



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ
ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ
ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΛΕΡΙΑΣ ΦΟΥΝΤΑ

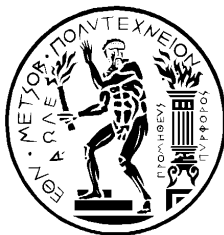
Διπλωματούχου Μηχανικού Μεταλλείων - Μεταλλουργού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2019



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ
ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ
ΑΝΟΔΙΩΜΕΝΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΛΕΡΙΑΣ ΦΟΥΝΤΑ

Διπλωματούχου Μηχανικού Μεταλλείων - Μεταλλουργού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΔΕΤΣΗ, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2019

Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract	iv
Ευχαριστίες	v
Εισαγωγή	1
Θεωρητικό Μέρος	3
Κεφάλαιο 1: Νανοεπιστήμη & Νανοτεχνολογία	1
1.1. Βασικές έννοιες	1
1.2. Νανοϋλικά	2
1.2.1. Τεχνικές παραγωγής	2
1.2.2. Κατηγορίες νανοϋλικών	4
1.3. Πλεονεκτήματα υλικών νανοκλίμακας	8
1.4. Ιδιότητες νανοϋλικών	9
1.4.1. Μηχανικές ιδιότητες	9
1.4.2. Ηλεκτρικές ιδιότητες	10
1.4.3. Μαγνητικές ιδιότητες	10
1.4.4. Οπτικές ιδιότητες	11
1.4.5. Χημικές ιδιότητες	11
1.4.6. Θερμικές ιδιότητες	11
1.4.7. Αυτοκαθαρισμός	12
1.5. Εφαρμογές νανοδομημένων υλικών	12
Κεφάλαιο 2: Νανοςύρματα	15
2.1. Εισαγωγή	15
2.2. Σύνθεση νανοσυρμάτων	16
2.2.1. Αυθόρμητη ανάπτυξη	16
2.2.2. Ηλεκτροπεριστροφή	18
2.2.3. Λιθογραφία	19
2.2.4. Σύνθεση με χρήση προτύπου (template-based)	20
2.3. Ιδιότητες νανοσυρμάτων	26
2.3.1. Ιδιότητες μεταφοράς	26
2.3.2. Μαγνητικές ιδιότητες	27
2.3.3. Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες	28
2.3.4. Θερμική σταθερότητα	29
2.3.5. Οπτικές ιδιότητες	29
2.4. Εφαρμογές νανοσυρμάτων	31
2.4.1. Ηλεκτρικές εφαρμογές	31
2.4.2. Μαγνητικές εφαρμογές	32
2.4.3. Οπτικές εφαρμογές	33
Κεφάλαιο 3: Ηλεκτροαπόθεση Cu και Sn σε μεμβράνες AAM	34
3.1. Εισαγωγικά στοιχεία	34
3.2. Ηλεκτρολυτική Απόθεση	35
3.2.1. Η Φυσικοχημεία της ηλεκτροαπόθεσης	37
3.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ...	44
3.2.4. Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	45
3.3. Ηλεκτροαπόθεση με βοήθεια προτύπου	50

3.3.1. Επιλογή των κατάλληλων νανοπορωδών μεμβρανών για την ηλεκτροαπόθεση	50
3.3.2. Επιλογή της μορφής του επιβαλλόμενου δυναμικού ή ρεύματος.....	52
3.3.3. Η παράπλευρη δράση της παραγωγής υδρογόνου.....	54
3.3.4. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσυρμάτων Sn.....	55
3.4. Υφιστάμενη τεχνογνωσία για σύνθεση νανοσυρμάτων Sn και Cu	61
Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία	70
4.1. Πειραματική διάταξη	70
4.2. Στάδια παρασκευής νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου με ηλεκτροαπόθεση	73
4.2.1. Προετοιμασία των μεμβρανών AAM.....	73
4.2.2. Ηλεκτροαπόθεση χαλκού και κασσιτέρου στις μεμβράνες.....	74
4.3. Συνθήκες παρασκευής νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου.....	76
4.3.1. Ηλεκτροαπόθεση Χαλκού.....	76
4.3.2. Ηλεκτροαπόθεση Κασσιτέρου.....	78
4.4. Μορφολογικός και Δομικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσυρμάτων.....	80
4.4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με εκπομπή πεδίου (FESEM).....	80
4.4.2. Περίθλασιμετρία ακτίνων (X-Ray Diffraction).....	81
Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα	84
5.1. Αποτελέσματα συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού.....	84
5.1.1. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm	84
5.1.2. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm	91
5.2. Αποτελέσματα παλμικής ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού.....	103
5.2.1. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm	103
5.2.2. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους 200 nm.....	109
5.3. Αποτελέσματα συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων κασσιτέρου.....	117
5.3.1. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm	117
5.3.2. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm	128
5.4. Αποτελέσματα παλμικής ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων κασσιτέρου.....	140
5.4.1. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm	140
5.4.2. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm	147
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	155
Κεφάλαιο 7: Μελλοντικές κατευθύνσεις.....	158
Βιβλιογραφία	159
Βιογραφικό.....	i

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είχε ως στόχο τη διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου, με τη χρήση μεμβρανών ανοδιωμένης αλούμινας. Μελετήθηκε η χρήση συνεχούς και παλμικού ρεύματος σε μεμβράνες με διάμετρο πόρων 100 και 200 nm. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης οι παράμετροι που εξετάζονται τόσο κατά τη χρήση συνεχούς και παλμικού ρεύματος είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό και ο χρόνος ηλεκτροαπόθεσης, ενώ στην περίπτωση της χρήσης παλμικού ρεύματος εξετάζεται η συχνότητα και ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης (duty cycle) των εφαρμοζόμενων παλμών. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στο δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των παραγόμενων νανοσυρμάτων, όπου χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ατομικής δέσμης και η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπό συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης παρήχθησαν συμπαγή και ομοιόμορφα νανοςύρματα χαλκού και κασσιτέρου. Τα καλύτερα αποτελέσματα και για τα δύο υλικά εξήχθησαν από την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών παλμικού ρεύματος, που επιτρέπουν την αποτελεσματικότερη πλήρωση των πόρων από τον ηλεκτρολύτη και την κατάλληλη διαφυγή των φυσαλλίδων υδρογόνου που εμποδίζουν την ανάπτυξη των μεταλλικών νανοσυρμάτων.

Λέξεις κλειδιά:

Νανοςύρματα, Χαλκός, Κασσίτερος, Ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος, Ηλεκτροαπόθεση παλμικού ρεύματος, Μembrάνη ανοδιωμένης αλούμινας

Abstract

This master thesis aims to investigate the optimal conditions of copper and tin nanowires electrodeposition with anodized alumina templates. To achieve this goal, direct and pulse current electrodeposition was used in templates with pores diameter 100 nm and 200nm. During the electrodeposition, the parameters examined both for direct and pulse current are the deposition potential and the electrodeposition time, while the frequency and the duty cycle of the applied pulses are studied for the pulse electrodeposition. Particular emphasis was also given to the structural and morphological characterization of the formed nanowires, using Field Emission Scanning Electron Microscopy and X- ray Diffraction methods. The findings indicated that under specific electrodeposition conditions compact and uniform copper and tin nanowires were produced. The best results for both materials were given for the appropriate conditions of pulse current that allow the effective fill of the pores with electrolyte and the escape of hydrogen bubbles that hinder the metallic nanowires formation.

Key words:

Nanowires, Copper, Tin, Direct Current Electrodeposition, Pulse Current Electrodeposition, Anodized Aluminum Film

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ευαγγελίας Παυλάτου, στο πλαίσιο του διατμητικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών ‘Επιστήμη και τεχνολογία Υλικών’.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην κα. Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την ανάθεση του ενδιαφέροντος θέματος της μεταπτυχιακής μου εργασίας, καθώς και για την ουσιαστική καθοδήγηση και συμβολή της στην υλοποίηση αυτού του πονήματος.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Ελένη Ροσολύμου για την ιδιαίτερος πολύτιμη αρωγή της στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας, καθώς και για την υπέροχη συνεργασία μας κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής και συγγραφικής διαδικασίας. Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω όλη την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για το φιλικό περιβάλλον που μου προσέφεραν καθ’ όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά την κα. Χριστίνα - Μαρία Σκουλικίδου του Ερευνητικού Κέντρου ‘Δημόκριτος’ για την παροχή ερευνητικού εξοπλισμού για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες και να αφιερώσω τη μεταπτυχιακή μου εργασία στην οικογένειά μου, για την ηθική και ψυχολογική τους υποστήριξη καθ’ όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ο σχεδιασμός και η μελέτη νανοδομών και ιδιαιτέρως των νανοσυρμάτων έχει ανθίσει. Τα μεγέθη των νανοσυρμάτων είναι τυπικά αρκετά μεγάλα ($> 1\text{nm}$ στις κβαντικές κατευθύνσεις) ώστε να καταλήξουν σε τοπικές κρυσταλλικές δομές που είναι στενά συνδεδεμένες με τα μητρικά τους υλικά, επιτρέποντας έτσι θεωρητικές προβλέψεις σχετικά με τις ιδιότητές τους που να βασίζονται στη γνώση των ιδιοτήτων των αντίστοιχων συμπαγών υλικών. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν ιδιότητες, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι παρόμοιες και σε άλλες περιπτώσεις είναι πολύ διαφορετικές από τα συμπαγή υλικά τους. Επιπλέον, τα νανοσύρματα πλεονεκτούν έναντι των άλλων νανοϋλικών, όπως τα νανοσωματίδια και τα λεπτά υμένια λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν. Επομένως, τα νανοσύρματα προσφέρουν μια ευκαιρία για να σχεδιαστούν συστήματα που θα μπορούσαν να επωφεληθούν από τις μοναδικές ιδιότητες και τα μικρά μεγέθη τους. [1] Για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσυρμάτων, έχουν αναπτυχθεί αρκετές πειραματικές μέθοδοι, όπως η εξάτμιση (ή διαλυτοποίηση) – συμπύκνωση, η ανάπτυξη Ατμού (ή διαλύματος)-Υγρού-Στερεού, η λιθογραφία, χημική απόθεση ατμών (CVD), απόθεση με παλμικό λείζερ (PLD) και ηλεκτροαπόθεση με χρήση μοτίβων ανοδιωμένης αλούμινας. [1,2,3,4,5]

Η μέθοδος σύνθεσης που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία για την παραγωγή μεταλλικών νανοσυρμάτων είναι η ηλεκτροαπόθεση με χρήση μεμβρανών-προτύπων με εφαρμογή συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Η μέθοδος αυτή είναι λιγότερο δαπανηρή και εύκολα κλιμακούμενη στη μαζική παραγωγή. Η διάμετρος, η πυκνότητα και το μήκος των νανοσυρμάτων ελέγχονται ανεξάρτητα. Προσφέρει επίσης τα πλεονεκτήματα της λιγότερης μόλυνσης του περιβάλλοντος με αποτέλεσμα να θεωρείται περιβαλλοντικά ασφαλής διαδικασία. [67] Καθοριστικό ρόλο σε αυτή τη μέθοδο διαδραματίζει η σωστή επιλογή της μεμβράνης. Μεμβράνες που χρησιμοποιούνται συχνά είναι οι εμπορικά διαθέσιμες ανοδιωμένες μεμβράνες αλούμινας, καθώς και οι πολυκαρβονικές μεμβράνες που προκύπτουν από ιοντοβολή. Άλλες μεμβράνες που έχουν χρησιμεύσει σαν υποστρώματα είναι το γυαλί, η μίκα, τα μεσοπορικά υλικά, η πορώδης σιλικόνη, οι ζεόλιθοι και οι νανοσωλήνες άνθρακα. [3,53]

Η επιλογή της εμπορικά διαθέσιμης ανοδιωμένης μεμβράνης αλούμινας (AAM) για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν βασίστηκε στο γεγονός ότι η AAM ως πρότυπο παρουσιάζει ακαμψία και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και ομοιομορφία του μεγέθους των πόρων και της απόστασης μεταξύ τους. Οι νανοπορώδεις μεμβράνες αλούμινας του εμπορίου (AAM) είναι διάτρητες και έχουν προκαθορισμένες διαμέτρους, πυκνότητες και πάχος πόρων [19, 67]

Τα υλικά που επιλέχθηκαν να μελετηθούν είναι ο χαλκός και ο κασσίτερος. Ειδικότερα, τα νανοσύρματα χαλκού έχουν εφαρμογές στην ηλεκτρονική, στην οπτικοηλεκτρονική, στα ηλιακά κελιά και στους χημικούς αισθητήρες, λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους, όπως η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμική αγωγιμότητα καθώς και ο υψηλός λόγος διαστάσεων και οι αντίστοιχες τριβολογικές ιδιότητες που εμφανίζουν. [68] Όσον αφορά στα νανοσύρματα κασσιτέρου (μέταλλα, οξείδια και κράματα), παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα υποσχόμενων εφαρμογών στη μικροηλεκτρονική, στη τεχνολογία ανιχνευτών καθώς και των ηλιακών κελιών. Οι νανοδομές αυτές έχουν επίσης αξιοποιηθεί για τη σύλληψη νέων συσκευών σε νανομετρική κλίμακα, συμπεριλαμβανομένων των νανο-FETs (τρανζίστορ επιδράσεων πεδίου), των νανο-LED (δίοδοι εκπομπής φωτός) καθώς και του σχεδιασμού τρισδιάστατων μικρομπαταριών, για παράδειγμα με τη δημιουργία νανοδομημένων ανόδων για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου. [23]

