να απομονωθούν τα νανοσύρματα νικελίου από την μεμβράνη αλούμινας, η μεμβράνη με τα νανοσύρματα εμβαπτίζεται για 40min στους 30°C σε διάλυμα NaOH 1M σε λουτρό υπερήχων. Αν τα νανοσύρματα δεν έχουν κάποια στήριξη από την άλλη πλευρά της μεμβράνης και διασκορπίζονται στο διάλυμα NaOH, τότε τα απομονώνουμε από το διάλυμα με χρήση μαγνήτη.

Σε περίπτωση που πρέπει να πραγματοποιηθεί μερική διάλυση της μεμβράνης, τότε χρησιμοποιείται διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης, δηλαδή διάλυμα NaOH 0.5M και πραγματοποιείται απλή εμβάπτιση μέσα σε αυτό σε θερμοκρασία δωματίου, για 10-20min και χωρίς τη χρήση της συσκευής υπερήχων.

Όλη η παραπάνω διαδικασία παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.2):



**Σχήμα 3.2.** Στάδια παρασκευής νανοσυρμάτων με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε μεμβράνες AAM.

### 3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η δομή, η μορφολογία, η σύσταση και οι ιδιότητες των παραγόμενων νανοσυρμάτων νικελίου, είναι οι ακόλουθες:

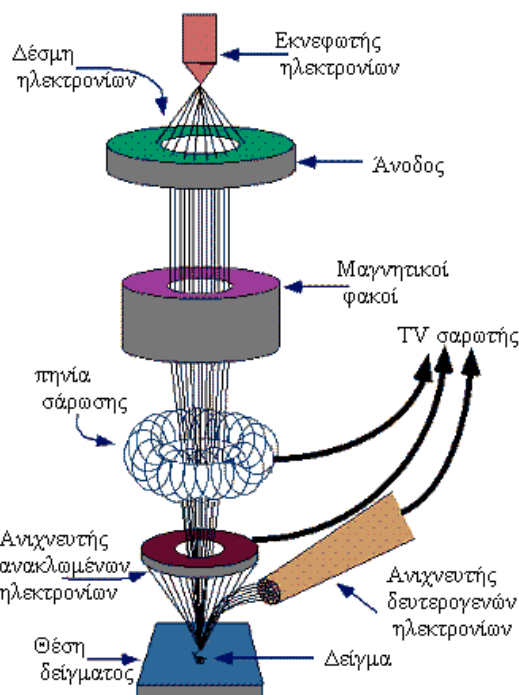
- Η μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών των δοκιμίων αλλά και των κάθετων τομών τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

- Η μελέτη της στοιχειακής σύνθεσης των παραγόμενων δοκιμίων και η στοιχειακή χαρτογράφηση των επιφανειών, πραγματοποιήθηκε και με ανάλυση με διασπορά ακτίνων X (EDAX).
- Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου στα νανοσύρματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).

### 3.4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) [27]

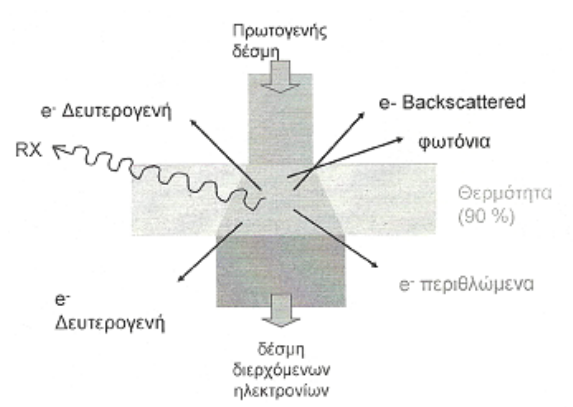
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου κι ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας .

Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας, ενώ χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. Μπορεί να δώσει ανάλυση δειγμάτων 10 nm ή και λιγότερο και να χρησιμοποιηθεί σε σκληρές επιφάνειες. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, παρουσιάζεται στο Εικόνα 3.5. που ακολουθεί.



**Εικόνα 3.5.** Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών, με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται, είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος, όπως περιγράφεται στην εικόνα 3.6.



**Εικόνα 3.6.** Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην επιφάνεια μεταλλικού δείγματος.

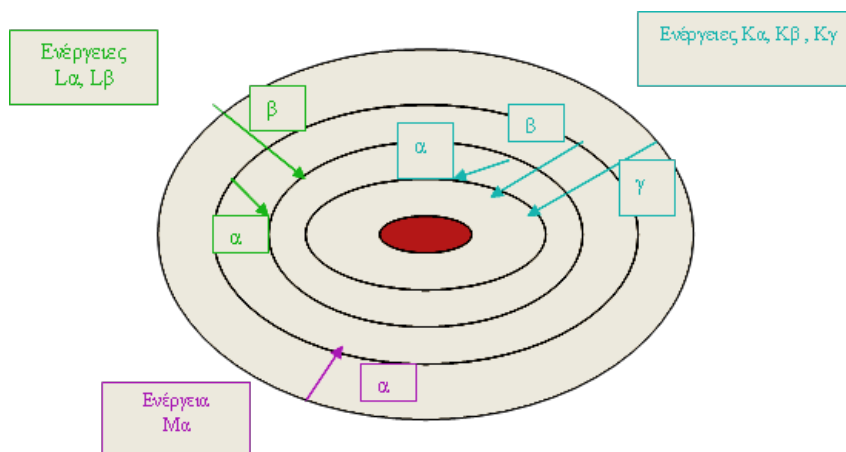
Στην περίπτωση των μη αγώγιμων υλικών, όπως των επιφανειών  $Al_2O_3$ , είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να γίνουν αγώγιμες, προκειμένου να μπορούν να παρατηρηθούν με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Για να γίνει αυτό, κρίνεται απαραίτητο η επιφάνεια προηγουμένως να καλύπτεται με μια λεπτή (πάχους λίγων nm) επίστρωση με τεχνική PVD, συνήθως λευκόχρυσου, χρυσού ή γραφίτη .

### 3.4.2. Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDAX) [27]

Η ανάλυση διαχεόμενης ενέργειας, EDAX (ή EDS ή EDX), είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μιας επιφάνειας. Το σύστημα EDAX δεν λειτουργεί αυτόνομα αλλά σε συνδυασμό με το SEM.

Κατά την ανάλυση το δείγμα βομβαρδίζεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τα ηλεκτρόνια που βομβαρδίζουν το δείγμα συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος και τα απομακρύνουν από την θέση τους. Οι κενές αυτές θέσεις καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια μεγαλύτερης ενεργειακής στοιβάδας. Όταν τα ηλεκτρόνια αυτά μεταπίπτουν στις ενεργειακά ασθενέστερες θέσεις αποβάλλουν ένα ποσό ενέργειας με την μορφή ακτίνων X. Η ποσότητα της ενέργειας που ελευθερώνεται από το μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο εξαρτάται από το ποια στιβάδα φεύγει και σε ποια καταλήγει (Εικόνα 3.7).



**Εικόνα 3.7.** Απεικόνιση ενεργειών κατά την μεταφορά των ηλεκτρονίων από μεγαλύτερες σε χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες [27]

Επίσης, τα άτομα κάθε στοιχείου εκπέμπουν μοναδικές ποσότητες ενέργειας κατά την μετακίνησή τους. Μετρώντας τα ποσά της ενέργειας που παρουσιάζονται στις ακτίνες

X που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια του βομβαρδισμού με δέσμη ηλεκτρονίων μπορούμε να προσδιορίσουμε την ταυτότητα των ατόμων αυτών.

Το αποτέλεσμα που δίνει το EDAX είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Αυτό το φάσμα είναι η γραφική απεικόνιση της συχνότητας των ακτίνων X που εκπέμπεται από κάθε επίπεδο. Η γραφική αυτή απεικόνιση περιλαμβάνει κορυφές που αντιστοιχούν στα ενεργειακά επίπεδα που περιλαμβάνουν περισσότερες ακτίνες X. Κάθε κορυφή είναι μοναδική για κάθε άτομο και αντιστοιχεί σε μοναδικό στοιχείο. Η υψηλότερη κορυφή στο διάγραμμα EDAX που αντιστοιχεί σε ένα δείγμα, δείχνει την ύπαρξη του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα στη μεγαλύτερη συγκέντρωση από ό,τι τα υπόλοιπα (πιο χαμηλές κορυφές στο διάγραμμα). Η συσκευή SEM-EDAX που χρησιμοποιήθηκε για τη διπλωματική εργασία απεικονίζεται στην εικόνα 3.8.



**Εικόνα 3.8.** Σύστημα SEM με EDAX της εταιρείας FEI-QUANTA 2000.

Για να μπορέσουν να γίνουν ορατές στο SEM οι επεξεργασμένες επιφάνειες, όταν θα περιέχουν  $Al_2O_3$  (ακόμα και αν περιέχουν Ni που είναι αγωγίμο), είναι προτιμότερο πρώτα να ιοντοβολούνται με ένα αγωγίμο στρώμα Au πάχους λίγων nm έτσι ώστε να γίνονται καλύτερα ορατές στο SEM.

### 3.4.3. Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών νανοσυρμάτων νικελίου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X και τη βοήθεια διαγραμμάτων περίθλασης τύπου Debye-Scherrer.

Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των απλών και σύνθετων αποθεμάτων νικελίου πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου Siemens και μοντέλου D 5000.

Η εφαρμογή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων X στηρίζεται στην αρχή σύμφωνα με την οποία, το φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μια ορισμένη διεύθυνση, εκδηλώνεται μόνον όταν:

- τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία “σε φάση” προς τη διεύθυνση αυτή και
- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος.

Στην περίπτωση κατά την οποία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το φαινόμενο της περίθλασης από μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων  $\{hkl\}$ , εκδηλώνεται μόνον όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg [27, 67].

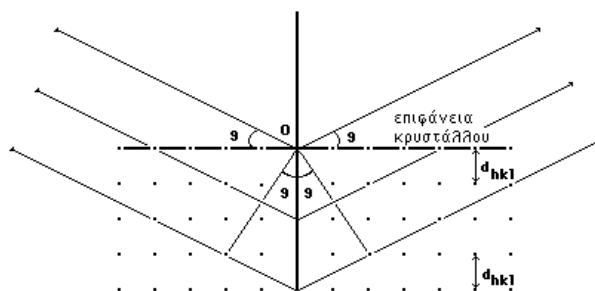
Έτσι λοιπόν, εάν  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας X πάνω σε μια συστοιχία παράλληλων επιπέδων  $\{hkl\}$  (Εικόνα 3.9), τα οποία βρίσκονται σε απόσταση  $d_{hkl}$  το ένα από το άλλο (σχήμα 5.10) θα συμβεί περίθλαση όταν ικανοποιηθεί η σχέση:

$$2 d_{hkl} \times \eta\mu\theta = n \times \lambda \quad \text{Συνθήκη του Bragg}$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X και  $n$  η τάξη περίθλασης,  $n = 1, 2, 3, \dots$

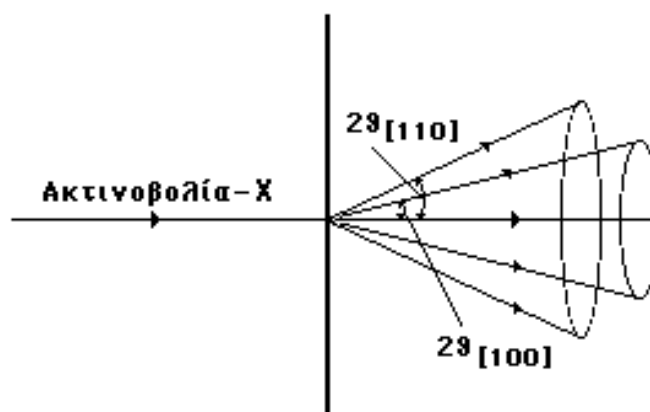
Συνεπώς, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X, θα πρέπει να ισχύει:

$$d_{hkl} > \lambda / 2 \quad (5.2)$$



**Εικόνα 3.9:** Περίθλαση ακτίνων X πάνω σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων {hkl} [27,67]

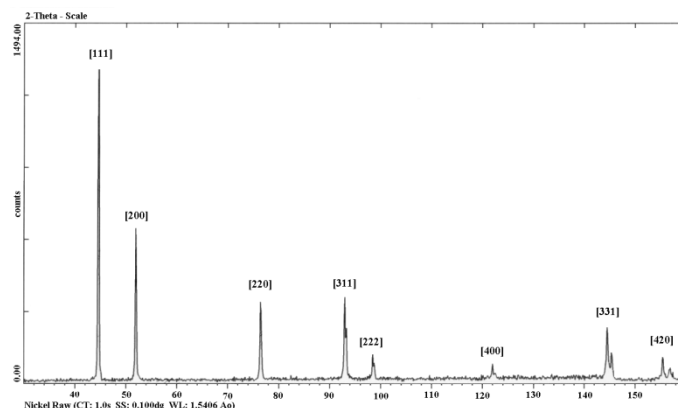
Η εφαρμογή της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων X στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλινών επιτυγχάνεται με τη μέθοδο Debye – Scherrer (DS), στο περιθλασίμετρο Siemens που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με τη μέθοδο DS, ένα πολυκρυσταλλικό και με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό πρότυπο δοκίμιο νικελίου (σκόνη νικελίου), όταν περιστρέφεται κατά γωνία  $\theta$  δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία X, η οποία περιθλάται – κατά τη συνθήκη του Bragg – όποτε προσπίπτει σε συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων (εικόνα 3.10), με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία X και ημιγωνία  $2\theta$ , οι οποίοι σχηματίζονται από τις περιθλώμενες ακτίνες και αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα του νικελίου.