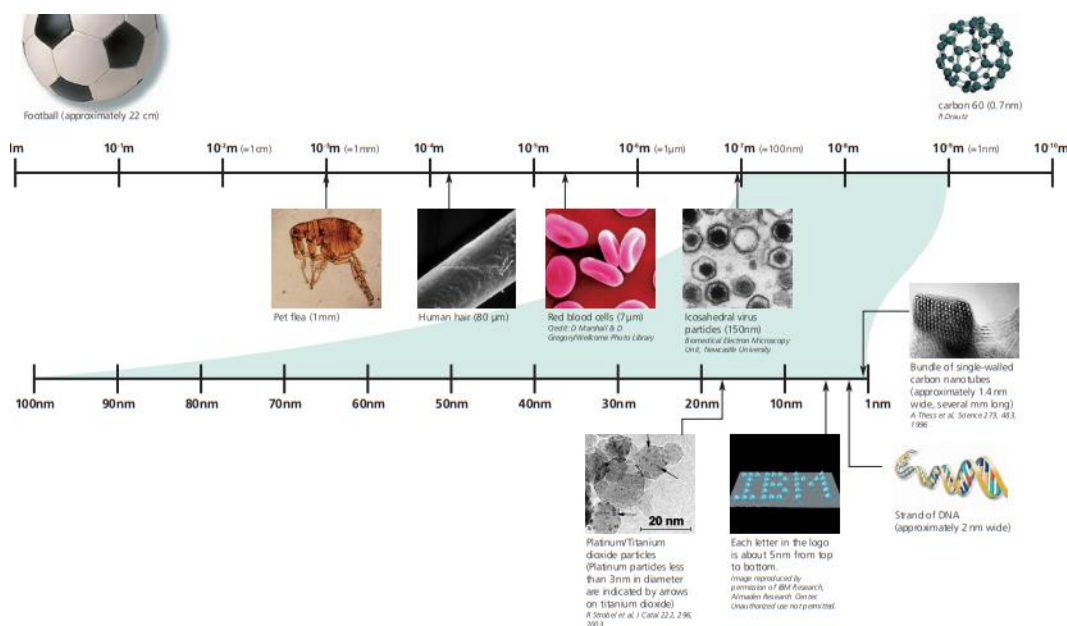
Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στόχος είναι η παραγωγή συμπαγών νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου με ομοιόμορφο μήκος. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, γίνεται συστηματική μελέτη της επίδρασης του συνεχούς και παλμικού ρεύματος στην κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία των νανοσυρμάτων. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται είναι κατά τη επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος το *εφαρμοζόμενο δυναμικό* και ο *χρόνος* ηλεκτροαπόθεσης, ενώ στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος εξετάζεται η *συχνότητα* και ο *κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης (duty cycle)* των εφαρμοζόμενων παλμών.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Νανοεπιστήμη & Νανοτεχνολογία

1.1.Βασικές έννοιες

Ο όρος "Νανοεπιστήμη" αναφέρεται στη μελέτη, τον χειρισμό και τη μηχανική της ύλης, των σωματιδίων και των δομών σε κλίμακα νανομέτρων (Σχήμα 1). Σημαντικές ιδιότητες των υλικών, όπως οι ηλεκτρικές, οπτικές, θερμικές και μηχανικές, καθορίζονται από τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια και τα άτομα συνδέονται σε επίπεδο νανοκλίμακας σε μεγαλύτερες δομές. Οι ιδιότητες αυτές στις δομές μεγέθους νανομέτρου συχνά διαφέρουν από τη μακροκλίμακα, καθώς τα κβαντικά μηχανικά φαινόμενα καθίστανται σημαντικά. [1,2]



Σχήμα 1: Η πάνω κλίμακα μήκους κυμαίνεται από 1m έως 10⁻¹⁰m ενώ η κάτω κλίμακα κυμαίνεται από 100nm έως 10⁻⁹m. Η κλίμακα ενδιαφέροντος για τη νανοεπιστήμη και τη νανοτεχνολογίας είναι από 100nm μέχρι περίπου 0,2nm. [2]

Η Νανοεπιστήμη εφαρμόζεται στην πράξη και παράγει ωφέλιμα προϊόντα μέσω της Νανοτεχνολογίας. Ως *Νανοτεχνολογία* ορίζεται η επιστήμη βάσει της οποίας μπορούν να κατασκευαστούν διατάξεις και συστήματα με έλεγχο της ύλης στη νανοκλίμακα, δηλαδή σε κλίμακα μορίων και μοριακών δομών, με στόχο τη δημιουργία μεγαλύτερων δομών με νέα μοριακή οργάνωση που εμφανίζουν

καινοτόμες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Ο ορισμός της Νανοτεχνολογίας είναι βασισμένος στο πρόθεμα "νάνο", το οποίο σε πιο τεχνικούς όρους "νάνο" σημαίνει 10^{-9} . Ο όρος νανοτεχνολογία δεν αφορά απλά τη μελέτη πολύ μικρών πραγμάτων, αλλά την πρακτική εφαρμογή της γνώσης αυτής. Η νανοτεχνολογία είναι, λοιπόν, η εφαρμογή της "Νανοεπιστήμης". [1,3]

1.2.Νανοϋλικά

1.2.1.Τεχνικές παραγωγής

Οι τεχνολογίες παρασκευής χωρίζονται ως :

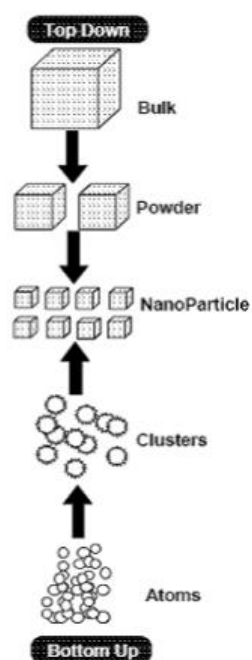
i) προς το υλικό ανάπτυξης σε:

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

ii) 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) [3]

Δύο είναι οι όμως οι βασικότερες μέθοδοι παρασκευής των νανοϋλικών, τα οποία αποτελούν διατάξεις της ύλης σε νανοκλίμακα, η *από κάτω προς τα πάνω* (Bottom-Up) και η *από πάνω προς τα κάτω* (Top-Down) μέθοδος (Σχήμα 2) . Και οι δυο μέθοδοι διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη βιομηχανία και στις διαδικασίες της Νανοτεχνολογίας. Υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και στις δύο μεθόδους.[3]



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με Bottom Up και Top-Down τεχνικές [5]

Στη μέθοδο *Bottom-Up* οι νανοδομές δημιουργούνται με τη σύναξη ατόμων, τη λεγόμενη *αυτοσύναξη* (self-assembly). Η αυτοσύναξη αναφέρεται στην τάση ορισμένων υλικών να οργανώνονται και να αποκτούν συγκεκριμένες διατάξεις. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την αυθόρμητη διάταξη των διαφορετικών ατόμων, μορίων ή νανοϋλικών μετά από την ανάμειξή τους και τον σχηματισμό σταθερών, καθορισμένων δομών γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές δομές τους. Από την άλλη μεριά, η *Top Down* μέθοδος αναφέρεται στην παρασκευή των νανοϋλικών με επιθυμητό μέγεθος ή σχήμα, μέσω διαδικασιών και μηχανισμών σμίκρυνσης συμπαγών υλικών. Συνεπώς, δύο είναι οι τρόποι παραγωγής των νανοϋλικών. Ο πρώτος τρόπος ξεκινάει με υλικό μεγάλων διαστάσεων που στη συνέχεια τεμαχίζεται σε μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιώντας μηχανική, χημική ή άλλη μορφή ενέργειας (Top-Down). Μια αντίθετη προσέγγιση είναι να συντεθεί το υλικό από το ατομικό ή μοριακό επίπεδο της ύλης μέσω χημικών αντιδράσεων, επιτρέποντας στα στοιχειώδη σωματίδια να μεγαλώνουν σε μέγεθος (Bottom-Up). [3,4,5]

1.2.2. Κατηγορίες νανοϋλικών

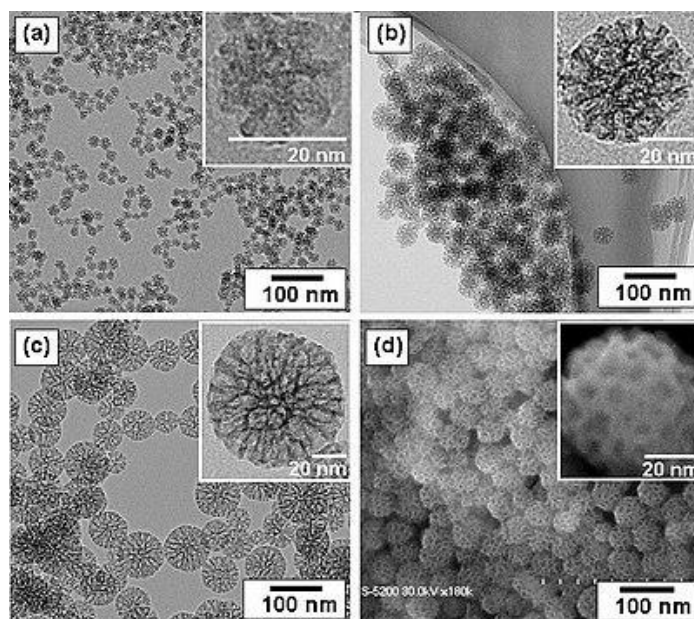
Νανοϋλικό είναι ένα υλικό όπου ορισμένες ελέγξιμες σχετικές διαστάσεις του είναι της τάξης των 100 nm ή μικρότερες. Η απλή παρουσία της νανοκλίμακας στη δομή από μόνη της δεν είναι αρκετή για να οριστεί ένα νανοϋλικό, δεδομένου ότι τα περισσότερα αν όχι όλα τα υλικά έχουν δομή σε αυτό το φάσμα μεγέθους. Έτσι, η ικανότητα ελέγχου της δομής σε αυτή την κλίμακα είναι απαραίτητη. [3]

Θα μπορούσε κανείς να υποστηρίξει, με αυτή την έννοια, ότι πολλά από τα κλασικά κράματα και δομικά υλικά που περιέχουν συνιστώσες νανοκλίμακας στον σχεδιασμό τους (π.χ., Οξειδίο-Διασπορά-Ενισχυμένη ή ODS κράματα) θα μπορούσαν να θεωρηθούν νανοϋλικά. Συμβατικά, ωστόσο, η σύγχρονη χρήση του όρου δεν περιλαμβάνει τα κλασικά δομικά υλικά. Στη σύγχρονη χρήση, τα νανοϋλικά που έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα είναι τα υλικά των οποίων η δομή στη νανοκλίμακα ελέγχεται και κατέχει δεσπόζουσα επίδραση στην επιθυμητή συμπεριφορά του υλικού ή της συσκευής.

Τα νανοϋλικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεών τους που βρίσκεται στη μακρο- κλίμακα: τα νανοϋλικά *μηδενικής* διάστασης, *μίας* διάστασης και *δύο* διαστάσεων. [3]

1.2.2.1. Νανοδομές Μηδενικής Διάστασης: Νανοδοματίδια

Νανοδομές μηδενικής διάστασης είναι οι δομές των οποίων όλες οι διαστάσεις αποτελούν μεγέθη εκφρασμένα στη νανοκλίμακα, δηλαδή πρόκειται για νανοδοματίδια (Σχήμα 3). Τα νανοδοματίδια μπορούν να παρασκευασθούν και με ‘top down’ καθώς και με ‘bottom up’ τεχνικές. Όμως, με την ‘top down’ διεργασία τα δοματίδια που παρασκευάζονται διαφέρουν μεταξύ τους κατά πολύ τόσο σε μέγεθος και σε σχήμα, καθώς και σε γεωμετρία. Επίσης, οι ατέλειες που προκαλούνται από την άλεση και την τριβή περιορίζουν τις δυνατότητες εφαρμογής τους. Επομένως, αυτός ο τρόπος παρασκευής δεν ενδείκνυται αν είναι επιθυμητό τα δοματίδια να έχουν συγκεκριμένο μέγεθος και σχήμα. Η μέθοδος ‘top down’ περιορίζεται σε υλικά χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, αλλά με μεγάλες μεταβολές όγκου κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3: TEM (a, b, and c) εικόνες παρασκευασμένων νανοσωματιδίων μεσοπορώδους πυριτίου με μέση εξωτερική διάμετρο: (α) 20 nm, (b) 45 nm και (c) 80 nm. SEM (d) εικόνα που αντιστοιχεί στην εικόνα (b). [58]

Με τη μέθοδο ‘bottom up’ γίνεται σύνθεση νανοσωματιδίων με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Για παράδειγμα:

α) Σχηματισμός νανοσωματιδίων με ομογενή πυρηνογένεση

Με τη μέθοδο της *ομογενούς πυρηνογένεσης* μπορούν να παραχθούν :

- μεταλλικά νανοσωματίδια
- νανοσωματίδια ημιαγωγών
- νανοσωματίδια οξειδίων [3]

Για τον σχηματισμό σωματιδίων με ομογενή πυρηνογένεση, πρέπει να παρασκευαστεί ένα υπέρκορο διάλυμα που περιέχει τα είδη προς ανάπτυξη (growth species). Ένα κορεσμένο διάλυμα (μίγμα ισορροπίας) μπορεί να γίνει υπέρκορο με μείωση της θερμοκρασίας. Ένα καλό παράδειγμα αυτής της προσέγγισης είναι ο σχηματισμός μεταλλικών κβαντικών νησίδων (quantum dots) σε μήτρα γυαλιού με ανόπτηση σε ήπιες θερμοκρασίες. Μια άλλη μέθοδος είναι να προκληθεί υπερκορεσμός διαμέσου *in situ* χημικών αντιδράσεων, οι οποίες μετατρέπουν πολύ διαλυτά χημικά είδη σε λιγότερο διαλυτά. [3]

Για παράδειγμα, συνήθως νανοσωματίδια ημιαγωγών παράγονται με πυρόλυση οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων. Νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευασθούν με ομογενή πυρηνογένεση μέσα σε υγρό, αέριο και στερεό. Όμως,

οι αρχές της ομογενούς πυρηνογένεσης και επακολούθως των διαδικασιών ανάπτυξης είναι κατά βάση ίδιες. [3]

β) Σχηματισμός νανοσωματιδίων με ετερογενή πυρηνογένεση

Όταν μια νέα φάση σχηματίζεται στην επιφάνεια άλλου υλικού, η διαδικασία ονομάζεται *ετερογενής πυρηνογένεση*. Έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι για να προκληθούν ομογενείς επιφανειακές ατέλειες ώστε να δράσουν ως κέντρα πυρηνογένεσης, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής οξείδωσης και της ιοντοβολής/sputtering πλάσματος.

Κατά την απόθεση χρυσού και αργύρου σε υψηλά προσανατολισμένο υπόστρωμα πυρολυτικού γραφίτη (HOPG) από την αέρια φάση τείνουν να σχηματισθούν μικρά σωματίδια. Τέτοια σχηματισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι στενά συνδεδεμένα με τις επιφανειακές ατέλειες. Όταν οι μόνες ατέλειες που παρατηρούνται στις επιφάνειες των υποστρωμάτων είναι τα πλευρικά όρια των επιφανειών αυτών, τότε τα σωματίδια συγκεντρώνονται μόνο γύρω από αυτά τα όρια. Για παράδειγμα, άτομα μετάλλων πάνω στα υποστρώματα θα διαχυθούν και θα σχηματίσουν σωματίδια συγκεντρωμένα όπου έχει αιχμές, δεδομένου ότι σε ένα υπόστρωμα τέτοια σημεία είναι προτιμώμενες περιοχές πυρηνογένεσης, εξαιτίας του καθεστώτος υψηλής ενέργειας. Όμως, για άλλες ατέλειες, όπως είναι οι ασυνέχειες (κοιλότητες) λόγω βελονισμών, τα νανοσωματίδια κατανέμονται σε ολόκληρες τις επιφάνειες του υποστρώματος.

Ο χωρικός περιορισμός των σωματιδίων, έτσι ώστε να συγκεντρωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος, γίνεται με:

- i. σταγονίδια υγρού σε αέρια φάση π.χ. σύνθεση αεροζόλ ή πυρόλυση ψεκασμού,
- ii. σταγονίδια υγρού σε υγρό π.χ. μικκύλια και σύνθεση μικρο-γαλακτώματος,
- iii. σύνθεση με βάση μοτίβο (template-based synthesis) και
- iv. αυτο-τερματιζόμενη σύνθεση (self-terminating synthesis)

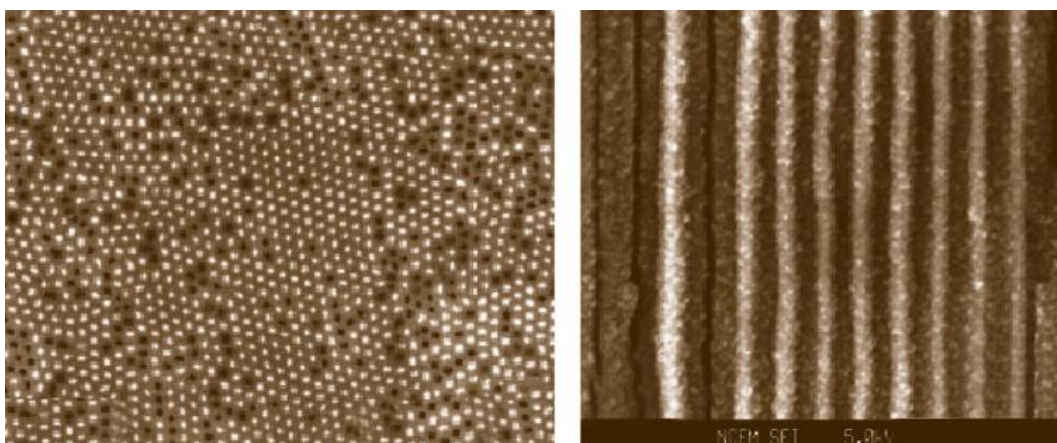
Για να σχηματιστούν νανοσωματίδια απαιτείται μόνο ένας συγκεκριμένος αριθμός ειδών ανάπτυξης (growth species) ή ένας περιορισμένος χώρος. [3]

Μία άλλη top down μέθοδος με την οποία μπορούν να παραχθούν νανοσωματίδια μεγέθους μικρότερο από 100nm είναι η *λιθογραφία*. Η λιθογραφία είναι μια τεχνική μεταφοράς ενός σχεδίου σε δραστική ανθεκτική πολυμερική μεμβράνη, η οποία ακολούθως χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή του σχεδίου σε κάποιο υπόστρωμα

ή δοκίμιο. Η τεχνική αυτή δεν εξασφαλίζει τέλειες επιφάνειες και αυτό έχει σημασία διότι αλλάζουν οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. [3]

1.2.2.2. Νανοδομές Μίας Διάστασης: Νανοςύρματα και Νανοράβδοι

Τα μονοδιάστατα νανοσωματίδια έχουν ονομαστεί με ποικιλία ονομάτων όπως: ίνες (whiskers, fibers or fibrils), νανοςύρματα και νανοράβδοι. Σε πολλές περιπτώσεις οι νανοσωλήνες (nanotubules) και τα νανοςύρματα θεωρούνται επίσης μονοδιάστατες δομές. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία, οι νανοράβδοι και τα νανοςύρματα απαντώνται σε διαμέτρους που δεν ξεπερνούν τις μερικές εκατοντάδες νανόμετρα (Σχήμα 4). Παρόλο που γενικά οι νανοράβδοι και τα whiskers θεωρούνται κοντότερα από τα νανοςύρματα και τις ίνες ο ορισμός είναι συχνά αυθαίρετος. Μονοδιάστατες δομές με διαμέτρους που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα έως μερικές εκατοντάδες μικρά αναφέρονται ως whiskers ή fibers στην πρώιμη βιβλιογραφία. [3]



Σχήμα 4: (α) Μικρογραφία SEM μιας συστοιχίας νανοςυρμάτων Bi_2Te_3 σε διατομή που δείχνει έναν σχετικά υψηλό παράγοντα πληρώσεως των πόρων. (β) Μικρογραφία SEM μιας συστοιχίας νανοςυρμάτων Bi_2Te_3 σε εγκάρσια τομή κατά μήκος του άξονα νανοςύρματος.[1]

Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη σύνθεση και τον σχηματισμό των μονοδιάστατων νανοδομημένων υλικών. Παρόλα αυτά, κάποιες τεχνικές έχουν ερευνηθεί εκτενώς, ενώ άλλες έχουν προκαλέσει πολύ λιγότερο ενδιαφέρον.

Αυτές οι τεχνικές μπορούν γενικά να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες :

1) *αυθόρμητη ανάπτυξη*:

- εξάτμιση (ή διαλυτοποίηση) – συμπύκνωση
- ανάπτυξη Ατμού (ή διαλύματος)-Υγρού-Στερεού (VLS, SLS)
- εξαναγκασμένη ανακρυσταλλοποίηση

2) *σύνθεση με βάση μοτίβο (template-based)*:

- ηλεκτραπόθεση και ηλεκτροφορητική απόθεση
- κolloειδής διασπορά
- μετατροπή με χημική αντίδραση

3) ηλεκτροπεριστροφή (electrospinning)

4) λιθογραφία [3]

Η αυθόρμητη ανάπτυξη, η σύνθεση βάσει μοτίβου και η ηλεκτροπεριστροφή θεωρούνται ως ‘bottom up’ προσεγγίσεις, ενώ η λιθογραφία είναι μια ‘top down’ τεχνική. Η αυθόρμητη ανάπτυξη συνήθως καταλήγει στον σχηματισμό νανοράβδων ή νανοσυρμάτων με κρυστάλλους που αναπτύσσονται γύρω από μια κύρια διεύθυνση κρυσταλλικής ανάπτυξης (μονοκρυσταλλικά), που χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες δομές των και προσδίδει χαρακτηριστικές επιφανειακές ιδιότητες στα υλικά των νανοσυρμάτων. Η σύνθεση με βάση μοτίβο παράγει κυρίως πολυκρυσταλλικά ή ακόμη και άμορφα προϊόντα. [3]

1.2.2.3. Νανοδομές Δύο Διαστάσεων: Λεπτά Υμένια

Η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-στόχου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού όπου η μία διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο ονομάζεται *λεπτό υμένιο*. Τα λεπτά υμένια, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα nm έως και μερικά μm, έχουν ιδιότητες που είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν το πάχος τους είναι πολύ μικρό ή στα πρώτα στάδια ανάπτυξής τους. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και στη δημιουργία συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού που θα εναποτεθεί, η δε ανάπτυξη του υμενίου γίνεται σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας. [59]

1.3. Πλεονεκτήματα υλικών νανοκλίμακας

Τα νανοϋλικά αποτελούν ιδιαίτερο πεδίο έρευνας τα τελευταία χρόνια. Οι δομικοί λίθοι των νανοϋλικών, όπως αναφέρθηκε ανήκουν στην τάξη του νανομέτρου. Σε

αυτό οφείλονται και οι ιδιαίτερες ιδιότητες τους, ιδιότητες κατά πολύ ανώτερες αυτών των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο αυτή τη στιγμή στη βιομηχανία.

Στα νανοδομημένα υλικά ή αλλιώς νανοκρυσταλλικά υλικά (nanocrystalline materials) γίνεται αναφορά στο μέγεθος ενός κρυσταλλίτη ή ο οποίος αποτελείται από ένα μικρό αριθμό ατόμων. Συνέπεια αυτού είναι ένα μεγάλο ποσοστό (τα μισά ή περισσότερα) αυτών των ατόμων να βρίσκονται στην επιφάνειά του. Από άποψη φυσικής, αυτό κάνει τα φαινόμενα επιφάνειας (φαινόμενα μεταφοράς μάζας, διαμόρφωση επιφανειακών ενεργειακών σταθμών κτλ) να παίζουν πρωταρχικό ρόλο στη μελέτη των νανοδομημένων υλικών. [2]

Συνεπώς, οι εφαρμογές των νανοϋλικών είναι ανάλογες σε αριθμό των δυνατοτήτων τους. Οι βελτιωμένες ηλεκτρικές, οπτικές, φυσικές, χημικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητές τους είναι το κίνητρο για την έρευνα που γίνεται πάνω σε αυτά. Έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες μέθοδοι, όχι όλες κατάλληλες για την επιθυμητή από τη βιομηχανία μαζική παραγωγή τους.

Ένας δεύτερος λόγος που δικαιολογεί το ενδιαφέρον για τα νανοϋλικά είναι ότι η φυσική που τα χαρακτηρίζει διαφέρει ριζικά από αυτήν που στηρίζεται η σύγχρονη βιομηχανία, για παράδειγμα η μικροηλεκτρονική. Απαιτούνται νέες μέθοδοι προσέγγισης, που όμως μόλις πρόσφατα άρχισαν να αναπτύσσονται. Ενδεικτικές χρήσεις των νανοϋλικών είναι, ενισχυμένα υλικά για υπολογιστές νέας γενιάς, προηγμένα μονωτικά υλικά, κοπτικά εργαλεία, μπαταρίες υψηλής χωρητικότητας, εξαιρετικά ισχυρούς μαγνήτες κτλ.[2].

1.4.Ιδιότητες νανοϋλικών

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα νανοϋλικά επιδεικνύουν εξαιρετική βελτίωση (ή γενικά, απόκλιση) από τις ιδιότητες των υλικών που αποτελούνται από μεγαλύτερους δομικούς λίθους. [60]

1.4.1. Μηχανικές ιδιότητες

Λόγω της νανομετρικής κλίμακας πολλές από τις μηχανικές ιδιότητες των νανοϋλικών τροποποιούνται σε σχέση με αυτές των αντίστοιχων συμπαγών. Το μικρό μέγεθος κάποιες φορές απαλλάσσει τα υλικά από τις ατέλειες της εσωτερικής δομής, όπως διαταραχές και προσμίξεις ξένων ουσιών. Τα νανοκρυσταλλικά υλικά

παρουσιάζουν πολύ υψηλή σκληρότητα. Για μέταλλα με μέγεθος κρυσταλλιτών περίπου 10 nm, για παράδειγμα, μπορεί να παρατηρηθεί από 2 έως και 7 φορές μεγαλύτερη σκληρότητα σε σχέση με πιο μεγαλοκρυσταλλικά μέταλλα (περισσότερο από 1 μm). Εξαιρέση αποτελούν τα λεπτά υμένα (thin films) με κρυσταλλίτες μικρότερους των 6 nm όπου η σκληρότητα μειώνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Καθώς ο όγκος του κρυσταλλίτη μειώνεται, αυξάνεται σημαντικά ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια του. Η απόδοση ενός κρυσταλλικού υλικού, κατά κανόνα, όσων αφορά κάποια ιδιότητά του είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των κόκκων (του συνόλου των κρυσταλλιτών), μέχρι όμως ένα κατώτατο όριο. Μετά από αυτό δεν έχει νόημα πια η έννοια του πολυκρυσταλλικού υλικού, αλλά μιλάμε πλέον για άμορφα υλικά. Αυτό γιατί τα περισσότερα ενεργά άτομα και αυτά στα οποία οφείλονται κυρίως οι ιδιότητές τους, είναι τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια του κρυσταλλίτη. [60, 61]

1.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η πιο χαρακτηριστική χρήση των νανοϋλικών με τέτοιο τρόπο ώστε να εκμεταλλεύονται οι ηλεκτρικές ιδιότητές τους είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι έχουν ευρεία χρήση στη νανοηλεκτρονική και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από τη διάμετρό τους και τον προσανατολισμό των ανθράκων ως προς τον κεντρικό άξονα τους. Ανάλογα μπορούν και συμπεριφέρονται ως μεταλλικά ή ως ημιαγώγιμα υλικά. Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται και για την αποθήκευση υδρογόνου. [60]