**Εικόνα 3.10:** Σχηματική περιγραφή της μεθόδου Debye – Scherrer [67].



Η προβολή των κόνων αυτών, στην περίπτωση της τυχαία προσανατολισμένης πρότυπης σκόνης νικελίου και η καταγραφή των αντίστοιχων εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων συναρτήσει της γωνίας  $\theta$ , δίνουν ένα φάσμα γραμμών οι οποίες αποτελούν το διάγραμμα αναφοράς DS του νικελίου (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 3.3:** Διάγραμμα αναφοράς DS σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών [67].

Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης νικελίου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που προκύπτουν από τα διαγράμματα DS των αποθεμάτων νικελίου. Σημειώνεται ότι το πρότυπο δοκίμιο του νικελίου πρέπει να συνίσταται από κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων. Επίσης, σε κάθε σκόνη στερεού σώματος με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό, αντιστοιχεί για συγκεκριμένο μήκος κύματος  $\lambda$ , ένα καθορισμένο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, το οποίο προκύπτει από τη συμβολή και ενίσχυση των περιθλώμενων κυμάτων στις διάφορες σειρές των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων του. Σημειώνεται ότι για την εμφάνιση του πρότυπου διαγράμματος αναφοράς η μέτρηση του προτύπου δοκιμίου γίνεται με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατιστική απόκλιση των αποτελεσμάτων [67].

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αποστάσεις  $d_{hkl}$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του νικελίου και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης  $\theta_{hkl}$ , όπου για μονοχρωματική ακτινοβολία X (μήκος κύματος  $\lambda_{Cu\ ka} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) εκδηλώνεται

συμβολή των κυμάτων. Επίσης, παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου των πειραματικά προσδιοριζόμενων εντάσεων των γραμμών περίθλασης,  $I_{hkl}$  προς τις θεωρητικές εντάσεις  $I_{ohkl}$  των γραμμών της σκόνης νικελίου.

**Πίνακας 3.4:** Θεωρητικές εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni [27,67]

hkl	$d_{hkl}$ (Å)	$\theta_{hkl}$	$I_{hkl} / I_{ohkl}^0$
111	2,0338	22,252	100
200	1,7617	25,922	42
220	1,2461	38,183	21
311	1,0625	46,470	20
222	1,0171	49,220	7
400	0,8810	60,961	4
331	0,8084	72,327	14
420	0,7880	77,816	15

Σημειώνεται ότι μειονέκτημα της χρήσης αντικαθόδου Cu ( $\lambda_{Cu\ ka} = 1,5406$  Å) είναι ότι είναι δυνατή η διερεύνηση του φάσματος μόνο έως τη γραμμή [420], πράγμα που δεν επιτρέπει την ταυτοποίηση του εκλεκτικού προσανατολισμού [211]. Η ύπαρξη του προσανατολισμού αυτού διαπιστώνεται από την παρουσία του ψευδοπροσανατολισμού [311], σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των ερευνητών ομάδων των Spyrellis και Amblard [67].

➤ **Προσδιορισμός του Εκλεκτικού Προσανατολισμού των Κρυσταλλιτών**

Η ανάλυση ενός προσανατολισμένου αποθέματος νικελίου στο περιθλασίμετρο ακτίνων X δίνει ένα διάγραμμα DS που αποτελείται από ένα φάσμα γραμμών, των οποίων οι εντάσεις δεν εμφανίζουν τη θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία  $I_{hkl} / I_{0hkl}$  του προτύπου δοκιμίου σκόνης Ni, επομένως δεν οδηγούν απ' ευθείας σε βέβαια αποτελέσματα σχετικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό του υπό εξέταση δοκιμίου.

Σε κάθε διάγραμμα, η αποτίμηση των κορυφών, και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των “ανοιγμένων εντάσεων”, δηλαδή με τον υπολογισμό του συνόλου των λόγων:

$$R_{hkl} = I_{hkl} / I_{hkl}^0 \quad (3.1)$$

Όπου  $I_{hkl}$  οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων, και

$I_{0hkl}$  οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαία προσανατολισμένο.

Από το διάγραμμα αναφοράς ενός πρότυπου δοκιμίου σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό και διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες του αποθέματος, προσδιορίζεται για κάθε γραμμή hkl η ένταση  $I_{0hkl}$ . Στον πίνακα 3.4 αναγράφεται το σύνολο των εντάσεων  $I_{0hkl}$  των έντεκα πρώτων γραμμών του νικελίου [67].

Επιπλέον, η εξέταση του συνόλου των ανηγμένων εντάσεων ( $R_{hkl}$ ) δεν επιτρέπει μόνον τον προσδιορισμό του **εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών**, αλλά και την εκτίμηση του όγκου των κρυσταλλιτών του δείγματος που παραμένει απροσανατόλιστος.

**Πίνακας 3.4:** Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni [67].

hkl	I <sub>0</sub> hkl
111	1332
200	661
220	376
311	398
222	210
400	163
331	272
420	303

Ο επικρατών εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κάθε δείγματος προσδιορίζεται μετά την ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση και την επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων με τη μέθοδο του «*σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού (relative texture coefficient), RTC(hkl)*» [67].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιείται, είναι δυνατή η διερεύνηση του φάσματος των δειγμάτων νικελίου ως την κορυφή (420). Δηλαδή, οι ανιχνεύσιμες κορυφές είναι οι έξι ακόλουθες: (111), (200), (220), (311), (331) και (420), αφού οι (222) και (400) είναι πολλαπλάσιες των δύο πρώτων. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, RTC(hkl), για τα αποθέματα Ni, ορίζεται ως ο λόγος:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{I_{s(hkl)}}{\sum_{i=1}^6 \frac{I_{p(hkl)}}{I_{s(hkl)}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

όπου  $I_{s(hkl)}$  είναι οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων Ni,

$I_{p(hkl)}$  είναι οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου πρότυπου δοκιμίου σκόνης Ni, που μετράται στις ίδιες συνθήκες, και

$1 < i < 6$ , όπου  $i$  οι ανιχνεύσιμες κορυφές του Ni με τη χρήση αντικαθόδου Cu.

Με τη βοήθεια της σχέσης 3.2, τελικά, ο συντελεστής  $RTC_{(hkl)}$  ορίζεται ως:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{R_{hkl}}{\sum_{i=1}^6 R_{hkl}} \times 100\%$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι κάθε κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός για τον οποίο ισχύει **ότι  $RTC > 16.67\%$** , θα είναι εκλεκτικός προσανατολισμός του δείγματος, ενώ ο επικρατών προσανατολισμός του θα είναι εκείνος για τον οποίο ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού είναι ο μέγιστος,  $RTC_{max}$ .

*Στην εργασία αυτή ελήφθησαν υπόψη οι τέσσερις από τις έξι κορυφές περίθλασης, δηλαδή οι (111), (200), (220) και (311). Επομένως, κάθε κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός για τον οποίο ισχύει  **$RTC > 25\%$**  θα είναι εκλεκτικός προσανατολισμός του δείγματος, ενώ ο επικρατών θα είναι εκείνος όπου ο συντελεστής  $RTC$  είναι ο μέγιστος.*



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

*Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία καθώς και τα αποτελέσματα της μελέτης αυτών σχετικά με τη μορφολογία και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των παραγόμενων νανοσωλήνων νικελίου ως συνάρτηση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης, έτσι όπως προέκυψαν μετά από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD και την παρατήρηση μικροφωτογραφιών από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.*

### 4.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα έρευνα, παρασκευάστηκαν νανοςύρματα Ni, χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας με εφαρμογή ηλεκτραπόθεσης Ni από τυπικό λουτρό Watts. Για τη μελέτη των παραγόμενων νανοςυρμάτων Ni χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί χρόνοι επιχρύσωσης των μεμβρανών, μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους δύο διαφορετικών μεγεθών, και επιβλήθηκαν συνεχές (DC) αλλά και παλμικό ρεύμα (PC) καθώς και διαφορετικοί χρόνοι παλών  $T_{on}$  και  $T_{off}$  στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος. Συνοπτικά, στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στην εργασία αυτή. Τα αποτελέσματα των ηλεκτροαποθέσεων, δηλαδή η μορφολογία, η δομή και η σύσταση των παραγόμενων νανοςυρμάτων μελετήθηκαν με τις μεθόδους SEM και XRD αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1. Παρασκευή νανοσυρμάτων νικελίου με περιγραφή των δειγμάτων που συντέθηκαν στην εργασία αυτή

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΤΥΠΟΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ (sec)	ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ(nm)	ΕΠΙΧΡΥΣΩΣΗ (sec)
A1	DC	3600	200	2x180
A2	DC	3600	200	3x180
A3	DC	3600+1800	100	3x180
A4	PC	5on/5off	200	3x180
A5	PC	5on/5off	200	3x180
A6	PC	1on/9off	200	3x180
A7	DC	3600	100	4x180
A8	PC	5on/5off	100	4x180
A9	PC	7on/3off	100	4x180
A10	PC	1on/9off	100	4x180
A11	PC	3on/7off	100	4x180

Τα δοκίμια αυτά παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία που περιγράφηκε λεπτομερώς στην προηγούμενη ενότητα (κεφάλαιο 3). Η εφαρμοζόμενη τάση, το pH του λουτρού και η ταχύτητα ανάδευσης κυμαίνονται στις τιμές του πίνακα 3.3 (μοναδική σημαντική απόκλιση όσον αφορά το τελικό pH ήταν εκείνη του δείγματος A11 με  $pH_{\text{τελικό}}=4,32$ ).

Σκοπός των πειραμάτων είναι να μελετηθεί η μορφολογία των νανοσυρμάτων Ni σε διαφορετικές επιβαλλόμενες συνθήκες απόθεσης καθώς και να προσδιοριστούν αδυναμίες και εμπόδια κατά την παρασκευή.

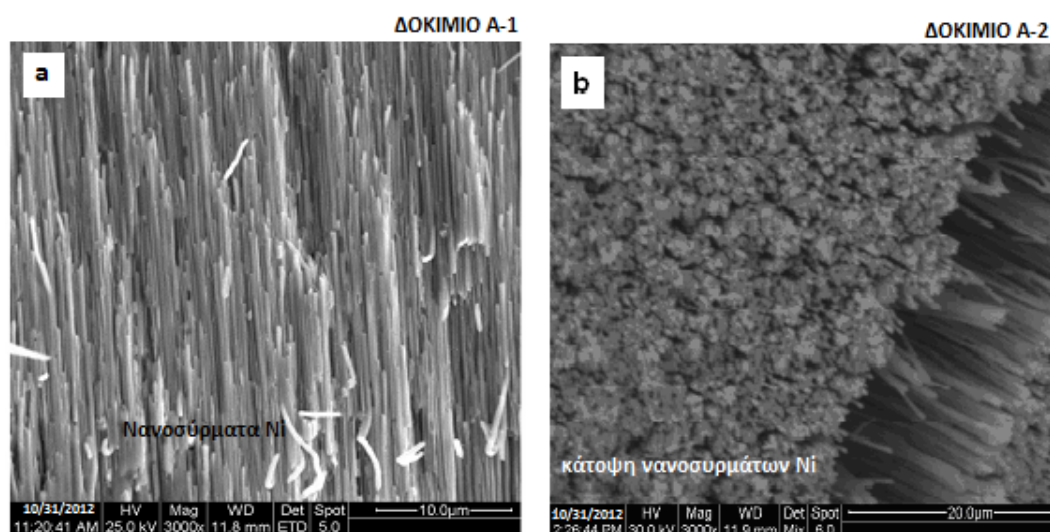
Από τα πειράματα φάνηκε πως τέτοια μπορεί να είναι η **κακή πρόσφυση της μεμβράνης στο αγώγιμο υπόστρωμα** που οδηγεί σε ελάχιστη, μηδενική ή και ανομοιόμορφη απόθεση Ni. Ωστόσο, αντίστοιχα προβλήματα φάνηκε να παρουσιάζονται και από τη **μη καθαρότητα του λουτρού**. Επιπλέον, **επιβολή διαφορετικών χρόνων επιβολής ρεύματος** απέδειξαν την αναμενόμενη υπερπλήρωση πόρων με επακόλουθο **σχηματισμό υπερκείμενου στρώματος νικελίου κατά την επιβολή συνολικών μεγάλων χρόνων απόθεσης**.



Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι παράγοντες της διαδικασίας παραγωγής των νανοσωλήνων που μελετήθηκαν.

#### 4.1.1 Χρόνος επιχρύσωσης

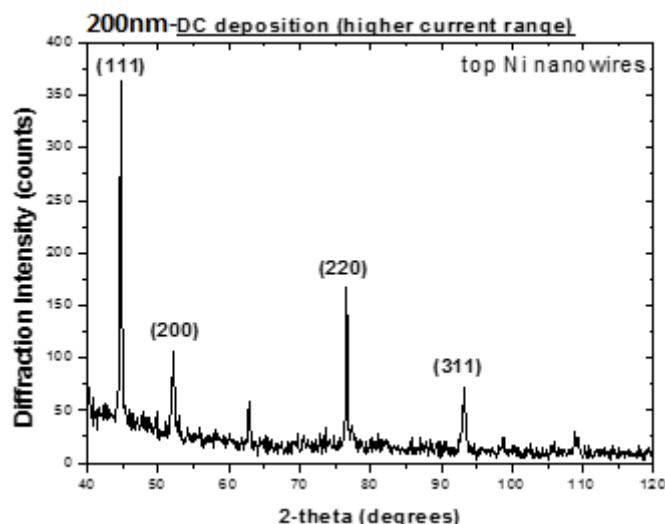
Τα δείγματα A1 και A2 υποβλήθηκαν στις ίδιες συνθήκες απόθεσης Ni (συνεχές DC) με τη μόνη διαφορά ότι το μεν πρώτο δείγμα υποβλήθηκε σε διαδικασία επιχρύσωσης για χρόνο 2x180sec το δε A2 για χρόνο 3x180sec.



**Εικόνα 4.1.** Μικροφωτογραφίες SEM δοκιμίων A-1, A-2. α)κάθετη τομή, β)κάτοψη.

Από τις μικροφωτογραφίες SEM της εικόνας 4.1 φαίνεται πως η επιχρύσωση 3x180sec δίνει πιο ομοιόμορφο σχηματισμό νανосуρμάτων Ni σε σχέση με το δείγμα που υποβλήθηκε σε επιχρύσωση για χρόνο 2x180sec.

Η ανάλυση ακτίνων X κατέγραψε διαγράμματα περίθλασης των δοκιμίων A1 και A2 όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.

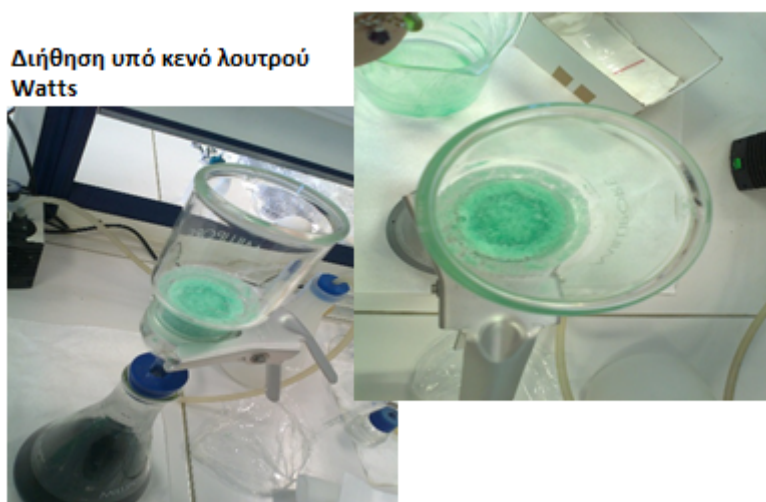


Σχήμα 4.1 Ανάλυση XRD (ακτινών X) δοκιμίου A-1.

Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται πως ο επικρατέστερος εκλεκτικός προσανατολισμός είναι ο [211] ο οποίος υποδηλώνεται από την ενίσχυση κορυφών περίθλασης (111) και (311) [27,67]. Ωστόσο, εμφανίζεται και σε αρκετά μεγάλο ποσοστό και εκλεκτικός προσανατολισμός [110].

#### 4.1.2 Καθαρότητα λουτρού

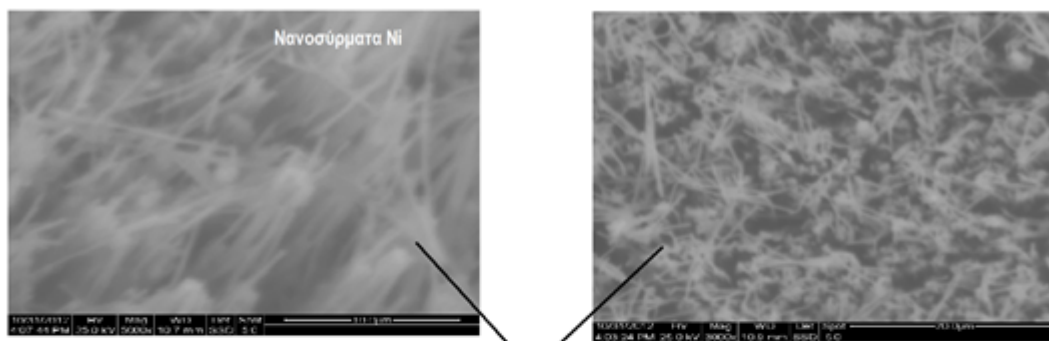
Κατά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας του δοκιμίου A-4 παρατηρήθηκε σαφής αποτυχία απόθεσης Ni, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τη ανάλυση SEM που πραγματοποιήθηκε. Η διήθηση υπό κενό του ηλεκτρολύτη, που ακολούθησε, έδειξε πως το λουτρό περιείχε εξαιρετικά μεγάλη ποσότητα μικροσωματιδίων, τα οποία προφανώς κατά την εμβάπτιση του δείγματος στον ηλεκτρολύτη έφραζαν τους πόρους με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η απόθεση. Έτσι, παρασκευάστηκε νέο λουτρό με *υπερκάθαρο νερό* αντί της χρήσης του απιονισμένου που χρησιμοποιήθηκε για το προηγούμενο και ακολούθησε εκ νέου διήθηση υπό κενό. Οι ακόλουθες εικόνες περιγράφουν τα αποτελέσματα της διήθησης.



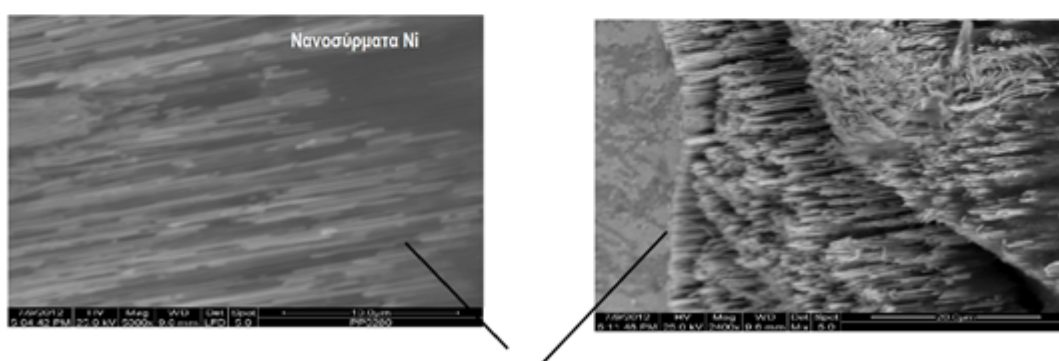
Εικόνα 4.2. Διήθηση υπό κενό λουτρού Watts.

Από τις εικόνες (εικόνα 4.2) φαίνεται πως στο διηθητικό χαρτί έχουν παραμείνει άλατα. Το ανεπιθύμητο αυτό αποτέλεσμα προέκυψε από το ότι το θεικό νικέλιο ( $\text{NiSO}_4$ ) που χρησιμοποιήθηκε είχε απορροφήσει μεγάλα ποσά υγρασίας. Το λουτρό παρασκευάστηκε και πάλι με νέα σκόνη θεικού νικελίου χωρίς καμία επιπλοκή αυτή τη φορά.

Η ηλεκτροαπόθεση σε μεμβράνη 200nm με επιβολή παλμικού ρεύματος 5on/5off επαναλήφθηκε (δείγμα 5) και τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Από την εικόνα 4.3. είναι εμφανές ότι στο δείγμα που εμβαιπίστηκε **στο νέο λουτρό** για την πειραματική διαδικασία (δείγμα A-5) εμφανίζεται με πιο ομοιόμορφη απόθεση, σε σχέση με το δείγμα A-4, όσον αφορά την πυκνότητα αλλά και το μήκος των παραγόμενων νανοσυρμάτων.



A-4 - Ανομοιομορφα πληρωμένη μεμβράνη



A-5 - Ομοιομορφα πληρωμένη μεμβράνη

Εικόνα 4.3. Αποτελέσματα ανάλυσης SEM των δοκιμών A-4 και A-5.

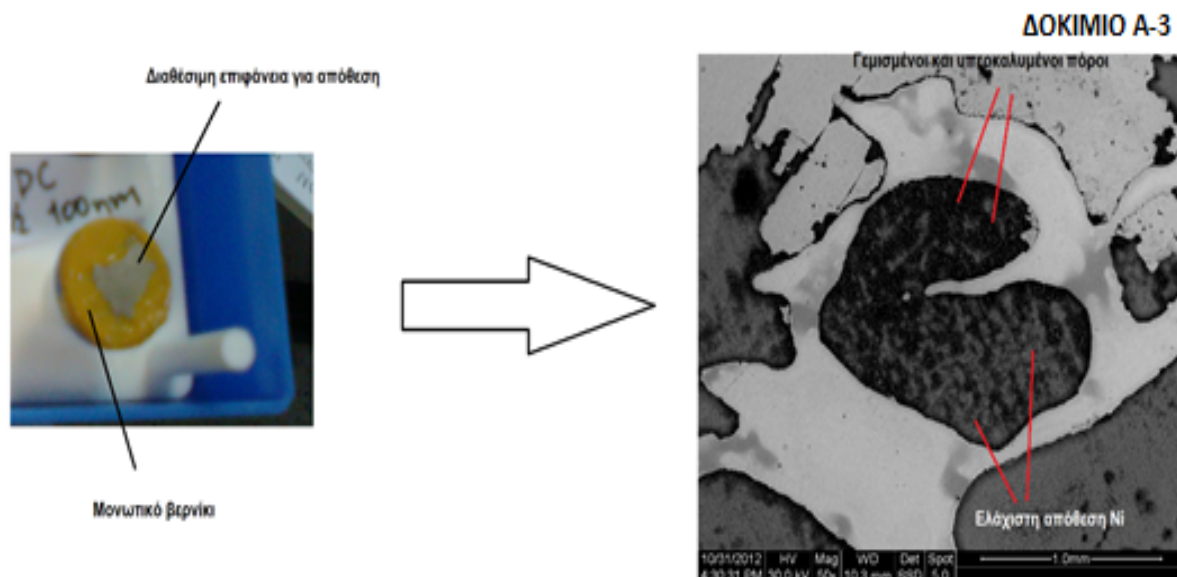
#### 4.1.3 Διαθέσιμη επιφάνεια απόθεσης

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προέκυψε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις προπαρασκευής των μεμβρανών AMM πριν την ηλεκτροαπόθεση, προκύπτει περιορισμένη διαθέσιμη επιφάνεια απόθεσης η οποία μπορεί να οφείλεται

- είτε στην θραύση και αποκοπή μεγάλου τμήματος κατά το αναποδογύρισμα της μεμβράνης πάνω στην κόλλα γραφίτη και την επικόλληση της εκεί
- είτε στην κακή πρόσφυση της μεμβράνης στο αγώγιμο υπόστρωμα.