1.4.3 Μαγνητικές ιδιότητες

Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των νανοϋλικών είναι οι μαγνητικές. Οι μαγνητικές ιδιότητες των ατόμων ή των ιόντων απορρέουν από την παρουσία ή την απουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Η παραμένουσα μαγνήτιση των διαφασικών σκληρών/μαλακών μαγνητικών προϊόντων νανοκρυσταλλικής δομής έχει πάρα πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Στις διαμαγνητικές ουσίες, που απωθούνται ελαφρά από μαγνητικά πεδία, όλα τα ηλεκτρόνια των ατόμων ή των ιόντων είναι συζευγμένα. Οι παραμαγνητικές ουσίες έλκονται ισχυρά μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ως αποτέλεσμα της ύπαρξης ατόμων ή ιόντων με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. [61]

Στα νανοϋλικά, επίσης, μπορούμε να παρατηρήσουμε και το φαινόμενο της *γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης* (Giant Magnetoresistance ή GMR) κατά το οποίο η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού μειώνεται όταν το υλικό εκτεθεί σε μαγνητικό πεδίο. Η ιδιότητα του αυτή αναφέρθηκε πρώτη φορά για πολυστρωματικά λεπτά υμένια. [60]

1.4.4. Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού περιλαμβάνουν την εκπομπή φωτός, τη μετάδοση, την αδιαφάνεια, τον φθορισμό, την αντανάκλαση και άλλες. Αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των κόκκων. Ανάλογα λοιπόν με το προς χρήση υλικό και το μέγεθος των κόκκων του, μπορεί να επιτευχθούν διαφορετικές τιμές ανακλαστικότητας ή οπτικής διαφάνειας για διαφορετικά μήκη κύματος με συνέπεια τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές. [60, 61]

1.4.5. Χημικές ιδιότητες

Χαρακτηριστική είναι η ικανότητα των νανοϋλικών να απορροφούν/αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου καθώς αντιδρούν φυσικά ή χημικά με αυτό. Αυτό τους δίνει συν τοις άλλοις τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως πολύ καλοί καταλύτες σε αντιδράσεις που παίρνει μέρος υδρογόνο, κάτι αρκετά σημαντικό, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές ενεργειακές εφαρμογές όπως η λειτουργία των κυψέλων καυσίμου. Γενικά τα νανοϋλικά, λόγω της μεγάλης επιφάνειας των δομικών λίθων τους (αναφερόμενοι είτε σε κρυσταλλίτες είτε σε νανοσωματίδια) μπορούν να δράσουν καταλυτικά και μάλιστα βέλτιστα σε πάρα πολλές περιπτώσεις. [60]

1.4.6. Θερμικές ιδιότητες

Τα νανοϋλικά έχουν ασυνήθιστες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα συμπαγή υλικά. Σ ' αυτό συμβάλλει το μικρό μέγεθος, το ξεχωριστό σχήμα και 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. 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. [61]

1.4.7. Αυτοκαθαρισμός

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]

1.5. Εφαρμογές νανοδομημένων υλικών

Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι υλικά με ιδιότητες όπως οι παραπάνω είναι επιθυμητά σε μία πληθώρα εφαρμογών. Παρακάτω παρουσιάζεται μια κατάταξη εφαρμογών της νανοτεχνολογίας σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους:

- *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 βιομημητικών 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). [53]

- *Τεχνολογίες της πληροφορίας* συμπεριλαμβανομένων μέσων για την αποθήκευση δεδομένων με πολύ μεγάλες πυκνότητες καταγραφής (π.χ. 1 Terabit/inch²) 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 την υπάρχουσα τεχνολογία των υπολογιστών.

[53]

- Η παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας όπου μπορούν 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.

[53]

- Αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας στην επιστήμη των υλικών με εφαρμογές μεγάλου εύρους αναμένεται να επηρεάσουν ουσιαστικά όλους τους τομείς. Νανοδομημένα 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 του διαστήματος. [53,62]

- 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 διεργασίες παραγωγής. [53,62, 63]

- 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 Tunneling 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.
[53]

- 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). [53, 62, 64]

- 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.[53, 64]

Κεφάλαιο 2: Νανοσύρματα

2.1.Εισαγωγή

Τα νανοσύρματα προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον από εκείνους που επιδιώκουν να εφαρμόσουν τη νανοτεχνολογία και κυρίως εκείνους που διερευνούν τη νανοεπιστήμη. Τα νανοσύρματα, έχουν δύο κβαντοποιημένες διευθύνσεις, αλλά μία κατεύθυνση διαθέσιμη για ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό επιτρέπει στα νανοσύρματα να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα φαινόμενα σήραγγας επικρατούν. Λόγω της πυκνότητας των ηλεκτρονικών καταστάσεων, στο όριο των μικρών διαμέτρων, τα νανοσύρματα αναμένεται να εμφανίζουν σημαντικά διαφορετικές οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες από τα τρισδιάστατα κρυσταλλικά αντίστοιχα τους.

Η αυξημένη επιφάνεια, η πολύ υψηλή πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων και η πυκνότητα των καταστάσεων κοντά στις ενέργειες των singularities των van Hove (van Hove ιδιομορφίες), η αυξημένη ενεργότητα σύνδεσης, η εξάρτηση διαμέτρου - ενεργειακού χάσματος και η αυξημένη διάχυση επιφάνειας για τα ηλεκτρόνια και τα φωνόνια είναι μερικοί από τους τρόπους με τους οποίους τα νανοσωλήνες διαφέρουν από τα αντίστοιχα τρισδιάστατα συμπαγή υλικά.

Τα μεγέθη των νανοσυρμάτων είναι τυπικά αρκετά μεγάλα ($> 1\text{nm}$ στις κβαντικές κατευθύνσεις) ώστε να καταλήξουν σε τοπικές κρυσταλλικές δομές που είναι στενά συνδεδεμένες με τα μητρικά τους υλικά, επιτρέποντας έτσι θεωρητικές προβλέψεις σχετικά με τις ιδιότητές τους που να βασίζονται στη γνώση των ιδιοτήτων των αντίστοιχων συμπαγών υλικών. Υπάρχουν πράγματι ορισμένες ιδιότητες όμοιες μεταξύ νανοσυρμάτων και συμπαγών, αλλά υπάρχουν και άλλες που διαφέρουν σημαντικά. Τα νανοσύρματα, όμως, έχουν το πλεονέκτημα όσον αφορά στις εφαρμογές ότι ορισμένες παράμετροι του υλικού, οι οποίες είναι κρίσιμες για κάποιες ιδιότητες, μπορούν να ελέγχονται ανεξάρτητα σε νανοσύρματα, αλλά όχι στα αντίστοιχα συμπαγή. Αυτές οι νέες ευκαιρίες έρευνας και ανάπτυξης που προέρχονται από τα νανοσύρματα είχαν ως αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια η μελέτη τους να αυξηθεί ραγδαία.[1]

2.2. Σύνθεση νανοσυρμάτων

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

- 1) αυθόρμητη ανάπτυξη
- 2) ηλεκτροπεριστροφή
- 3) λιθογραφία
- 4) σύνθεση με βάση μοτίβο (template-based) [4,5]

2.2.1. Αυθόρμητη ανάπτυξη

Η αυθόρμητη ανάπτυξη είναι μια διαδικασία που οδηγείται από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ή του χημικού δυναμικού. Αυτή η μείωση πραγματοποιείται είτε με μετατροπή φάσης ή με χημική αντίδραση ή με απελευθέρωση εσωτερικών τάσεων.

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. Ομοιόμορφου μεγέθους νανοσύρματα, για παράδειγμα, ίδιας διαμέτρου κατά μήκος της μεγάλης διάστασης, μπορούν να παραχθούν όταν η ανάπτυξη του κρυστάλλου γίνεται προς μία κατεύθυνση μόνο.

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. Η αυθόρμητη ανάπτυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τις κάτωθι τεχνικές.

- εξάτμιση (ή διαλυτοποίηση) – συμπύκνωση (VS και DS)

Η κινητήρια δύναμη για τη σύνθεση νανοσυρμάτων με αυθόρμητη ανάπτυξη προϋποθέτει μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η οποία προκύπτει είτε με ανακρυστάλλωση, είτε με μείωση του υπερκορεσμού. Η διαδικασία ανάπτυξης εξάτμισης – συμπύκνωσης (VS) χρησιμοποιεί την εξάτμιση του υλικού και τη δημιουργία νανοσυρμάτων από κρυστάλλους κατά τη συμπύκνωση του υλικού πάνω σε μια επιφάνεια με ανισότροπη ανάπτυξη (μιας κατεύθυνσης). Η διαδικασία διαλυτοποίησης- συμπύκνωσης (DS) χρησιμοποιεί διαλύτη στον οποίο διαλύει το

υλικό και κατόπιν το υλικό επικάθεται σε επιφάνεια ανισότροπα, σχηματίζοντας νανοσύρματα από κρυστάλλους του υλικού, οι οποίοι σχηματίζονται επειδή το διάλυμα είναι υπέρκορο.

- ανάπτυξη Ατμού (ή διαλύματος)-Υγρού-Στερεού (VLS, SLS)

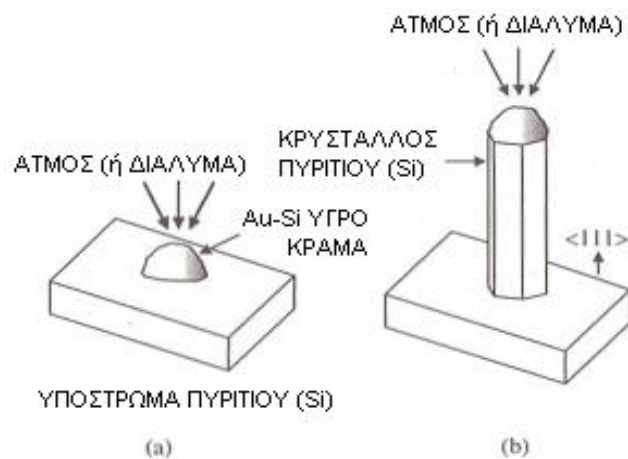
Και οι δύο μέθοδοι στηρίζονται στο ότι στη διαδικασία παίρνει μέρος και άλλο υλικό που αναφέρεται και ως ακαθαρσία ή καταλύτης, το οποίο έχει τοποθετηθεί κατευθείαν σε καθορισμένα μέρη της επιφάνειας και λειτουργεί ως πυρήνας για την ανάπτυξη κρυστάλλων προς μία διάσταση. Το υλικό έχει καθορίσει και τη διάμετρο του κρυσταλλικού νανοσύρματος, διότι εξ αρχής περιορίζει την ανάπτυξη του κρυστάλλου, αφού συνήθως δημιουργεί κράμα με το αναπτυσσόμενο υλικό. Η διαφορά VLS και SLS είναι ότι στη τεχνική VLS το υλικό με το οποίο κατασκευάζονται τα νανοσύρματα είναι σε μορφή ατμού και συμπυκνώνεται πάνω στους πυρήνες του καταλύτη, ενώ στην SLS το υλικό βρίσκεται διαλυμένο σε διαλύτη (Σχήμα 5).

Ειδικότερα, ένας σημαντικός αριθμός σύγχρονων συνθέσεων ημιαγωγών νανοσυρμάτων βασίζεται στον λεγόμενο μηχανισμό ατμού-υγρού-στερεού (VLS) ανισοτροπικής ανάπτυξης κρυστάλλου. Αυτός ο μηχανισμός προτάθηκε αρχικά για την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών πυριτικών whisker, διαμέτρου 100 nm έως εκατοντάδων μικρομέτρων.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός ανάπτυξης περιλαμβάνει την απορρόφηση του αρχικού υλικού από την αέρια φάση σε υγρό σταγονίδιο καταλύτη. Μετά τον υπερκορεσμό του υγρού κράματος, η διαδικασία πυρήνωσης δημιουργεί ένα στερεό ίζημα του αρχικού υλικού. Αυτό χρησιμεύει ως μια προτιμώμενη θέση για περαιτέρω εναπόθεση υλικού στη διεπαφάνεια του υγρού σταγονιδίου, προάγοντας την επιμήκυνση του φύτρου σε ένα νανόσυρμα ή σε ένα whisker και καταστέλλοντας περαιτέρω γεγονότα πυρήνωσης στον ίδιο καταλύτη. Δεδομένου ότι το σταγονίδιο υγρού καταλύει την ενσωμάτωση υλικού από την πηγή αερίου στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο, η απόθεση αναπτύσσεται ανισότροπα ως *whisker*, η διάμετρος του οποίου υπαγορεύεται από τη διάμετρο του σταγονιδίου του υγρού κράματος. Τα νανοσύρματα που λαμβάνονται με αυτόν τον τρόπο είναι υψηλής καθαρότητας, εκτός από το άκρο που περιέχει τον στερεοποιημένο καταλύτη ως σωματίδιο κράματος.

- επαγόμενη ανακρυσταλλοποίηση μέσω καταπόνησης (stress induced recrystallization)

Είναι μια μέθοδος σύνθεσης νανοσυρμάτων όπου εφαρμόζεται πίεση σε στερεά σε μεγάλη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται νανοσύρματα με διαμέτρους μικρότερες από 50nm. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων είναι ανάλογος με την πίεση και η ανάπτυξη οφείλεται σε ατέλειες της επιφάνειας στη βάση του νανοσύρματος, όπου λαμβάνει χώρα και η διαδικασία ανάπτυξης του νανοσύρματος .



Σχήμα 5: Βασικά βήματα της μεθόδου ανάπτυξης VLS (ή SLS) : (a) αρχική πυρηνογένεση , (b) συνεχιζόμενη ανάπτυξη.

2.2.2. Ηλεκτροπεριστροφή

Η ηλεκτροπεριστροφή είναι γνωστή και σαν «electrostatic fiber processing». Είναι τεχνική που αναπτύχθηκε αρχικά για την παραγωγή υπέρλεπτων πολυμερικών ινών. Εδώ χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές δυνάμεις για να παραχθούν πολυμερικές ίνες διαμέτρου νανοκλίμακας.

Η ηλεκτροπεριστροφή λαμβάνει χώρα όταν οι ηλεκτρικές δυνάμεις στην επιφάνεια ενός πολυμερικού διαλύματος ή τήγματος υπερβαίνουν την επιφανειακή τάση και προκαλείται η εκτόξευση ενός ηλεκτρικά φορτισμένου πίδακα. Όταν ο πίδακας στεγνώσει ή στερεοποιηθεί απομένει μια ηλεκτρικά φορτισμένη ίνα. Αυτή η φορτισμένη ίνα μπορεί να κατευθυνθεί ή να επιταχυνθεί με ηλεκτρικές δυνάμεις και μετά να συλλεχθεί σε φύλλα ή άλλες χρήσιμες γεωμετρικές φόρμες. Έτσι, έχουν παραχθεί περισσότερες από 30 πολυμερικές ίνες με διαμέτρους από 40 έως 500nm.

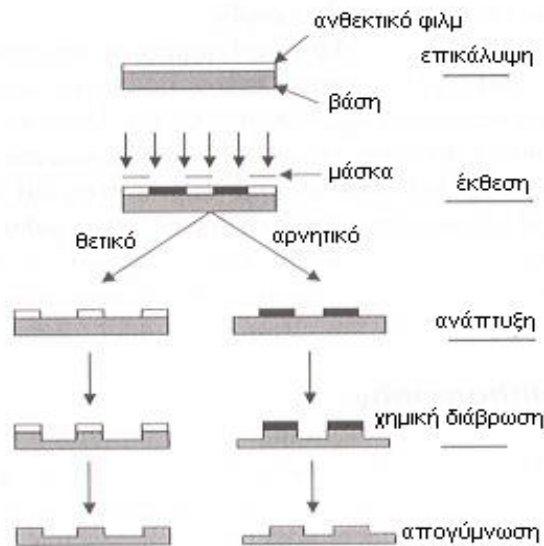
Η μορφολογία των ινών εξαρτάται από τις παραμέτρους της διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένης και της συγκέντρωσης του διαλύματος, της έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και το ρυθμό τροφοδοσίας του αρχικού διαλύματος. Με ηλεκτροπεριστροφή έχουν κατασκευαστεί και μικτές οργανικές-ανόργανες ίνες, π.χ. TiO₂/PVP (polyvinylpyrrolidone).[2,5]

2.2.3. Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει πολλές μεθόδους που μοιράζονται τις ίδιες αρχές. Συχνά αναφέρεται και ως *φωτοχάραξη* (photoengraving), και 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. Τον τελευταίο μισό αιώνα, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές λιθογραφίας με ποικίλα συστήματα φακών και έκθεση σε διάφορες πηγές ακτινοβολίας, όπως φωτόνια, ακτίνες X, ηλεκτρόνια, ιόντα και ουδέτερα άτομα. Παρόλο που οι διάφορες λιθογραφικές μέθοδοι περιλαμβάνουν έκθεση σε διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας και έχουν διαφορές στα αντίστοιχα όργανα, μοιράζονται όλες τις ίδιες τεχνικές προσεγγίσεις και είναι βασισμένες στις ίδιες αρχές.

Οι κυριότερες μέθοδοι λιθογραφίας είναι: η λιθογραφία ηλεκτρονιακής δέσμης, η λιθογραφία ιοντικής δέσμης, λιθογραφία STM, η λιθογραφία ακτίνων X (X-Ray), η 'Proxial Probe Lithography', και η φωτολιθογραφία κοντινού πεδίου (near field). Στο Σχήμα 6 φαίνονται: δεξιά- τα στάδια της διαδικασίας και αριστερά- δίνεται σχηματική ερμηνεία του κάθε σταδίου .

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τις κατασκευές στη μικροηλεκτρονική, και κυρίως στη μαζική παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, είναι η φωτολιθογραφία (Σχήμα 6).[2,3,5]



Σχήμα 6: Σχηματική παρουσίαση της αλληλουχίας της φωτολιθογραφικής διαδικασίας, στην οποία οι εικόνες στη μάσκα μεταφέρονται στην υποκείμενη επιφάνεια του υποστρώματος .

2.2.4. Σύνθεση με χρήση προτύπου (template-based)

Η υποβοηθούμενη από πρότυπο σύνθεση νανοσωματιδίων είναι ένας θεωρητικά απλός τρόπος να κατασκευαστούν νανοδομές. Σε αυτή τη μέθοδο, τα πρότυπα είναι συνθετικά ή φυσικά υλικά που περιέχουν κυλινδρικούς πόρους ή κενά μικρής διαμέτρου. Αυτοί οι άδειοι όγκοι γεμίζονται με ένα επιλεγμένο υλικό, το οποίο υιοθετεί τη μορφολογία των πόρων, για να σχηματίσει νανოსύρματα.

Σε συνθέσεις νανοσυρμάτων που υποβοηθούνται από το πρότυπο, η χημική σταθερότητα και οι μηχανικές ιδιότητες του εκμαγείου, καθώς και η διάμετρος, η ομοιομορφία και η πυκνότητα των πόρων είναι σημαντικά χαρακτηριστικά που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται και είναι εμπορικά διαθέσιμες οι ανοδιωμένες μεμβράνες αλούμινας, καθώς και οι χαραγμένες με ακτινοβολία πολυμερικές μεμβράνες. Άλλες μεμβράνες που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν υποστρώματα είναι το γυαλί, η μίκα, μεσοπορικά υλικά, η πορώδης σιλίκονη, οι ζεόλιθοι και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

Τα πρότυπα πορώδους ανοδικής αλουμίνας παράγονται με ανοδίωση υμενίων αλουμινίου με επιλεγμένα οξέα. Κάτω από προσεκτικά επιλεγμένες συνθήκες ανοδίωσης, το προκύπτον υμένιο οξειδίου διαθέτει μια κανονική εξαγωνική συστοιχία παράλληλων και σχεδόν κυλινδρικών διαύλων. Η αυτοοργάνωση της δομής πόρων σε ένα πρότυπο ανοδικής αλούμινας περιλαμβάνει δύο συζευγμένες

διεργασίες: το σχηματισμό πόρων με ομοιόμορφες διαμέτρους και την τάξη των πόρων. Οι πόροι των μεμβρανών- προτύπων σχηματίζονται με ομοιόμορφες διαμέτρους λόγω της ευαίσθητης ισορροπίας μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου- ενισχυμένης διάχυσης, η οποία καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης της αλουμίνας και τη διάλυσή της στον όξινο ηλεκτρολύτη. Οι πόροι αυτοδιατάσσονται λόγω της μηχανικής καταπόνησης στη διεπαφάνεια αλουμινίου-αλούμινας λόγω της αύξησης του όγκου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανοδίωσης. Αυτή η μηχανική καταπόνηση παράγει μια απωστική δύναμη μεταξύ των πόρων, με αποτέλεσμα την οργανωσή τους σε πλέγμα πυκνής διάταξης.

Ανάλογα με τις συνθήκες ανοδίωσης, η διάμετρος των πόρων μπορεί να είναι ≤ 10 έως 200 nm με πυκνότητα πόρων της τάξης των 10^9 - 10^{11} πόρων ανα cm^2 . Η κατανομή μεγέθους πόρων και η διάταξή τους στα πρότυπα-μεμβράνες ανοδικής αλουμίνας μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την τεχνική ανοδίωσης δύο σταδίων , όπου η στρώση του οξειδίου του αργιλίου διαλύεται μετά την πρώτη ανοδίωση σε όξινο διάλυμα και ακολουθεί μια δεύτερη ανοδίωση κάτω από την ίδιες συνθήκες. Εναλλακτικά, οι θέσεις των πόρων μπορούν να ελέγχονται με την προδιάταξη της επιφάνειας του αλουμινίου.

Επιπλέον, τα εγχαραγμένα λεπτά πολυμερή φύλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την παραγωγή νανοσυρμάτων και παράγονται με βομβαρδισμό πολυμερών μεμβρανών με ιόντα και στη συνέχεια ακολουθεί χημική χάραξη. Ο βομβαρδισμός με δέσμη ιόντων δημιουργεί ευαίσθητες περιοχές, οι οποίες κατά τη χημική χάραξη μπορούν να αφαιρεθούν επιλεκτικά και να δημιουργηθούν κανάλια. Αυτή η τεχνική προσφέρει έλεγχο στο μέγεθος, στην αναλογία πλευρών, το σχήμα και την πυκνότητα των πόρων. Ωστόσο, οι πόροι κατανέμονται τυχαία. Οι πολυανθρακικές μεμβράνες είναι οικονομικές, μπορούν να κατεργαστούν εύκολα και διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες.

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 ηλεκτρονικός 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 και 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 . [1,2,5]

2.2.4.1. 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 *τεχνική της ηλεκτροχημικής απόθεσης (ECD)* έχει προσελκύσει όλο και μεγαλύτερη προσοχή ως μια ευέλικτη μέθοδος για την κατασκευή νανοσυρμάτων με χρήση προτύπων – μεμβρανών. Παραδοσιακά, η ηλεκτροχημεία έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη λεπτών μεμβρανών σε αγωγίμες επιφάνειες. Επειδή η ηλεκτροχημική ανάπτυξη συνήθως ελέγχεται από την κατεύθυνση του υποστρώματος, αυτή η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί εύκολα για την κατασκευή νανοδομών 1-D ή 0-D, εάν η εναπόθεση περιορίζεται στους πόρους ενός κατάλληλου προτύπου.

Στις ηλεκτροχημικές μεθόδους, μια λεπτή αγωγήμη μεταλλική μεμβράνη επικαλύπτει τη μία πλευρά της πορώδους μεμβράνης για να χρησιμεύσει ως κάθοδος για την ηλεκτρολυτική επικάλυψη. Το μήκος των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας απλά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Η μέθοδος ECD έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ποικίλων νανοσυρμάτων, όπως νανοσυρμάτων μετάλλων, αγωγίμων πολυμερών, ενώσεων υπεραγωγών, ημιαγωγών ακόμα και νανοσυρμάτων υπερπλεγμάτων με συστατικά A / B.

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση είναι μία μέθοδος χαμηλού κόστους και χαμηλής θερμοκρασίας για τη σύνθεση νανοσυρμάτων με τη βοήθεια μεμβρανών-προτύπων. Στη διαδικασία ECD, το επιλεγμένο πρότυπο πρέπει να είναι χημικά σταθερό στον

ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρολυτικής επαναπόθεσης. Ρωγμές και ελαττώματα στα πρότυπα είναι επιζήμιες για την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, καθώς οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι υψηλότεροι στις πιο προσιτές ρωγμές, αφήνοντας τους περισσότερους πόρους του προτύπου άδειους.

Πολυμερικές μεμβράνες ή μεμβράνες μαρμαρυγίας είναι τυπικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται σε ECD και χρησιμοποιούν ένα συνεχές ρεύμα (DC). Για να χρησιμοποιηθούν μεμβράνες οξειδίου του αλουμινίου στην ηλεκτροχημική εναπόθεση, μια μεταλλική μεμβράνη πρέπει να εναποτεθεί στο πίσω μέρος της μεμβράνης. Η βελτιστοποίηση των ηλεκτροχημικών συνθηκών και των ορθών εργαστηριακών πρακτικών οδηγεί σε αυξημένους παράγοντες πληρώσεως πόρων σχεδόν 100% για τις μεθόδους ECD.

Επιπλέον είναι δυνατή η χρήση της μεθόδου ηλεκτροαπόθεσης με εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) σε πρότυπα πορώδους ανοδικής αλούμινας. Στην ηλεκτροχημική εναπόθεση AC, αν και η εφαρμοζόμενη τάση είναι ημιτονοειδής και συμμετρική, το ρεύμα είναι μεγαλύτερο κατά τη διάρκεια των καθοδικών μισών κύκλων (ρεύμα εναπόθεσης) από ότι στους ανοδικούς μισούς κύκλους (ρεύμα απογύμνωσης). Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις.

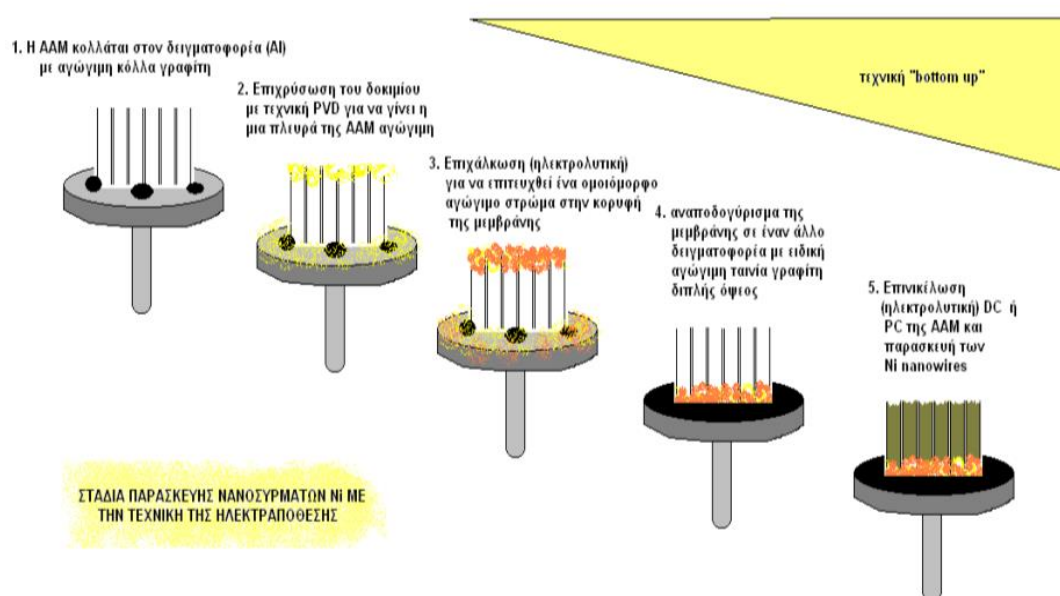
Η χρήση παλικών ρευμάτων θεωρείται επωφελής για την ανάπτυξη κρυσταλλικών συρμάτων καθώς η συγκέντρωση ιόντων στον ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους μπορεί να ανακάμψει κατά την περίοδο μεταξύ των ηλεκτρικών παλμών, και επομένως μπορούν να παραχθούν ομοιόμορφες συνθήκες εναπόθεσης για κάθε παλμό εναπόθεσης.