Συγκεκριμένα κατά την προετοιμασία του δείγματος A3, και πιο συγκεκριμένα κατά την επικόλληση της μεμβράνης στην καλυμμένη με κόλλα γραφίτη επιφάνεια από τον ένα δειγματοφορέα στον άλλο, **μεγάλα τμήματα της μεμβράνης αποκόπηκαν**, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη επιφάνεια για απόθεση να είναι πολύ μικρή (εικόνα 4.4).

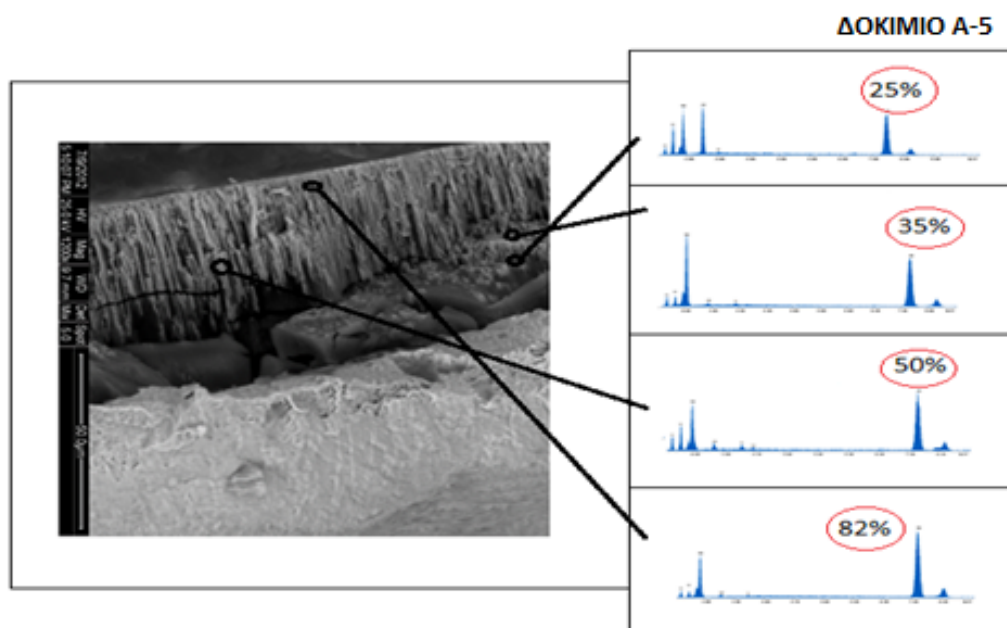
Τελικά, η ανάλυση του δείγματος στο SEM απέδειξε πως το γεγονός αυτό εμπόδισε την απόθεση του νικελίου στις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας. Έτσι παρατηρήθηκε απόθεση από ελάχιστη, δηλαδή νανοσύρματα μικρότερου μήκους από το προβλεπόμενο, ως μηδενική σε ορισμένα σημεία καθώς και σημεία με υπερκαλυμμένους πόρους ( εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4 Μικροφωτογραφία SEM δοκιμίου A-3.

Από την άλλη το πρόβλημα της **κακής πρόσφυσης της μεμβράνης**, είναι αρκετά συνηθισμένο, σε κάποιες περιπτώσεις σε μικρό ποσοστό , σε κάποιες άλλες όμως σε αρκετά μεγάλο ποσοστό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου είδους αδυναμίας/αστοχίας αποτελεί το δοκίμιο A-5. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4.5), στη μικροφωτογραφία SEM που λαμβάνεται από το δοκίμιο A-5, φαίνονται οι πόροι της μεμβράνης να γεμίζουν με νικέλιο με τον ρυθμό απόθεσης νικελίου (δηλαδή το ποσοστό πλήρωσης κάθε πόρου) να εξαρτάται άμεσα από την πρόσφυση της μεμβράνης στο patch της αγωγικής κόλλας γραφίτη στον πυθμένα της μεμβράνης. Στις ημιποσοτικές αναλύσεις EDAX που παρατίθενται, πιστοποιείται ύπαρξη της μεμβράνης αλούμινας, του νικελίου, της κόλλας γραφίτη, αλλά και η διακύμανση της σύστασης σε νικέλιο κατά μήκος των πόρων.



**Εικόνα 4.5.** Μικροφωτογραφία SEM κάθετης τομής και ανάλυση EDAX του δοκιμίου A-5.

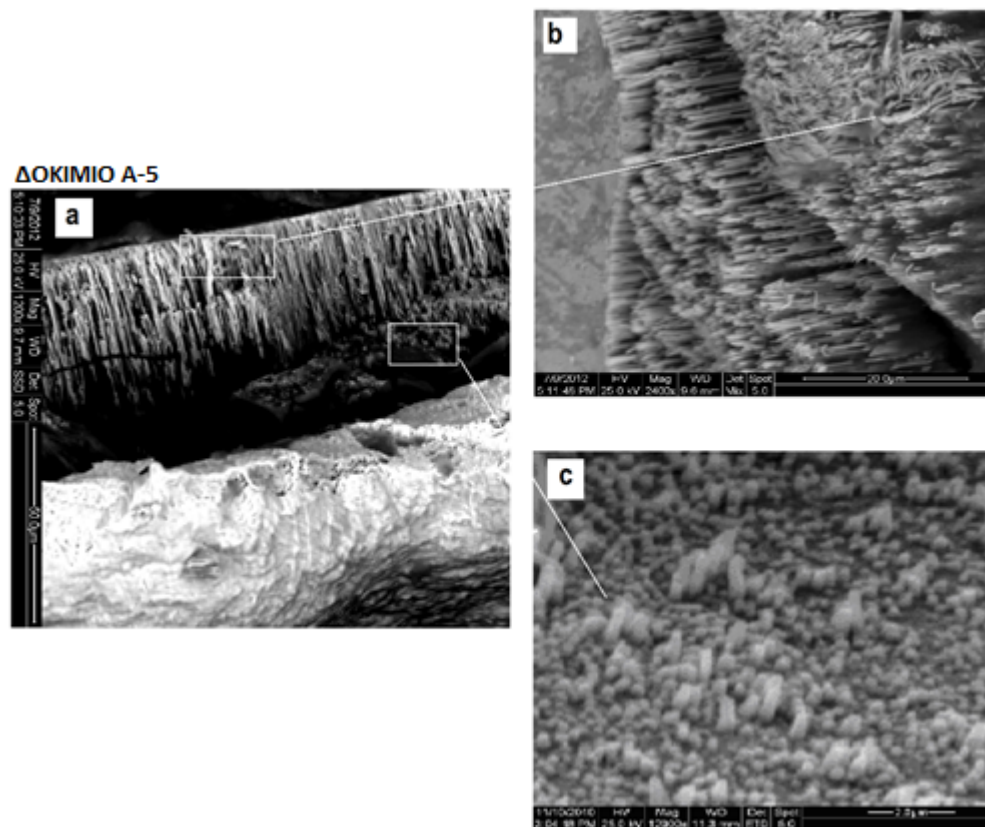
Στο ίδιο δοκίμιο (Εικόνα 4.6), η απόθεση – γέμισμα των πόρων είναι ανομοιομόρφη, με αποτέλεσμα και στην κάτοψη του δοκιμίου μετά την ηλεκτροαπόθεση, κάποιοι πόροι να είναι υπερπληρωμένοι με νικέλιο (το οποίο μάλιστα σχηματίζει ένα στρώμα πάχους μέχρι και 250μm σε κάποια σημεία), ενώ ταυτόχρονα κάποιοι πόροι είναι άδεια από μέταλλο.

Συνεπώς, στις περιοχές όπου οι πόροι είναι περισσότερο γεμισμένοι με νικέλιο, η μεμβράνη παρουσιάζει την καλύτερη πρόσφυση στην υποκείμενη αγώγιμη κόλλα. Συνεπώς προκύπτει ότι απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην παρασκευή των δειγμάτων-μεμβρανών να εξασφαλίζεται όσο των δυνατών καλύτερη πρόσφυση της AAM στο αγώγιμο υπόστρωμα.

#### 4.1.4 Μέγεθος πόρων μεμβράνης AAM

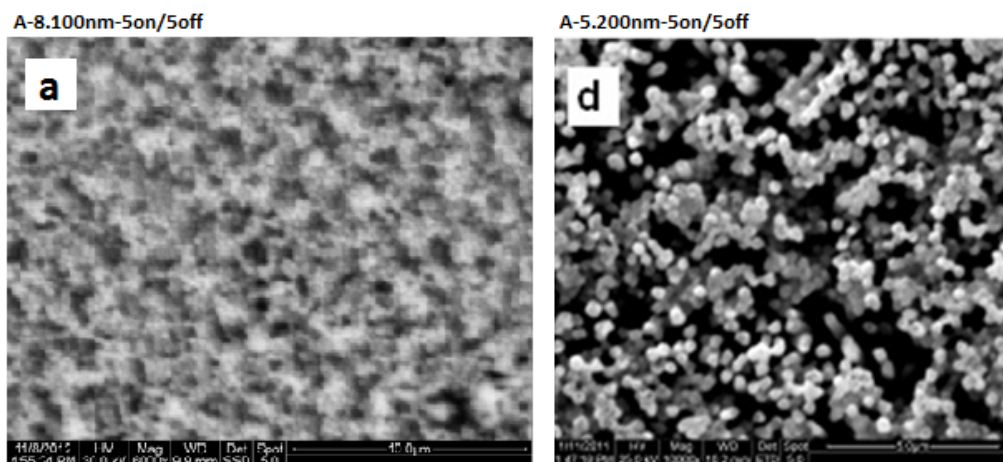
Μία άλλη παράμετρος που εξετάστηκε στην εργασία αυτή είναι το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης της AAM. Δηλαδή για ίδιες πειραματικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες των 200 και 100nm. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι εκείνο της σύγκρισης των δειγμάτων A-5 και A-8. Και στις περιπτώσεις

εφαρμόστηκε παλμικό ρεύμα, PC, 5on/5off, αλλά την πρώτη περίπτωση η μεμβράνη είχε μέση τιμή πόρων 200nm, ενώ στη δεύτερη 100nm.



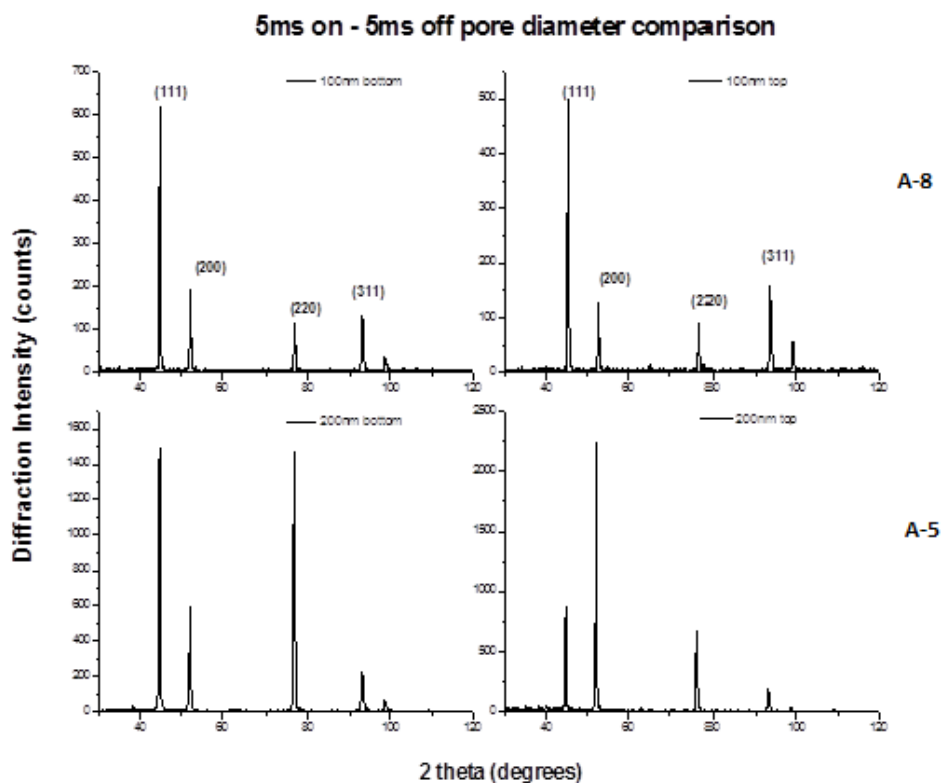
**Εικόνα 4.6.** Μικροφωτογραφίες SEM κάθετης τομής (a,b) και κάτοψης (c) του δοκιμίου A-5.