Ένα πλεονέκτημα της τεχνικής ECD είναι η δυνατότητα κατασκευής πολυστρωματικών νανοσυρμάτων. Με χρήση ηλεκτρολυτών που περιέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά μεταλλικά ιόντα και μεταβάλλοντας το καθοδικό δυναμικό με το χρόνο, διαφορετικά μεταλλικά στρώματα μπορούν να εναποτεθούν διαδοχικά με ελεγχόμενο τρόπο. 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. Η ηλεκτροαπόθεση αποτελεί μία μέθοδο χαμηλού κόστους για την παρασκευή πολυστρωματικών νανοδομών 1-D.

Τέλος, 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 (Σχήμα 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 και όχι σωλήνες, είναι απαραίτητο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης να γεμίζουν οι πόροι. [1,2]



Σχήμα 7 : Στάδια παρασκευής νανοσυρμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης

2.2.4.2. Χημική απόθεση

Απόθεση στους πόρους του υποστρώματος για την παρασκευή νανοσυρμάτων γίνεται και με χημική απόθεση (χωρίς ηλεκτρικό πεδίο) και παρασκευάζονται νανοσύρματα και από μη αγώγιμα υλικά. Η χημική απόθεση ξεκινά από τα τοιχώματα των πόρων

και προχωρά προς τον κεντρικό τους άξονα, γι' αυτό και δεν παράγονται συμπαγή νανοσύρματα, αλλά σωλήνες (κούφιας ίνες).[2]

2.2.4.3. Ηλεκτροφορητική απόθεση

Η τεχνική της ηλεκτροφορητικής απόθεσης εφαρμόζεται σε μεμβράνη απόθεσης από κεραμικά ή οργανοκεραμικά υλικά σε κάθοδο από κολλοειδή διασπορά. Η ηλεκτροφορητική απόθεση διαφέρει από την ηλεκτροχημική σε πολλά σημεία. Πρώτον, στην ηλεκτροφορητική δεν χρειάζεται να είναι ηλεκτρικά αγωγίμο το υλικό απόθεσης. Δεύτερον, τα σωματίδια νανοκλίμακας σε κολλοειδή διασπορά είναι τυπικά σταθεροποιημένα με ηλεκτροστατικούς ή ηλεκτροστερικούς μηχανισμούς.

Είναι γνωστό ότι η επιφάνεια των νανοσωματιδίων, που είναι διεσπαρμένα σε πολικό διαλύτη ή ηλεκτρολυτικό διάλυμα, εμφανίζει ηλεκτρικό φορτίο με κάποιον από τους παρακάτω μηχανισμούς: εκλεκτική διάλυση, απόθεση φορτίων ή φορτισμένων σωματιδίων, εκλεκτική αναγωγή ή οξειδωση, απορρόφηση φορτισμένων ειδών, όπως τα πολυμερή. Οι φορτισμένες επιφάνειες έλκουν ηλεκτροστατικά αντίθετα φορτισμένα ιόντα (counter ions) από το διαλύτη ή το διάλυμα.

Ένας συνδυασμός ηλεκτροστατικών δυνάμεων, κίνησης Brown και ωσμωτικών δυνάμεων σχηματίζουν την αποκαλούμενη δομή διπλοστιβάδας (double layer structure). Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τίθενται σε κίνηση τα φορτισμένα σωματίδια, δηλαδή γίνεται ηλεκτροφόρηση.

Η ηλεκτροφορητική απόθεση απλά χρησιμοποιεί την προσανατολισμένη κίνηση φορτισμένων σωματιδίων για να παρασκευασθούν μεμβράνες ή μονόλιθοι, μαζεύοντας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου στερεά σωματίδια από κολλοειδή διασπορά.[2]

2.2.4.4. Γέμισμα του υποστρώματος

Η απευθείας πλήρωση των πόρων του υποστρώματος, είναι η πιο απλή και προσαρμόσιμη μέθοδος για την παρασκευή νανοράβδων και νανοσωλήνων. Η πλήρωση γίνεται με :

- i. υλικά σε κολλοειδή διασπορά για κάθε υλικό που μπορεί να φτιαχτεί με τη διαδικασία κολλοειδούς γέλης (sol-gel),

- ii. τήγματα μεταλλικών υλικών υπό πίεση ή με διάλυμα μονομερούς και ακόλουθο πολυμερισμό,
- iii. ατμούς ένωσης η οποία αντιδρώντας με τα τοιχώματα του υποστρώματος αφήνει τους πόρους γεμάτους με μέταλλο ή ημιαγωγό,
- iv. με νανοσυσσωματώματα με τη βοήθεια φυγοκέντρωσης. [2]

2.2.4.5. 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. Για παράδειγμα, μονοκρυσταλλικά νανοσύρματα από Ag_2Se παρασκευάστηκαν με αντίδραση νανοσυρμάτων Se σε υπόστρωμα με υδατικό διάλυμα $AgNO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Άλλο παράδειγμα είναι η σύνθεση νανοράβδων με αντίδραση πτητικού μεταλλικού αλογονιδίου ή οξειδίου με νανοσωλήνες άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπαγών νανοράβδων καρβιδίου διαμέτρου 2-30nm και μήκους 20 μm . [2]

2.3. Ιδιότητες νανοσυρμάτων

2.3.1. Ιδιότητες μεταφοράς

Η μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς είναι σημαντική για τον χαρακτηρισμό των νανοσυρμάτων, τις εφαρμογές ηλεκτρονικών συσκευών και τη διερεύνηση ασυνήθιστων φαινομένων μεταφοράς που προκύπτουν από μονοδιάστατες κβαντικές επιδράσεις. Σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν αυτές τις ιδιότητες περιλαμβάνουν τη διάμετρο του νανοσύρματος, τη σύνθεση του υλικού, τις επιφανειακές συνθήκες, την ποιότητα των κρυστάλλων και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κατά μήκος του άξονα του νανοσύρματος για υλικά με παραμέτρους ανισότροπου υλικού, όπως η επιφάνεια Fermi ή η κινητικότητα του φορέα.

Τα μονοδιάστατα νανοσύρματα εμφανίζουν μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων βαλλιστικού και διαχυτικού τύπου, οι οποίοι εξαρτώνται από το μήκος και τη διάμετρο του σύρματος. Τα βαλλιστικού τύπου μεταφορικά φαινόμενα συνδέονται με

την επικράτηση της ροής μεταφοράς χωρίς σκέδαση, πράγμα το οποίο στηρίζεται στο γεγονός ότι η ελεύθερη δίοδος του μεταφορικού μέσου είναι μακρύτερη από το μήκος του σύρματος.

Σε περιπτώσεις, λοιπόν, νανοσυρμάτων με πάρα πολύ μικρό μήκος τα ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν κατά μήκος του νανοσωλήνα χωρίς καμία σκέδαση. Σε αυτή την περίπτωση, η αγωγιμότητα καθορίζεται κυρίως από τις επαφές μεταξύ του νανοςύρματος και του εξωτερικού κυκλώματος. Η μέση ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου είναι πολύ μεγαλύτερη από το μήκος του σύρματος και η αγωγιμότητα οφείλεται ολοκληρωτικά στο φαινόμενο της σήραγγας. Στην περίπτωση του βαλλιστικού τύπου μεταφοράς σε μεταλλικά νανοςύρματα, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της κβάντωσης της αγωγιμότητας, εξαιτίας του γεγονότος ότι η διάμετρος του νανοςύρματος γίνεται συγκρίσιμη με το μήκος κύματος Fermi του ηλεκτρονίου του μετάλλου.

Σε σύγκριση με τον μηχανισμό βαλλιστικής μεταφοράς, στον μηχανισμό διαχυτικού τύπου αγωγιμότητας η ελεύθερη δίοδος του μεταφορικού μέσου είναι μικρότερη από το μήκος του σύρματος και υφίστανται πολυάριθμα γεγονότα σκέδασης όταν κινούνται κατά μήκος του νανοςύρματος. Έτσι, συμβαίνουν διάφοροι τύποι σκέδασης που επηρεάζουν τους μεταφορείς και ο μηχανισμός μεταφοράς στα νανοςύρματα γίνεται σχεδόν ίδιος με το αυτόν στο ογκώδες υλικό.

Τρία μεγέθη και η σχέση μεταξύ τους καθορίζουν τη μεταφορική συμπεριφορά των νανοςυρμάτων: η διάμετρος (d), η ελεύθερη δίοδος του μεταφορικού μέσου (l_c) και το μήκος κύματος De Broglie του ηλεκτρονίου (λ_e). Μόνο όταν $d \leq l_c$ και ταυτόχρονα $d \leq \lambda_e$, τότε συμβαίνουν φαινόμενα κβαντικού περιορισμού στα νανοςύρματα και επομένως αλλαγή στην πυκνότητα των ηλεκτρονιακών στιβάδων. Η αγωγιμότητα των νανοςυρμάτων εξαρτάται από την κρυσταλλική τους δομή. Έτσι, για παράδειγμα, τα τρία αγωγία κανάλια που βρίσκονται σε τέλεια κρυσταλλικά νανοςύρματα Si, μειώνονται όταν προστεθεί ή αφαιρεθεί κάποιο άτομο από το πλέγμα. Η φυσική και χημική σύσταση της επιφάνειας παίζει σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα. Για παράδειγμα, σε νανοςύρματα Pd παρατηρήθηκαν αλλαγές, όταν μόρια H_2 προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του σύρματος. [1,4]

2.3.2. Μαγνητικές ιδιότητες

Συστοιχίες μαγνητικών νανοςυρμάτων αποτελούμενες από μεμονωμένα μαγνητικά βελονοειδή νανοςύρματα, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, από την

άποψη ότι χρησιμοποιούνται για κάθετη μαγνητική εγγραφή. Νανοσύρματα που έχουν παραχθεί με ηλεκτραπόθεση σε μοτίβα ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας, είναι δυνατόν να παράξουν πυκνότητες bit μέχρι και 100Gbit in^{-2} .

Όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα στον επιμήκη άξονα του μαγνητικού νανοσύρματος, τότε παράγεται ένα αντίθετης έντασης πεδίο, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη διάμετρο των πόρων. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η τετραγωνικότητα του βρόχου υστέρησης μπορεί να αυξηθεί από 30% σε 100% με μείωση της διαμέτρου του σύρματος. Μια σταδιακή αύξηση της συνεκτικότητας πεδίου (coercivity) παρατηρείται όταν αυξάνεται ο λόγος (l/d) του μήκους προς τη διάμετρο.

Είναι επίσης σημαντικό ότι οι αλλαγές στη διάμετρο των νανοσυρμάτων μπορεί να επηρεάζουν τις επιφανειακές ενέργειες σε διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Έχει βρεθεί ότι όσο η διάμετρος των νανοσυρμάτων μεγαλώνει, μεγαλώνουν και οι διαφορές των επιφανειακών ελεύθερων ενεργειών ανάμεσα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Η παρασκευή νανοσυρμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, αναπτύσσει επίπεδα των (100) και (110) που είναι σχεδόν όμοια με αποτέλεσμα τη δημιουργία οκταγωνικών εγκάρσιων τομών στα νανοσύρματα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αναπτύσσονται σχεδόν αποκλειστικά (101) επίπεδα και η εγκάρσια διατομή των συρμάτων είναι τετράγωνη. Αυτή η αλλαγή στη μορφολογία αναμένεται να προκαλεί αλλαγή στα χαρακτηριστικά μαγνήτισης του υλικού.

Έτσι λοιπόν, είναι δυνατόν αλλάζοντας τη διάμετρο των νανοσυρμάτων να αλλάζουν οι μαγνητικές ιδιότητες (μαγνητική επιδεκτικότητα, ικανότητα μαγνήτισης, παραμένουσα μαγνήτιση, τετραγωνικότητα του βρόχου υστέρησης). Εξαγωνικά διευθετημένα νανοσύρματα νικελίου παρασκευασμένα με απόθεση πάνω σε μοτίβα ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας εμφανίζουν μεγάλη αύξηση στις μαγνητο-οπτικές τους ιδιότητες. Έχει αναφερθεί ότι μαγνητικά νανοσύρματα από Fe-Co-Ni δείχνουν πολύ μεγάλη μαγνητική συνεκτικότητα από ότι το ογκώδες υλικό. Αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται πάρα πολύ από την ανόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες, από το λόγο l/d καθώς και από τη διάμετρο του σύρματος. [1,4]

2.3.3. Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες

Η ηλεκτρονιακή δομή της στιβάδας των ηλεκτρονίων και η εξαρτώμενη από τη διάμετρο πυκνότητα ηλεκτρονιακών στιβάδων κάνουν τα νανοσύρματα υλικά

κατάλληλα για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Τα μεταλλικά νανοσύρματα εμφανίζουν πολλαπλάσια αύξηση στη σταθερά Seebeck, εξαιτίας της αυξημένης πυκνότητας των ηλεκτρονιακών τους στιβάδων, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο κβαντικού περιορισμού (quantum confinement effect), φαινόμενο όπου η ενεργειακή ζώνη κατέχει διακριτές ενεργειακές στάθμες που εξαρτώνται από το μέγεθος του υλικού, με αποτέλεσμα όταν το υλικό φωτοβολείται να παρουσιάζεται μετατόπιση της ακτινοβολίας σε μικρότερες τιμές ενέργειας (blue shift).