Η μορφολογία των παραγόμενων νανοσυρμάτων φαίνεται στις εικόνες 4.6 και 4.7, όπου διαπιστώνεται η παρασκευή κυρίως νανοσυρμάτων και στους δύο τύπους μεμβράνης AAM, με περιοχές όπου το μήκος των νανοσυρμάτων δεν είναι ομοιόμορφο, ιδιαίτερα στην περίπτωση των 100 nm πόρων AAM.



Εικόνα 4.7. Μικροφωτογραφίες SEM κάτοψης (top) (α) του δοκιμίου A-8 και (d) του A-5.

Στο διάγραμμα της εικόνας 4.8 απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης XRD των δοκιμίων A-5 και A-8 από την πλευρά της κορυφής (top) και από την πλευρά του πυθμένα (bottom) για το καθένα από αυτά. Τόσο από τα διαγράμματα, όσο και από τα δεδομένα του Πίνακα 4.2 φαίνεται πως στην περίπτωση των 200nm (δοκίμιο A-5) στον πυθμένα ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός είναι μεικτός  $[211]$  και  $[110]$ , ενώ στην κορυφή επικρατεί με διαφορά ο προσανατολισμός  $[100]$ . Στη περίπτωση των 100nm και στον πυθμένα, αλλά και στην κορυφή, επικρατεί ο προσανατολισμός  $[211]$ .



Εικόνα 4.8. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων A-8 και A-9.



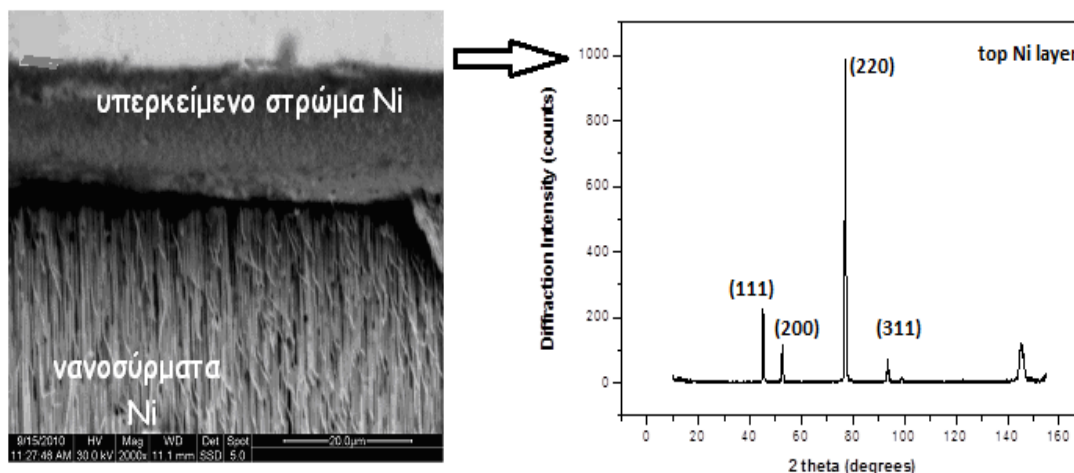
**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2** Σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και διαφορετικό μέσο μέγεθος πόρων

δοκίμιο προς εξέταση -5on/5off		εκλεκτικός προσανατολισμός (%)			
		(111)	(200)	(220)	(311)
A-5(bottom)	200nm	39,50	15,75	38,94	0,58
A-5(top)		17,43	70,32	3,69	8,57
A-8(bottom)	100nm	58,51	18,37	10,78	12,38
A-8(top)		56,86	14,65	10,41	18,08

#### 4.1.5 Χρόνος απόθεσης

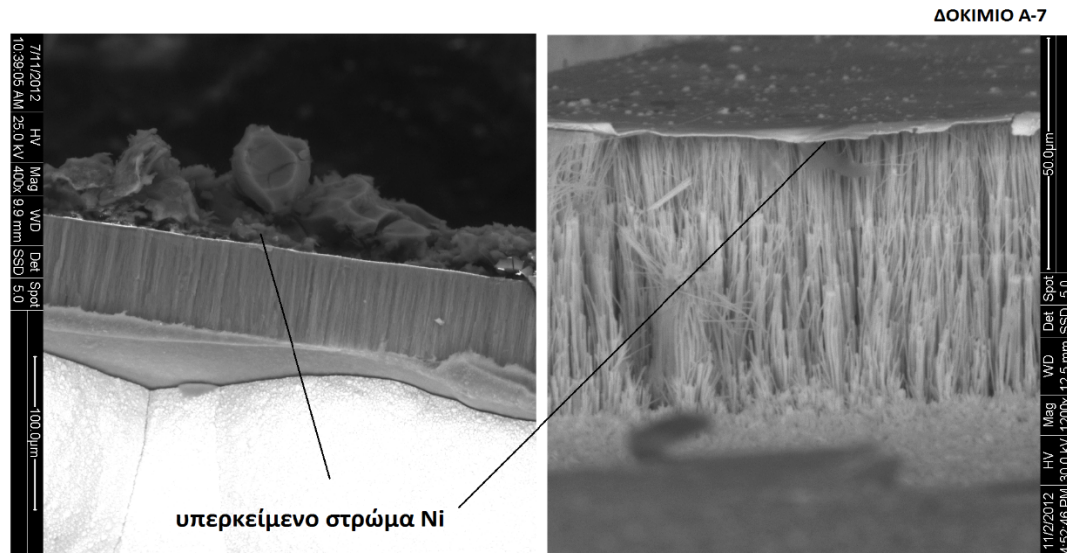
Στο δείγμα A6 - δείγμα με μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με νανοπόρους των 200nm- πραγματοποιήθηκε επιβολή παλμικού ρεύματος 1on/9off δηλαδή συνολικά 75.000 sec. Ήδη κατά την εξέλιξη του πειράματος παρατηρήθηκε στο διάγραμμα καταγραφής του ρεύματος ομαλοποίηση μετά τα 10.000 sec και σταθεροποίηση στα 55.000 sec. Γεγονός που προμηνύει τον σχηματισμό υπερκείμενου στρώματος Ni καθώς τα 75.000 sec φάνηκαν υπερβολικά. Πράγματι η ανάλυση SEM το επιβεβαίωσε (εικόνα 4.9). Επίσης, η ανάλυση XRD (εικόνα 4.9) δείχνει την επικράτηση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά τον άξονα [110].

Δοκίμιο A-6. 200nm-1on/9off

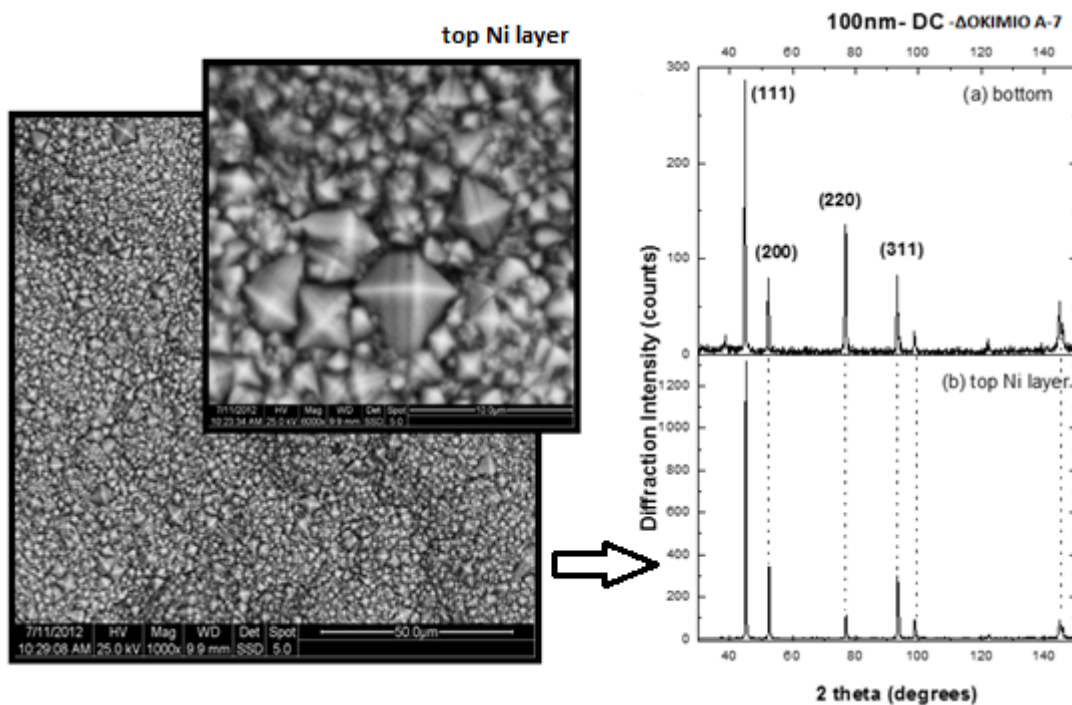


**Εικόνα 4.9** Μικροφωτογραφία SEM του δοκιμίου A-6 και διάγραμμα XRD.

Από τη μικροφωτογραφία SEM είναι πλήρως εμφανές το σχηματιζόμενο υπερκείμενο στρώμα νικελίου (εικόνα 4.9) Το ίδιο φαινόμενο έχει παρουσιαστεί και στο δοκίμιο A-7 στο οποίο έγινε επιβολή συνεχούς ρεύματος (εικόνα 4.10).



Εικόνα 4.10. Μικροφωτογραφία SEM κάθετης τομής δοκιμίου A-7.

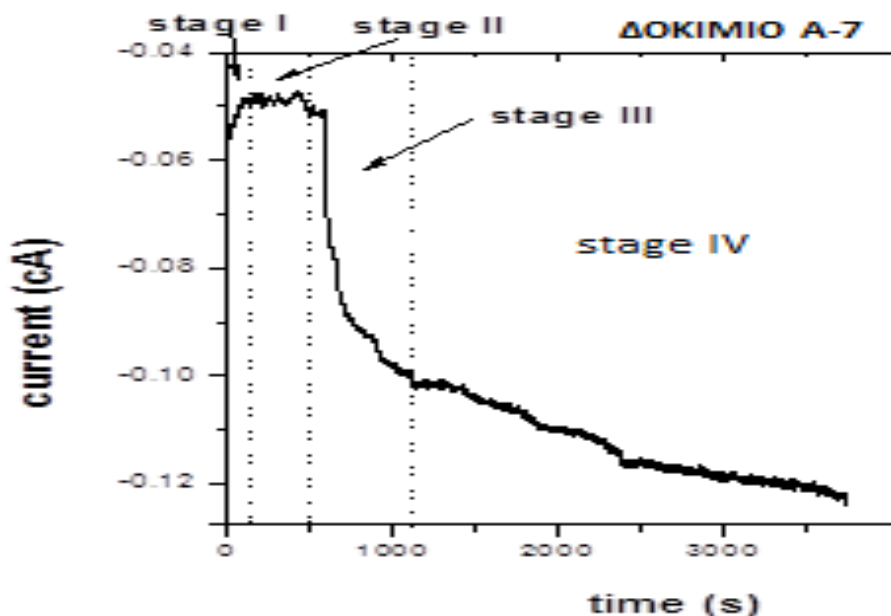


Εικόνα 4.11. Ανάλυση SEM (υπερκείμενου στρώματος Ni) και XRD (πυθμένα και υπερκείμενου στρώματος Ni) για το δείγμα A7.

Από το διάγραμμα XRD της εικόνας 4.11 αποδεικνύεται πως ο επικρατέστερος προσανατολισμός τόσο στον πυθμένα όσο και στο υπερκείμενο στρώμα Νί είναι ο [211]. Σύμφωνα με τη θεωρία το υπερκείμενο στρώμα νικελίου που παρουσιάζεται στη εικόνα 4.11 δίπλα από το διάγραμμα XRD υποδηλώνει μικτούς εκλεκτικούς προσανατολισμούς νικελίου όπου διακρίνονται τυπικές μορφολογίες κρυστάλλων [100] με χαρακτηριστικές τετραγωνικές πυραμίδες, κρυστάλλων [110] με χαρακτηριστική μορφολογία πενταγωνικών πρισμάτων και κρυστάλλων [211] με χαρακτηριστική δυαδική συμμετρία [27,67].