Είναι αξιοσημείωτο ότι η θερμική ισχύς των μεταλλικών νανοσυρμάτων αυξάνεται εξαιτίας της αυξημένης πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων κοντά στο ενεργειακό επίπεδο Fermi. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι παραπάνω ιδιότητες επηρεάζονται σημαντικά από τη διάμετρο των συρμάτων και από την καθαρότητα του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη. Επίσης, η θερμική αγωγιμότητα εξαρτάται από τη διάμετρο. [1,4]

2.3.4. Θερμική σταθερότητα

Λόγω της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο σε νανοσύρματα και σε άλλα νανοσωματίδια, η θερμική σταθερότητα τους αναμένεται να διαφέρει σημαντικά από εκείνη του συμπαγούς υλικού. Οι θεωρητικές μελέτες των υλικών σε συγκεκριμένες γεωμετρίες δείχνουν ότι το σημείο τήξης του υλικού μειώνεται σε νανοδομές, όπως και η λανθάνουσα θερμότητα σύντηξης, και ότι μπορεί να παρατηρηθεί μεγάλη υστέρηση σε κύκλους τήξης - ψύξης.

Αυτά τα φαινόμενα έχουν μελετηθεί πειραματικά σε τρεις τύπους συστημάτων νανοσυρμάτων: πορώδεις μήτρες εμποτισμένες με πλήθος νανοσυρμάτων, επιμέρους νανοσύρματα επικαλυμμένα με λεπτή επίστρωση και μεμονωμένα νανοσύρματα. [1]

2.3.5. Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων μελετήθηκαν μέσω διαφόρων οπτικών και αναλυτικών τεχνικών. Οι ερευνητές στηριζόμενοι στις θεωρίες που απαντώνται στη βιβλιογραφία και υπολογίζοντας τα νανοσύρματα μαζί με το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκονται σαν ένα υλικό, κατέληξαν σε μία σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση ($\epsilon_1 + \epsilon_2$) για την περίπτωση των νανοσυρμάτων.

Τα ϵ_1 και ϵ_2 είναι για το σύνθετο μέσο (νανοσύρματα και υπόστρωμα) ό,τι είναι για ένα καθαρό μέσο ο δείκτης διάθλασης (n) και η σταθερά απορρόφησης (k). Επίσης, η

σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση των νανοσυρμάτων μπορεί να προσδιοριστεί κατευθείαν από μετρήσεις ανάκλασης και εκπομπής σε συνδυασμό με τις εξισώσεις Maxwell. Το ενεργειακό διάκενο και η διακύμανσή του λόγω της θερμοκρασίας στα νανوسύρματα, μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις σύνθετων δεικτών διάθλασης, οι οποίοι είναι σημαντικές παράμετροι για την επιλογή υλικών για συγκεκριμένες φωτονικές εφαρμογές. Πληροφορίες για τη συχνότητα του πλάσματος, τη συγκέντρωση του ατόμου- δότη και τη συγκέντρωση του φορέα στα νανوسύρματα μπορεί να προκύψουν από αναλύσεις IR .

Το φαινόμενο απορρόφησης πλάσματος είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον για τα μεταλλικά νανوسύρματα. Έχει αποδειχθεί ότι η ενεργειακή στιβάδα του επιφανειακού πλάσματος είναι ευαίσθητη σε διάφορους παράγοντες όπως: μέγεθος σωματιδίου, σχήμα, σύσταση, περιβάλλον μέσο και ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις.

Για παράδειγμα, η μεταλλαγή της νανοδομής του Ag από σφαιρική σε ραβδοειδή, οδηγεί στον διαχωρισμό της μιας αρχικής κορυφής απορρόφησης σε δύο ξεχωριστές, οι οποίες και διαχωρίζονται καλύτερα όσο μεγαλώνει ο λόγος l/d (μήκος/διάμετρος). Η πρώτη κορυφή παράγεται εξαιτίας του εγκάρσιου συντονισμού του πλάσματος και η δεύτερη εξαιτίας του διαμήκους συντονισμού. Μελέτες στα είδη επιφανειακών πλασμάτων σε νανوسύρματα Ag και Au έδειξαν την εμφάνιση πολυπολικών συντονισμών πλάσματος, πράγμα το οποίο μπορεί να εξηγηθεί με τη μελέτη του στάσιμου κύματος του πλάσματος.

Τελευταία, έχει αναφερθεί ότι εμφανίζονται πολλαπλές κορυφές στο φάσμα απορρόφησης πλάσματος νανοράβδων Au επικαλυμμένων με σουλφίδιο. Οι φασματοσκοπικές μελέτες φωτοφωταύγειας (PL) σε νανوسύρματα ημιαγωγών, έδειξαν ότι οι ενεργειακές κορυφές και το ενεργειακό χάσμα αυξάνονται με τη μείωση της διαμέτρου, φαινόμενα τα οποία επιβεβαιώνουν το φαινόμενο κβαντικού περιορισμού στα νανوسύρματα. Με μελέτες φθορισμού λαμβάνονται πληροφορίες, και για την παραμόρφωση των νανοσυρμάτων, τις ηλεκτρονιακές αποτελεσματικές μάζες (electron effective masses) και τις ενέργειες Fermi. [1,4]

2.3.6. Χημικές ιδιότητες

Τα νανوسύρματα εμφανίζουν ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες κυρίως λόγω του επαυξημένου λόγου l/d , της μεγάλης καμπυλότητας των άκρων τους και του τεράστιου αριθμού των επιφανειακών ατόμων. Η μεγάλη χημική δραστηριότητα, οι ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες των νανοσυρμάτων τα

κάνουν πολύ ελκυστικά για εφαρμογές ως συσκευές αισθητήρων. Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες φτιαγμένοι από νανοσύρματα είναι μεγαλύτερης ευαισθησίας και γρηγορότερης απόκρισης από τους συμβατικούς, γιατί απαιτούν λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια για να λειτουργήσουν. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εντοπίζονται στον χώρο και τον χρόνο παραγωγής τους κάποιες συγκεκριμένες ουσίες με μεγάλη ακρίβεια. Αυτοί οι τύποι αισθητήρων νανοσυρμάτων μπορούν να εκτιμήσουν γρήγορα την πραγματική συγκέντρωση μιας συγκεκριμένης ουσίας.

Η αρχή λειτουργίας αυτών των αισθητήρων βασίζεται στην αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσυρμάτων εξαιτίας της προσρόφησης των μορίων της ουσίας προς ανίχνευση. [1,4]

2.4. Εφαρμογές νανοσυρμάτων

Τα νανοσύρματα έχουν ορισμένα χαρακτηριστικά που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι παρόμοια, και σε άλλες περιπτώσεις είναι πολύ διαφορετικά από τα μητρικά τους υλικά. επίσης, κάποιες ιδιότητες εξαρτώνται από τη διάμετρο και επομένως αυτές οι ιδιότητες ρυθμίζονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Έτσι, τα νανοσωματίδια προσφέρουν μια ευκαιρία για να σχεδιαστούν συστήματα που θα μπορούσαν να επωφεληθούν από τις μοναδικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων και τα μικρά μεγέθη αυτών των νανοδομών.

Καθώς οι μέθοδοι σύνθεσης για την παραγωγή νανοσυρμάτων συνεχίζουν να προοδεύουν και τα νανοσύρματα γίνονται με αναπαραγωγίμους και οικονομικά αποδοτικούς τρόπους, ο αριθμός των εφαρμογών που αυτά χρησιμοποιούνται θα συνεχίσει να αυξάνεται. Ωστόσο, η εμπορευματοποίηση των νανοσυρμάτων θα απαιτήσει αξιόπιστη μαζική παραγωγή και μεθόδους ελέγχου ποιότητας. [1,4]

2.4.1. Ηλεκτρικές εφαρμογές

Τα νανοσύρματα αποτελούν ιδανική επιλογή για ορισμένες ηλεκτρικές εφαρμογές. Δύο από τις διαστάσεις τους βρίσκονται στη νάνο-κλίμακα, ενώ η τρίτη διάσταση δεν περιορίζεται, παρέχοντας μια διαδρομή για ηλεκτρική αγωγιμότητα χωρίς την ανάγκη κβαντικής σήραγγας ή μετακίνησης φορέα.

Η βιομηχανία μικροηλεκτρονικής συνεχίζει να αντιμετωπίζει τεχνολογικές και οικονομικές προκλήσεις καθώς το μέγεθος των συσκευών μειώνεται κάτω από τα 20 nm. Η παραγωγή των νανοσυρμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεθόδους που

δεν βασίζονται σε βελτιώσεις στη φωτολιθογραφία, και συνεπώς δεν συνεπάγονται απαραίτητα την αύξηση του κόστους κατασκευής.

Επιπλέον, όχι μόνο μπορούν να συνδυαστούν σύρματα από διαφορετικά υλικά, αλλά και ένα μόνο σύρμα μπορεί να αποτελείται από διαφορετικά υλικά. αποδεικνύοντας έτσι ότι μπορούν να επιτευχθούν καλές ηλεκτρονικές διεπαφές μεταξύ δύο διαφορετικών ημιαγωγών. Οι ηλεκτρονικές συσκευές που κατασκευάζονται από νανوسύρματα θα μπορούσαν επίσης να έχουν πλεονεκτήματα λόγω της μοναδικής μορφολογίας τους. Έτσι, ανάλογα με τον σχεδιασμό της συσκευής, η χωρητικότητα στα νανوسύρματα θα μπορούσε να ελαχιστοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό και πιθανόν να εξαλειφθεί. Οι περισσότερες εφαρμογές βρίσκονται στην κατασκευή ημιαγωγών, όπως δίοδοι σύνδεσης, κύτταρα μνήμης και διακόπτες, τρανζίστορες, FETs (field effect transistors), και μετατροπείς.

Επιπλέον, τα νανوسύρματα έχουν προταθεί για εφαρμογές που σχετίζονται με εκπομπές πεδίου ηλεκτρονίων, όπως επίπεδες οθόνες, λόγω της μικρής διαμέτρου τους και της μεγάλης καμπυλότητας στο άκρο του νανوسύρματος, γεγονός που μπορεί να μειώσει την τάση κατωφλίου για τις εκπομπές ηλεκτρονίων. Από αυτή την άποψη, η επίδειξη του πολύ υψηλών ρευμάτων εκπομπής πεδίου από την αιχμηρή άκρη (ακτίνα ~ 10nm) ενός κώνου Si, από νανοσωλήνες άνθρακα, από νανوسύρματα Si μέσα σε ένα νανοσωλήνα άνθρακα και από νανوسύρματα Co, έχει διεγείρει το ενδιαφέρον για αυτόν τον πιθανό τομέα εφαρμογής. [1,4]

2.4.2 .Μαγνητικές εφαρμογές

Η πιο ελκυστική δυναμική εφαρμογή των νανοσυρμάτων βρίσκεται στα μέσα μαγνητικής αποθήκευσης της πληροφορίας. Η χωρητικότητα αποθήκευσης της πληροφορίας είναι 10^{12} bits in⁻² και αναφέρεται σε περιοδικές συστοιχίες μαγνητικών νανοσυρμάτων. Τα μικρής διαμέτρου νανوسύρματα Ni και Co φτιαγμένα σε μοτίβα ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας είναι τα πλέον κατάλληλα για αυτό τον σκοπό αυτό.

Ο υψηλός λόγος l/d των νανοσυρμάτων, οδηγεί σε αυξημένη συνεκτικότητα που περιορίζει την εμφάνιση υπερπαραμαγνητικού ορίου, πράγμα πολύ σημαντικό για την αποφυγή της απώλειας μαγνητικά εγγεγραμμένης πληροφορίας ανάμεσα στα νανوسύρματα. Μεταξύ των νανοσυρμάτων επιδιώκεται ο κατάλληλος διαχωρισμός για να αποφευχθεί η επίδραση μεταξύ των νανοσυρμάτων και η μαγνητική διπολική

σύζευξη. Τα νανοσύρματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευαστούν σταθερά μαγνητικά μέσα με πυκνότητα μεγαλύτερη από 10^{11} wires cm^{-2} . [1,4]

2.4.3. Οπτικές εφαρμογές

Η ομοιόμορφη μορφολογία και οι ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων έχουν αυξήσει τις δυνατότητές τους για διάφορες οπτικές εφαρμογές. Η σύζευξη p-p των νανοσυρμάτων βρέθηκε ικανή για εκπομπή φωτός εξαιτίας των ιδιοτήτων τους για φωτοφωταύγεια (PL) και ηλεκτροφωταύγεια (EL). Η χρήση p-p συζευγμένων νανοσυρμάτων έχει σχεδιαστεί για εφαρμογές σε λέιζερ.

Νανοσύρματα ZnO με διάμετρο μικρότερη του μήκους κύματος του εκπεμπόμενου φωτός μπορούν να λειτουργήσουν ως λέιζερ (Lasing = διαδικασία ενίσχυσης φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας) στο κατώτερο κατώφλι ενέργειας συγκρινόμενο με το ογκώδες μητρικό υλικό. Αυτό αποδίδεται στο φαινόμενο περιορισμού του εξιτονίου (exciton confinement effect) κατά τη λειτουργία λέιζερ.

Τα νανοσύρματα n-p σύζευξης και τα νανοσύρματα με υπερπλέγματα n-p συζεύξεων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως δίοδοι εκπομπής φωτός. Η τεράστια επιφάνεια και η υψηλή αγωγιμότητα κατά μήκος του νανοσύρματος είναι κατάλληλη για ανόργανα- οργανικές ηλιακές κυψέλες (solar cells). Η ηλιακή κυψέλη από νανοσύρματα CdSe παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα. Τελευταία, τα νανοσύρματα Si χρησιμοποιούνται σαν οπτικοί οδηγοί κυμάτων (optical waveguides) στο ορατό και το εγγύς υπέρυθρο φάσμα. Οι οπτικές απώλειες αυτών των νανοσυρμάτων είναι πολύ λιγότερες από ό,τι στα μεταλλικά νανοσύρματα ίδιας διαμέτρου που είναι οδηγοί κυμάτων πλάσματος (plasmon waveguides).