#### 4.1.6 Βέλτιστος χρόνος απόθεσης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων των δοκιμών A-1, A-2, A-3 και A-7 φάνηκε ότι για επιβολή συνεχούς ρεύματος DC ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης 3600sec **κρίνεται αρκετός** για την πλήρωση των πόρων μήκους 60μm της μεμβράνης τόσο για μεμβράνες μεγέθους πόρων 200nm, όσο και για μεμβράνες μεγέθους πόρων 100nm. Τυπικό διάγραμμα καταγραφής της χρονικής μεταβολής του ρεύματος κατά τη διάρκεια της ποτεσιοστατικής ηλεκτροαπόθεση εμφανίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα ρεύματος- χρόνου του δοκιμίου A-7 (εικόνα 4.12).



Εικόνα 4.12. Καμπύλη ρεύματος-χρόνου του δοκιμίου A-7.

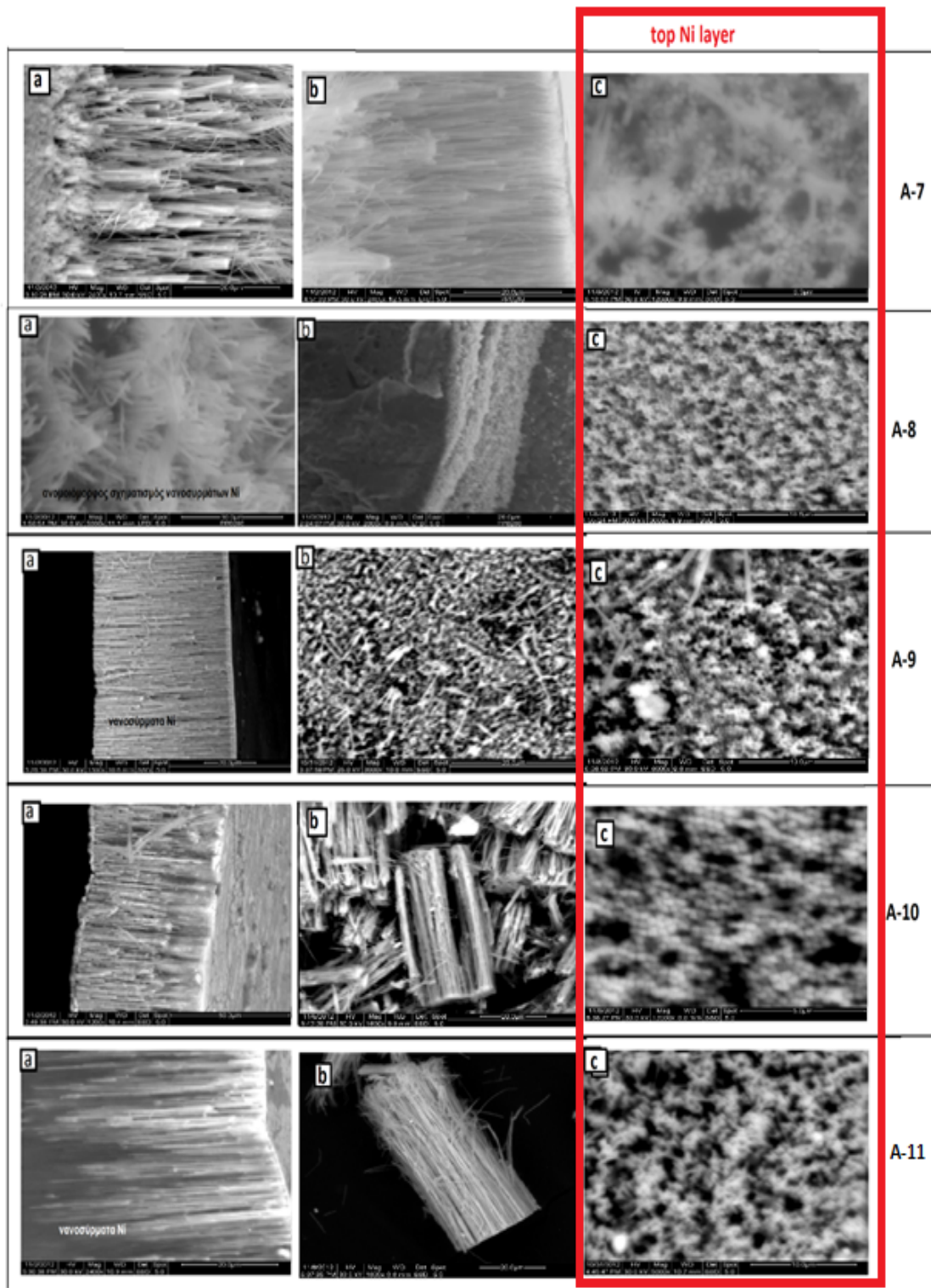
Στη καμπύλη αυτή φαίνονται τα στάδια της επινικέλωσης της πορώδους αλούμινας AAM. Από το διάγραμμα που παρουσιάζεται στην εικόνα φαίνεται ότι

περίπου στα 3000sec επιτυγχάνεται ομοιόμορφη πλήρωση των πόρων και από εκεί και πέρα παρουσιάζεται ένα πλατώ στο ρεύμα που συνοδεύεται με την ανάπτυξη υπερκείμενου στρώματος νικελίου πάνω από τη μεμβράνη (βλέπε Εικόνα 4.11), του οποίου το πάχος αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

#### 4.1.7 Επιβολή PC για διαφορετικούς χρόνους Ton/Toff

Τα δοκίμια A-8, A-9, A-10, A-11 υποβλήθηκαν σε επιβολή παλμικού ρεύματος σε διαφορετικούς χρόνους Ton/Toff το καθένα. Αρχικά παρουσιάζεται μια σύγκρισή τους μέσα από μικροφωτογραφίες SEM, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.13. Για λόγους σύγκρισης δίνονται και εικόνες του δείγματος A7 που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Οι εικόνες αφορούν την κάθετη τομή καθώς και την πάνω και κάτω όψη των μεμβρανών.

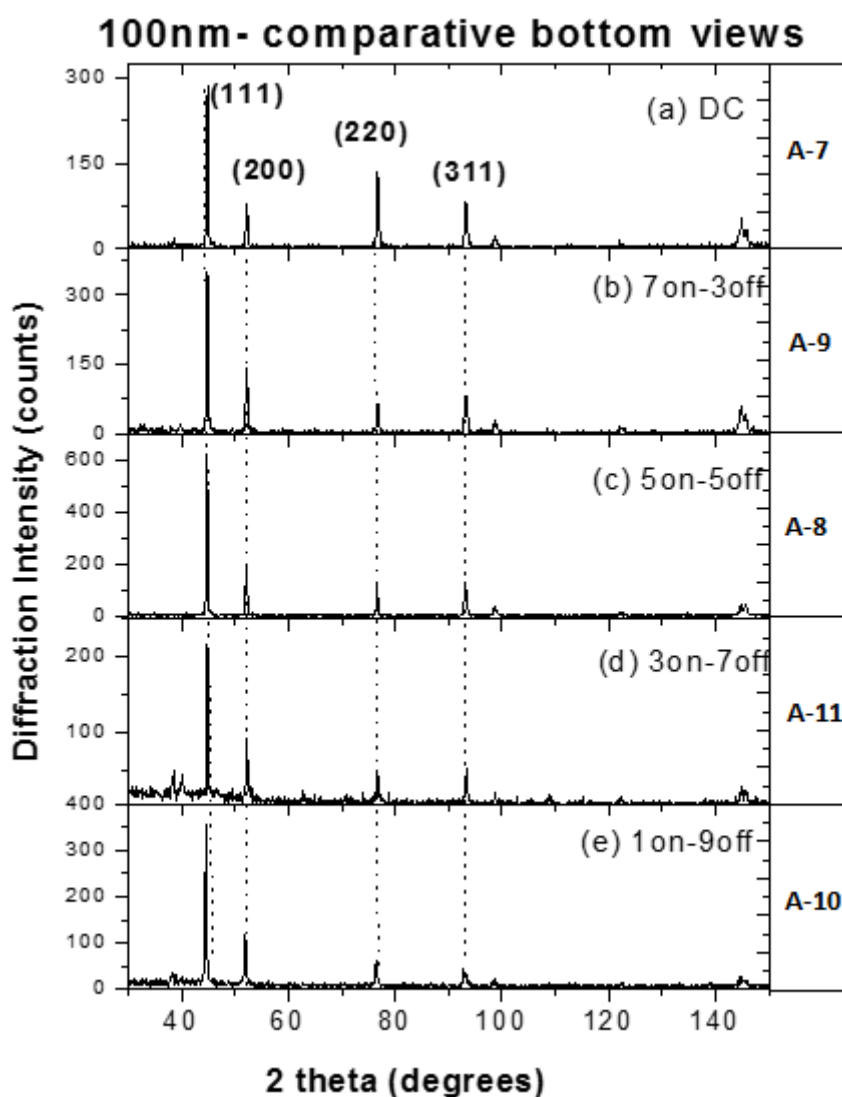
Από την εικόνα φαίνεται ότι ο αριθμός των παραγόμενων νανοσυρμάτων ανά μονάδα επιφάνειας είναι σχετικά σταθερός, ανεξάρτητος από τον εφαρμοζόμενο χρόνο χαλάρωσης. Το μήκος των νανοσυρμάτων γίνεται πιο ομοιόμορφο (c,g,k) όσο μειώνεται η αναλογία του χρόνου απόθεσης προς το χρόνο χαλάρωσης.



**Εικόνα 4.13.** Μικροφωτογραφίες SEM δειγμάτων σε κάθετη τομή και πάνω όψη νανοσυρμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς (A7) και παλμικού ρεύματος (A8 -A11)

#### 4.18 Συγκριτική ανάλυση XRD δείγματος σταθερού ρεύματος DC και δειγμάτων παλμικού ρεύματος PC σε διαφορετικούς χρόνους $T_{on}/T_{off}$ και πόρους

Στο διάγραμμα της εικόνας 4.14 απεικονίζονται τα διαγράμματα περίθλασης XRD (από την πλευρά του πυθμένα της μεμβράνης AAM) για ένα δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες σταθερού ρεύματος (A-7) και για πέντε δοκίμια που υποβλήθηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (A-8, A-9, A-10, A-11). Είναι σαφές ότι ο επικρατών προσανατολισμός των παραγόμενων νανοσυρμάτων είναι [211], το οποίο εξακριβώνεται και στα δεδομένα του Πίνακα 4.3

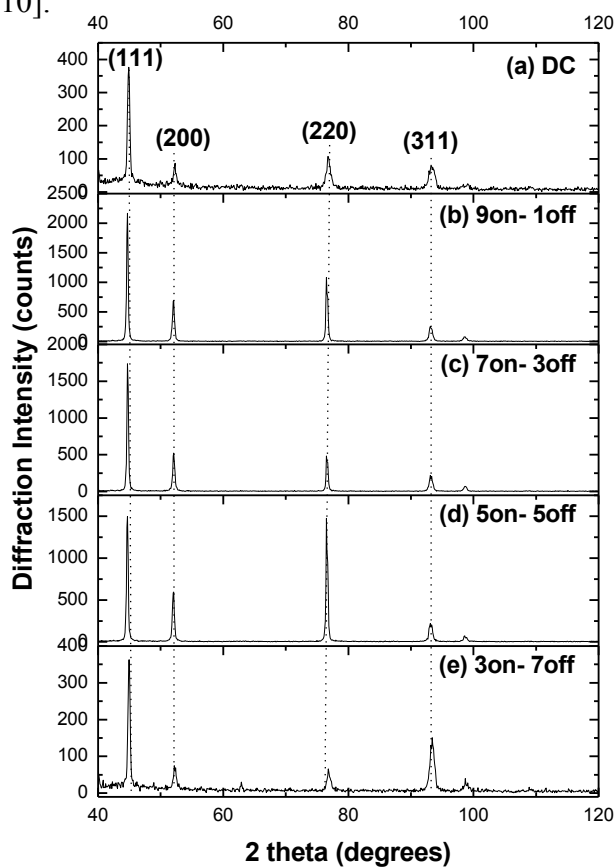


**Εικόνα 4.14.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) του πυθμένα των δειγμάτων A-7 (συνεχές ρεύμα) και των A-8, A-9, A-10, A-11 (παλμικό ρεύμα) (περίπτωση πόρων 100 nm).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3** Σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού δοκιμίων A-7, A-8, A-9, A-10, A-11 (περίπτωση πόρων 100 nm).

δοκίμιο προς εξέταση (bottom)		εκλεκτικός προσανατολισμός (%)			
		(111)	(200)	(220)	(311)
A-7	DC	38,97	23,70	23,12	14,21
A-9	7on/3off	30,62	25,54	20,57	23,27
A-8	5on/5off	34,29	21,65	22,37	21,69
A-11	3on/7off	30,26	24,36	22,39	23,00
A-10	1on/9off	39,06	26,01	22,48	12,45

Επομένως η πλειοψηφία των παραγόμενων νανοσυρμάτων παρουσιάζουν επικρατών προσανατολισμό [211]. Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζεται και εκλεκτικός προσανατολισμός [110].



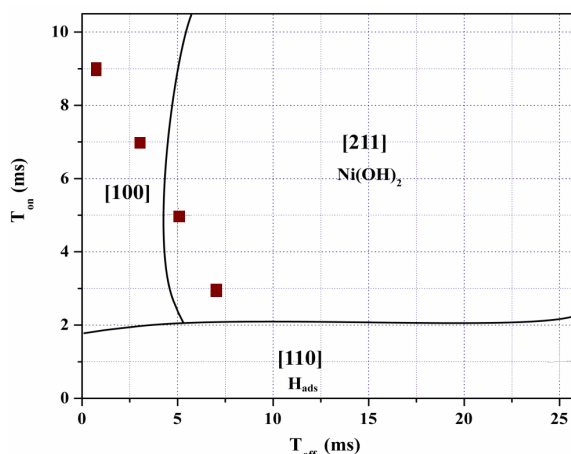
**Εικόνα 4.15.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) δειγμάτων σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (περίπτωση πόρων 200 nm)

Συγκριτικά τα αποτελέσματα XRD για τις μεμβράνες με μέγεθος πόρων 200 nm έδειξαν ότι επικρατεί μεικτός προσανατολισμός [211 +110], όπως φαίνεται από την εικόνα 4.15 και τον Πίνακα 4.4 [27].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4** Σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού δοκιμίων (περίπτωση πόρων 200 nm).

200nm	111	200	220	311
1on9off	33,07	21,20	29,08	16,64
3on7off	28,96	12,06	18,66	40,32
5on5off	26,32	21,14	38,46	14,07
7on3off	33,12	20,05	32,74	14,09

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [69] (Εικόνα 4.16) στις δεδομένες συνθήκες pH και ρεύματος αναμένεται κυρίως η επικράτηση του [211] και του [100] εκλεκτικού προσανατολισμού σε απλές τρισδιάστατες επικαλύψεις.



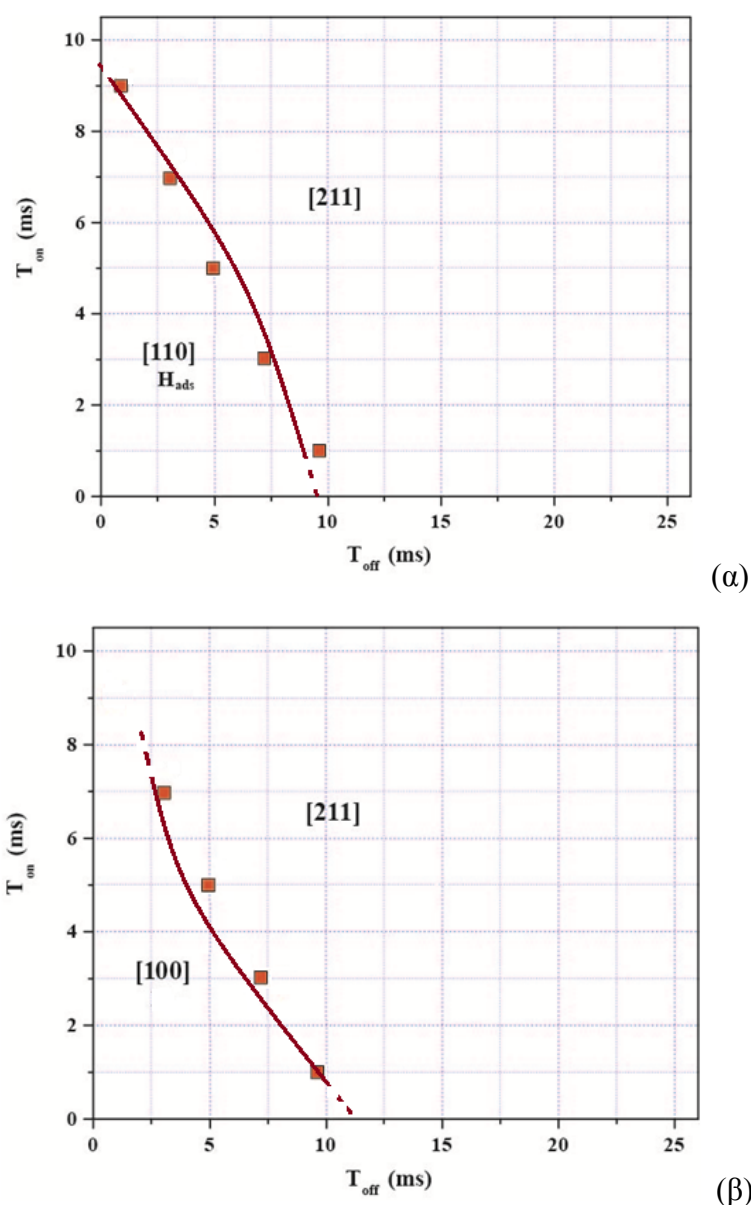
**Εικόνα 4.16:** Διαγράμματα εκλεκτικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών ως συνάρτηση των χρόνων απόθεσης και μη απόθεσης ( $T_{on}$ ,  $T_{off}$ ) σε δοκίμια παρασκευασμένα σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $pH = 3.5$ ,  $J_p = 5A/dm^2$  [69]).

Είναι φανερό ότι εφαρμόζοντας μικρούς χρόνους  $T_{on}$  τότε επικρατεί ο [211] και μάλιστα με σημαντική ενίσχυση της γραμμής (311), ο οποίος παρατηρείται και στην περίπτωση του αντίστοιχου υπερκείμενου νικελίου (Εικόνα 4.16). Από πρόσφατη



μελέτη της επίδρασης  $T_{on}$  και  $T_{off}$  στην παρασκευή αποθεμάτων νικελίου σε παρόμοιες συνθήκες pH και πυκνότητας ρεύματος [69], παρατηρήθηκε η επικράτηση των προσανατολισμών [211] και [100] σε χρόνους  $T_{on} > 2ms$  και  $T_{off} > 5ms$  (Εικόνα 4.16).

Στην περίπτωση των νανοσυρμάτων νικελίου με μέγεθος πόρων 200 nm, η χαρτογράφηση των εκλεκτικών προσανατολισμών σε συνάρτηση με τις συνθήκες επιβολής παλμικού ρεύματος απεικονίζονται στην Εικόνα 4.17 (α).



**Εικόνα 4.17:** Διαγράμματα εκλεκτικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών νανοσυρμάτων νικελίου ως συνάρτηση των χρόνων απόθεσης και μη απόθεσης ( $T_{on}$ ,  $T_{off}$ ) σε μεμβράνες με πόρους (α) 200 και (β) 100 nm

Συγκεντρωτικά, τα νανοσύρματα των 200 nm χαρακτηρίζονται από έναν εκλεκτικό προσανατολισμό κατά τον άξονα [110] και [211], ενώ όταν μειώνεται το μέγεθος των πόρων παρασκευάζονται κυρίως νανοσύρματα κατά τον άξονα [211].

#### **ΣΗΜΕΙΑ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΟΥΝ ΠΡΟΣΟΧΗ**

*Επειδή οι ατμοί του θερμού λουτρού συντελούν συχνά στη δημιουργία οξειδίων στις μεταλλικές επαφές των ηλεκτροδίων και άρα στην παθητικοποίησή τους, κρίνεται στο εξής σκόπιμο οι ηλεκτρικές επαφές να ελέγχονται και να καθαρίζονται μετά από κάθε απόθεση και να μονώνονται κατάλληλα έτσι ώστε να έρχονται σε επαφή με όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα ατμών από το λουτρό.*



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα έρευνα, παρασκευάστηκαν νανοσύρματα Ni, χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας με εφαρμογή ηλεκτραπόθεσης Ni από τυπικό λουτρό Watts. Για τη μελέτη των παραγόμενων νανοσυρμάτων Ni χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί χρόνοι επιχρύσωσης των μεμβρανών, μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους δύο διαφορετικών μεγεθών, και επιβλήθηκαν συνεχές (DC) αλλά και παλμικό ρεύμα (PC) καθώς και διαφορετικοί χρόνοι παλών  $T_{on}$  και  $T_{off}$  στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος.

### 5.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ΣΥΓΚΡΙΣΗ PC ΣΕ ΣΧΕΣΗ DC

Στην περίπτωση *επιβολής συνεχούς ρεύματος* γίνεται αντιληπτό ότι παρόλο που η πάνω επιφάνεια (η οποία αντιστοιχεί στην επιφάνεια που ήταν εκτεθειμένη σε ηλεκτροαπόθεση) αποτελείται από ένα συμπαγές στρώμα νικελίου, τα νανοσύρματα που αναπτύσσονται από την κάτω επιφάνεια (επιφάνεια απομακρυσμένου χαλκού και άρα πυθμένας πόρων), δεν καταλήγουν όλα ομοιόμορφα στο υπερκείμενο στρώμα νικελίου.

Η απόθεση *υπό συνεχές ρεύμα* είναι ανομοιογενής. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της παράπλευρης δράσης της παραγωγής αερίου υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου, φυσαλίδες υδρογόνου συνεχώς αναπτύσσονται εντός των πόρων, με

αποτέλεσμα αν δεν τους παρέχεται η ευκαιρία να διαφύγουν από τους πόρους, να τους φράζουν και τελικά να μην επιτρέπουν την περαιτέρω απόθεση νικελίου.

Η ηλεκτροαπόθεση σε ίδιους συνολικούς χρόνους απόθεσης σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, αποδεικνύει ότι εμφανίζει στρώμα υπερκείμενου νικελίου πολύ μικρότερου πάχους στην περίπτωση του παλμικού. Το γεγονός αυτό μπορεί να συνδέεται με την πιθανότητα να λαμβάνει χώρα κατά τους χρόνους χαλάρωσης του παλμικά επιβαλλόμενου ρεύματος μικρή μερική διάλυση του νικελίου που αποτίθεται κατά τους χρόνους on δηλαδή, απόθεσης.

- **ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ**

- ➔ Απαραίτητη η εξασφάλιση αποτελεσματικής πρόσφυσης της μεμβράνης AAM στο αγωγίμο υπόστρωμα για ομοιόμορφο σχηματισμό νανοσυρμάτων, καθώς και η προσεκτική μόνωση του αγωγίμου δειγματοφορέα έτσι ώστε να μην έρχεται καθόλου σε επαφή με το λουτρό κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης.
- ➔ Η DC ηλεκτροαπόθεση νικελίου καταλήγει σε σειρές νανοσυρμάτων με ανομοιόμορφα μήκη, ειδικά όταν πρόκειται για μεγάλα μήκη νανοσυρμάτων. Η αριθμητική πυκνότητα των νανοσυρμάτων που προκύπτουν είναι πιο μεγάλη κοντά στον πυθμένα της AAM και μικρότερη με την απομάκρυνση από τον πυθμένα.
- ➔ Η PC ηλεκτροαπόθεση νικελίου καταλήγει σε σειρές νανοσυρμάτων με πιο ομοιόμορφα μήκη από ότι η DC απόθεση.
- ➔ Ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των νανοσυρμάτων που αναπτύσσονται στους πόρους της ανοδιωμένης μεμβράνης αλούμινας είναι διαφορετικός από αυτόν με τον οποίο αναπτύσσονται τα τρισδιάστατα αποθέματα bulk νικελίου (όπως και το υπερκείμενο νικέλιο κατά την ηλεκτροαπόθεση σε μεγάλους χρόνους απόθεσης) και στην περίπτωση DC αλλά και PC απόθεσης, ενώ ο εκλεκτικός προσανατολισμός ανάπτυξης του bulk νικελίου είναι διαφορετικός στο συνεχές και το παλμικό ρεύμα.

- ➔ Με ρύθμιση της αναλογίας Ton- Toff, μπορεί να ελεγχθεί και να ρυθμιστεί ο εκλεκτικός προσανατολισμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων, έτσι ώστε να παραχθούν νανوسύρματα υψηλής ποιότητας ως προς έναν συγκεκριμένο προσανατολισμό.
- ➔ Με ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος (DC) λαμβάνονται νανοσύρματα με εκλεκτικούς προσανατολισμούς [211] και [110], ενώ για τα αντίστοιχα υπερκείμενα (bulk) στρώματα Ni επικρατεί ο προσανατολισμός [211].
- ➔ Με ηλεκτροαπόθεση παλμικού ρεύματος (PC) λαμβάνονται νανοσύρματα με εκλεκτικό προσανατολισμό [211], ενώ ο ίδιος προσανατολισμός εμφανίζεται και στα υπερκείμενα (bulk) στρώματα Ni επικρατεί ο προσανατολισμός [100].
- ➔ Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την παρασκευή αλλά και τη διατήρηση του λουτρού. Χρήση καθαρών ουσιών, υπερκάθαρου νερού και κάλυψη της κυψελίδας με μεβράνη για την αποφυγή μόλυνσης από το περιβάλλον, είναι στοιχεία που πρέπει να ληφθούν υπόψη σε μια αποτελεσματική παραγωγή ομοιόμορφων νανοσωλήνων νικελίου.

### 5.3 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Μετά τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας γίνεται φανερό πως υπάρχει αρκετός χώρος για προέκταση της τόσο ενδιαφέρουσας αυτής έρευνας στην περιοχή της σύγχρονης νανοτεχνολογίας, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή ομοιόμορφων, συμπαγών και μονοκρυσταλλικών νανοσυρμάτων με άριστες ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες. Τέτοιες ακολουθίες νανοσυρμάτων έχουν πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική.

Συγκεκριμένα, η μελλοντική έρευνα μπορεί να προσανατολιστεί στα ακόλουθα:

- Μελέτη και άλλων αναλογιών  $T_{on}$  και  $T_{off}$  με στόχο την επίτευξη παρασκευής **νανοσυρμάτων με υψηλή ποιότητα εκλεκτικού προσανατολισμού** είτε κατά τον άξονα [110] είτε [211].

- Μελέτη της **επίδρασης της συχνότητας** στη μορφολογία και την ποιότητα των νανοσυρμάτων νικελίου, εφαρμόζοντας κυρίως υψηλότερες τιμές συχνότητας από αυτή της συγκεκριμένης εργασίας.
- **Προσδιορισμό των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοσυρμάτων ως συνάρτηση του παρατηρούμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού.**
- Παρασκευή **σύνθετων νανοσυρμάτων μήτρας νικελίου με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων.**

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology - Bhushan Editor, 3rd edition, Chapter 1, 4, 10.
- [2] Nanostructures & Nanomaterials, Guozhong Cao, Imperial College Press, Chapters 4,7,8.
- [3] (i) [<http://www.intellectum.org>] (ii) nano.gr
- [4] Nanomaterials, Dieter Vollath, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] Fundamentals of Nanoelectronics, George W. Hanson-Pearson International Edition, Chapter 1 Introduction to Nanoelectronics.
- [6] Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan and A Basumallick, Bull. Mater. Sci., Vol.30, No.3, June 2007, 271-290.
- [7] I.Z. Rahman, A. Boboc, K.M. Razeeb, M.A. Rahman, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290–291 (2005) 246–249.
- [8] T. N. Narayanan, M. M. Shaijumon, Lijie Ci, P. M. Ajayan, M. R. Anantharaman, Nano Res (2008) 1: 465–473 DOI 10.1007/s12274-008-8049-9.
- [9] Mousa M.A. Imran, Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 17-20
- [10] J. Escrig and D. Altbir, M. Jaafar, D. Navas, A. Asenjo, and M. Vázquez, PHYSICAL REVIEW B 75, 184429 (2007)
- [11] J Escrig, R Lavín, J L Palma, J C Denardin, D Altbir, A Cortés and H Gómez, Nanotechnology 19 (2008) 075713 (6pp)
- [12] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, and U. Gösele, S. F. Fischer and H. Kronmüller APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 79, NUMBER 9 (2001)
- [13] N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang, Materials Science and Engineering R 60 (2008) 1–51
- [14] J.H. Tian, J. Hua, F. Zhang, X. Li, J. Shi, J. Liu, Z.Q. Tian, Y. Chen, Microelectronic Engineering xxx (2010) xxx–xxx
- [15] E.C. Walter, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner, F. Favier Microelectronic Engineering 61–62 (2002) 555–561
- [16] Anne K. Bentley, Arthur B. Ellis, George C. Lisensky, Wendy C. Crone, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING NANOTECHNOLOGY 16 (2005) 2193–2196



- [17] A. Günther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer, A. Mic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1340–1344
- [18] 42.Deyu L, Yiyang W, Philip K, Peidong Y και Arun M, *Applied Physics Letters*, 2003
- [19] Dresselhaus M S, Dresselhaus G και Avouris P *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structures, Properties and Applications*, Phaedon editions, 2001
- [20] N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier 2004, 58-60, 94-103, 108-123, 142-176
- [21] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley 2006, 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
- [22] M.A. Brimi, J.R. Luck, *Electrofinishing*, Elsevier, NY, 1965, pg.201-217
- [23] J. Horner, A. Kelite, *Electroplating*, in ECT (online), posting date: December 4, 2000
- [24] T. Watanabe, *Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, 1st ed. Elsevier 2004, 3-91, 97-120
- [25] Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, *Ηλεκτροχημεία*, Β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994
- [26] J. Puipe, *Influence of Charge and Discharge of Electrical Double Layer in Pulse Plating* in: J. Cl. Puipe and F. Leaman (Ed.), *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF, Orlando, Florida (1986), pp. 41-53.
- [27] ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΔΟΜΕΣ (TEMPLATES) ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΔΡΟΜΑΧΗΣ Η. ΜΗΤΡΟΚΩΤΣΑ Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός
- [28] A.K.M. Bantu, J. Rivas, G. Zaragoza, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Blanco, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 3393.
- [29] G.C. Han, B.Y. Zong, P. Luo, Y.H. Wub, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 9202.
- [30] Z.Z. Sun, J. Schliemann, *Physical Review Letters* 104 (2010) 037206.
- [31] M. Yan, A. Kakay, S. Gliga, R. Hertel, *Physical Review Letters* 104 (2010) 057201.
- [32] O.A. Tretiakov, Y. Liu, Ar. Abanov, *Physical Review Letters* 105 (2010) 217203.
- [33] A. Ghaddar, F. Gloaguen, J. Gieraltowski, C. Tannous, *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 2046.
- [34] J. Qin, J. Noguees, M. Mikhaylova, A. Roig, J.S. Munoz, M. Muhammed, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1829

- [35] S. Thongmee, H.L. Pang, J. Ding, J.Y. Lin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2712.
- [36] K.R. Pirota, F. Beron, D. Zanchet, T.C.R. Rocha, D. Navas, J. Torrejon, M. Vazquez, M. Knobel, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 083919.
- [37] X.W. Wang, G.T. Fei, X.J. Xu, Z. Jin, L.D. Zhang, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 24326.
- [38] J. Escrig, R. Lavin, J.L. Palma, J.C. Denardin, D. Altbir, A. Cortes, H. Gomez, *Nanotechnology* 19 (2008) 075713.
- [39] Q. Guo, L.R. Qin, J.W. Zhao, Y.H., Z.K. Yan, F. Mu, P. Chen, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 44 (2012) 1988.
- [40] Y. Soumare, A. Dakhlaoui-Omrani, F. Schoenstein, S. Mercone, G. Viau, N. Jouini, *Solid State Communications* 151 (2011) 284.
- [41] Effect of length on the magnetic properties of Ni 300 nm wide nanowires Lirong Qin, Jianwei Zhao n, Qing Guo, Zhongke Yan, Fan Mu, Peng Chen, Guoqing Li
- [42] Three-Dimensional Ni/TiO<sub>2</sub> Nanowire Network for High Areal Capacity Lithium Ion Microbattery Applications  
Wei Wang, †, ‥ Miao Tian, †, ‥ Aziz Abdulagatov, ‡, ‥ Steven M. George, ‡, ‥, ‡, ‥ Yung-Cheng Lee, †, ‥ and Ronggui Yang\*, †, ‥
43. Dresselhaus M S , Dresselhaus G και Avouris P Carbon Nanotubes , Synthesis, Structures, Properties and Applications, Phaedon editions, 2001
44. Costescu R M, Cahill D G, Fabreguette F H, Sechrist Z A και George S M, "Ultra-low thermal conductivity in W/AlO", *Science*, 2004
- [45] *Electrochimica Acta* 72 (2012) 215– 221, Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: Enhancing the deposition rate  
Mariana P. Proenca<sup>a,b</sup>, Celia T. Sousa<sup>a</sup>, Joao Ventura<sup>a</sup>, Manuel Vazquez<sup>b</sup>, Joao P. Araujo<sup>a,\*</sup>
- [46] Hui Pan, Binghai Liu, Jiabao Yi, Cheekok Poh, Sanhua Lim, Jun Ding, Yuanping Feng, C. H. A. Huan, and Jianyi Lin, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3094-3098.
- [47] Asli Ertan, Surendra N. Tewari and Orhan Talu , *Journal of Experimental Nanoscience*  
Vol. 3, No. 4, December 2008, 287–295
- [48] K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, N.V. Yesin, A.V. Lukashin, Yu. D. Tretyakov,  
N.A. Grigorieva, S.V. Grigoriev, H. Eckerlebe, *Physica E* 37 (2007) 178–183
- [49] X. H. Huang , G. H. Li , G. Z. Sun, X. C. Dou, L. Li , L. X. Zheng , *Nanoscale Res Lett*  
(2010) 5:1057–1062, DOI 10.1007/s11671-010-9602-5.
- [50] R. Inguanta, M. Butera, C. Sunseri, S. Piazza, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5447– 5456.

- [51] I.Z. Rahman, A. Boboc, K.M. Razeeb, M.A. Rahman, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290–291 (2005) 246–249.
- [52] Xue Wei Wang, Guang Tao Fei, z Li Chen, Xi Jin Xu, and Li De Zhang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (4)E1-E3 (2007).
- [53] I. Lombardi, a, z L. Magagnin, a P. L. Cavallotti, a C. Carraro, b and R. Maboudian, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (5) D13-D16 (2006).
- [54] Jong-Hyun Jeong, Sun-Hong Kim, Y. Choi, and Sung-Soo Kim, *phys. stat. sol. (c)* 4, No. 12, 4429–4432 (2007) / DOI 10.1002/pssc.200777376.
- [55] Mariana P. Proenca, C.T. Sousa, D.C. Leitao, J Ventura, M. Vazquez, J.P. Araujo (2001). Fast deposition of elongated Nickel nanowires inside nanoporous alumina templates.
- [56] Munekazu Motoyama, Yasuhiro Fukunaka, Yukio H. Ogata, and Friedrich B. Prinz, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (6)D357-D369 (2010).
- [57] Jen-Bin Shi, Yu-Cheng Chen, Chia-Wei Lee, Ya-Ting Lin, Chien Wu, Chih-Jung Chen, *Materials Letters* 62 (2008) 15–18.
- [58] Munekazu Motoyama, Yasuhiro Fukunaka, Tetsuo Sakka, Yukio H. Ogata, Shiomi Kikuchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 584 (2005) 84–91.
- [59] Munekazu Motoyama, Yasuhiro Fukunaka, Tetsuo Sakka, Yukio H. Ogata, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 205–212.
- [60] Rosalinda Inguanta, Salvatore Piazza, Carmelo Sunseri, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8816–8823.
- [61] N. Ibl, *J. Appl. Electrochem*, 10 (1980) 81
- [62] A.M. Ozerov, N.P. Litvishko, I.N. Vanilina, P.M. Chetvertnov, Y.E. Zhak, *J. Appl. Chem. USSR*, 40 (1967) 1101.
- [63] M.R. Kalantary, D.R. Gabe, M.R. Goodenough, *J. Appl. Electrochem*, 23 (1993)
- [64] Jinxia Xu, Xinmin Huang, *Materials Letters* 62, (2008), 1491-1494.
- [65] Xiaoru Li, Yiqian Wang, Guojun Song, Zhi Peng, Yongming Yu, Xilin She, Jianjiang Li, *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:1015–1020, DOI 10.1007/s11671-009-9348-0.
- [66] Mesoscopic Ni particles and nanowires by pulsed electrodeposition into porous SiE. Michelakaki • K. Valalaki • A. G. Nassiopoulou  
Received: 30 November 2012 / Accepted: 9 February 2013

- [67] Πηνελόπη Γύφτου, Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου με Νανοσωματίδια Ανθρακοπυριτίου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2002.
- [68] Xiaoru Li, Yiqian Wang, Guojun Song , Zhi Peng, Yongming Yu , Xilin She ,Jianjiang Li, Nanoscale Res Lett (2009) 4:1015–1020, DOI 10.1007/s11671-009-9348-0.
- [69] Σ. Σπανού, Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Νανο-σωματιδίων Οξειδίων με βάση  $TiO_2$  επί Μεταλλικής Μήτρας και Μελέτη Φωτοκαταλυτικών και Αντιδιαβρωτικών Ιδιοτήτων τους, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.