Νανοσύρματα κατασκευασμένα από διάφορα μέταλλα, όπως Ag, Au, Ni, Pd κ.τ.λ. μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ετικέτες γραμμωτού κώδικα (barcode tags) για διαφορετικά οπτικά όργανα ανάγνωσης. Είναι σημαντικό να ειπωθεί ότι: όταν η ένταση των επαγόμενων φωτονίων αυξάνεται, αυξάνεται επίσης και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ορίων των ενεργειακών υποζωνών (subband edges) και έτσι, τα νανοσύρματα αναπτύσσουν ισχυρή μη γραμμικότητα. Επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οπτικοί διακόπτες, οι οποίοι είναι ικανοί να λειτουργούν σε χαμηλότερη ενέργεια και με αυξημένη την ταχύτητα απόκρισης 'on- off' σε σχέση με τους γνωστούς διακόπτες. [1,4]

Κεφάλαιο 3: Ηλεκτροαπόθεση Cu και Sn σε μεμβράνες AAM

3.1.Εισαγωγικά στοιχεία

Η *ηλεκτροχημεία* είναι ένας κλάδος της χημείας που μελετά τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα διάλυμα, στη διεπιφάνεια ενός αγωγού ηλεκτρονίων (μετάλλου ή ημιαγωγού) και ενός ιοντικού αγωγού (ηλεκτρολύτης) και περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Εάν μια χημική αντίδραση οδηγείται από μια εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση (ηλεκτρόλυση) ή αν μια τάση δημιουργείται από μία χημική αντίδραση (όπως στη μπαταρία), τότε συμβαίνει μια *ηλεκτροχημική αντίδραση*.

Ηλεκτρόλυση είναι το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα δοχείο, το *ηλεκτρολυτικό κελί*, που περιέχει το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη και τα δύο ηλεκτρόδια (αρνητικό και θετικό) που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής. Στη μάζα των διαλυμάτων ή των τηγμάτων των ηλεκτρολυτών υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται *κάθοδος*. Στην κάθοδο τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Η διαδικασία αυτή, όπου τα θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα με μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο, ονομάζεται *αναγωγή*. Αντίθετα, τα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, την *άνοδο*, όπου εκεί αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται. Η μετατροπή των αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε ουδέτερα άτομα ονομάζεται *οξείδωση*. Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια.

Πρέπει να τονιστεί ότι, οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά. Επομένως, διάφορες ουσίες είναι δυνατόν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.[13,51]

3.2. Ηλεκτρολυτική Απόθεση

Η ηλεκτρολυτική απόθεση είναι μια τεχνική που βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης για τον σχηματισμό στρώματος μετάλλου πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η απόθεση είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία .

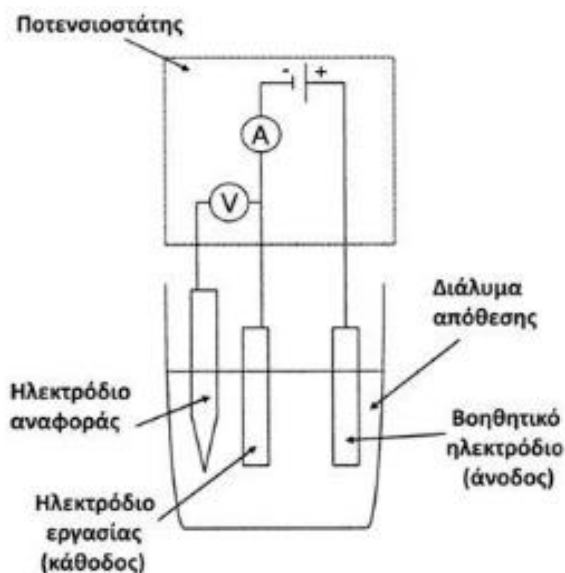
Η ηλεκτροαπόθεση, πέρα από τις παραδοσιακές εφαρμογές της στον σχηματισμό επιστρώσεων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας ή/και την ανάπτυξη/ρύθμιση των επιθυμητών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και παραγωγή ποικίλων υλικών, όπως ημιαγωγών. Ειδικότερα, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται με μικρότερη ή μεγαλύτερη επιτυχία στην παρασκευή στοιχειακών ημιαγωγών (π.χ. Si, Ge, Se, Te), διμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CdSe, ZnSe, GaAs), τριμερών ημιαγωγικών ενώσεων (π.χ. CuInSe₂) και ημιαγωγικών κραμάτων (π.χ. CdSe_xTe_{1-x}, Hg_{1-x}Cd_xTe).

Στην ηλεκτροαπόθεση χρησιμοποιείται συνήθως διάταξη τριών ηλεκτροδίων, που φαίνεται στο Σχήμα 8. Τα δύο ηλεκτρόδια, το *ηλεκτρόδιο εργασίας* (working electrode) και το *βοηθητικό ηλεκτρόδιο* (counter electrode), συνδέονται με την πηγή ισχύος. Το υπόστρωμα συνδέεται ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ένα αδρανές ηλεκτρόδιο, που συχνά είναι πλέγμα ή σύρμα λευκόχρυσου (Pt). Το τρίτο ηλεκτρόδιο, το *ηλεκτρόδιο αναφοράς* (reference electrode), είναι απαραίτητο στην ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση, όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ελέγχεται με προκαθορισμένο τρόπο. Ο ποτενσιοστάτης μετρά και ελέγχει το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο σκοπός είναι να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση μεταξύ των μετρημένων και προκαθορισμένων δυναμικών ή ρευμάτων, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί με ρύθμιση του ρεύματος που διαρρέει ή του δυναμικού που αναπτύσσεται αντίστοιχα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς πρέπει να είναι γνωστό και σταθερό κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

Για να ικανοποιηθεί η τελευταία απαίτηση, κανένα ρεύμα δεν επιτρέπεται να ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ηλεκτρόδια αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) και καλομέλινα ηλεκτρόδια (Hg/Hg₂Cl₂) είναι παραδείγματα των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων αναφοράς. Τα τρία ηλεκτρόδια που

περιγράφονται παραπάνω, βυθίζονται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα που περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό ανάλογα με το είδος της απόθεσης που θα γίνει. (Σχήμα 8.)



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιείται στην καθοδική ηλεκτρολυτική απόθεση.

Το λουτρό συνήθως είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Έτσι το άλας δίσταται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα υπό μορφή κατιόντων μετάλλου Mn^+ και ανιόντων αμετάλλου A^{n-} (ηλεκτρολυτική διάσταση).

Στη διάταξη, το ηλεκτρόδιο της ανόδου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) είναι πάντα συνδεδεμένο με το θετικό πόλο μίας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ της καθόδου (ηλεκτρόδιο εργασίας) με τον αρνητικό πόλο. Έτσι εξασφαλίζεται η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή το κύκλωμα “κλείνει”, με τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Όταν εφαρμόζεται μια τάση στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης τα ιόντα του μετάλλου Mn^+ μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την κάθοδο. Εκεί, προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (ανάγονται). Δηλαδή παίρνουν (n) ηλεκτρόνια, χάνουν το θετικό φορτίο τους και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου M (ημιαντίδραση αναγωγής). Έτσι, τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και την επικαλύπτουν. Από την άλλη μεριά, τα ανιόντα A^{n-} του άλατος κινούνται, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου

προς την άνοδο. Εκεί, αποδίδουν τα (n) ηλεκτρόνια που τους περισσεύουν και αποφορτίζονται (οξειδώνονται), δηλαδή μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα A (ημιαντίδραση οξείδωσης).

Εντούτοις, στις περισσότερες ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο M, το οποίο πρόκειται να αποτεθεί. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν, εκτός από την οξείδωση των ανιόντων A^{n-} να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου M της ανόδου. Το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόν Mn^+ και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται. Επομένως, σε ορισμένο αριθμό ιόντων μετάλλου Mn^+ που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλου M που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμένει σταθερή. [48,49,50]

3.2.1 Η Φυσικοχημεία της ηλεκτροαπόθεσης

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

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.

Πιο συγκεκριμένα:

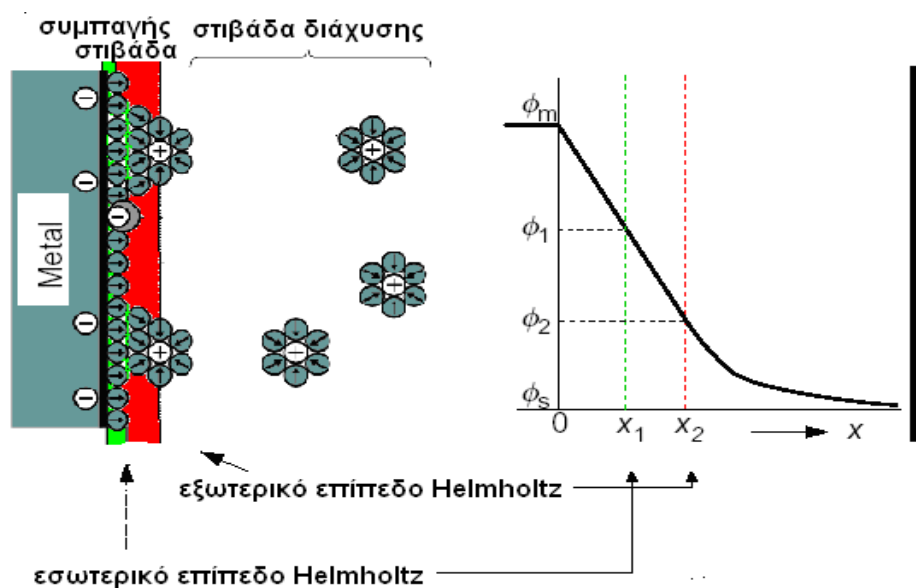
- ο Διεπιφάνεια Μετάλλου - Ηλεκτρολύτη

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σ' έναν ηλεκτρολύτη, μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer)*.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες για την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας, το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανομημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9. Στο πρότυπο Helmholtz η διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί σαν πυκνωτής με παράλληλους οπλισμούς.

Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικώς προσροφημένα χημικά είδη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP – Inner Helmholtz Plane)*.

Μετά το IHP υπάρχει ένα στρώμα αποτελούμενο από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερισχύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου. Τα επιδιαλυτωμένα ιόντα έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz* (OHP – Outer Helmholtz Plane).



Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, όπου ως «Ο» αναπαριστώνται τα δίπολα του διαλύτη, ως (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και ως (+) τα κατιόντα. Το Φ αντιπροσωπεύει τη μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.

Το εσωτερικό και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη *σταθερή στιβάδα* ή *στιβάδα Helmholtz* (Helmholtz Layer). Στα περισσότερα ηλεκτροχημικά συστήματα το πάχος της διπλοστιβάδας είναι μικρό (1–10 nm). Πέρα από τη στιβάδα αυτή και προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη εκτείνεται μια περιοχή τριών διαστάσεων, όπου επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς το ηλεκτρόδιο, λόγω ηλεκτροστατική έλξης. Η περίσσεια του φορτίου αυτή ελαττώνεται βαθμωτά έως τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Αυτή η στιβάδα ονομάζεται *διάχυτη στιβάδα* ή *στιβάδα διάχυσης* (*diffusion layer*).[6,10]

- Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση

Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου τα ιόντα στον κύριο όγκο του διαλύματος αποκτούν μια κατευθυνόμενη κίνηση προς τα ηλεκτρόδια, ανάλογα με το φορτίο τους. Η κατευθυνόμενη αυτή κίνηση ονομάζεται *μετανάστευση ιόντων* (ion migration) και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας.

Από το σημείο αυτό μέχρι να φτάσουν τα ιόντα στα όρια της εσωτερικής στοιβάδας και να οξειδωθούν ή να αναχθούν, η μεταφορά τους γίνεται και με *διάχυση* (diffusion) (μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλότερου σε περιοχή χαμηλότερου χημικού δυναμικού, καθώς και από περιοχή μεγαλύτερης σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης). Πέρα από αυτό, μπορεί να γίνει *μεταφορά μάζας με μετάβαση*, όταν δηλαδή έχουμε με κάποιο τρόπο μηχανική ανάδευση. Η ροή μιας χημικής ουσίας B στο διάλυμα είναι η ακόλουθη (εξίσωση 1):

$$N_B = -D_B \nabla c_B - z_B F u_B c_B \nabla \Phi + c_B u$$

(διάχυση) (μετανάστευση) (μετάβαση) (εξ. 3.1)

όπου: D_B : ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων B, Φ : το ηλεκτρικό δυναμικό, F : η σταθερά του Faraday.

Οι χημικές μετατροπές που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν τους νόμους του Faraday. Η γενική μαθηματική έκφραση των νόμων του Faraday δίνεται από την εξίσωση 2:

$$q = \int_0^t I dt = n \cdot F \cdot \frac{m}{M}$$

(εξ. 3.2)

όπου q : είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από την διφασική περιοχή, I : ένταση του ρεύματος, m και M : είναι η μάζα και το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο, και n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας.

ο Υπέρταση

Η ροή ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα προκαλεί και τη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Αρχικά παρατηρείται μεταβολή της

ηλεκτρεγερτικής δύναμης και των ηλεκτροδιακών δυναμικών σε σχέση με τις τιμές τους σε κατάσταση ισορροπίας.

Η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το εφαρμοζόμενο ελάχιστο δυναμικό, που είναι απαραίτητο προκειμένου να αρχίσει η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ορίζεται ως *υπέρταση* (overvoltage, overpotential). Η υπέρταση, ανάλογα με το ηλεκτρόδιο στο οποίο εμφανίζεται, διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση και σε καθοδική (αρνητική).

Για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να υπερνικηθεί η εσωτερική αντίσταση R_s του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η επιπλέον διαφορά δυναμικού, η οποία θα πρέπει να εφαρμοστεί για το σκοπό αυτό από την εξωτερική πηγή, είναι ίση με $I R_s$, και ορίζεται ως ωμική πτώση τάσης του διαλύματος.

Με βάση τη φύση των σταδίων μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η οποία πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρόδιο, διακρίνονται τα ακόλουθα βασικά είδη υπέρτασης :

(α) **υπέρταση μεταφοράς** (transfer overvoltage), η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση της διέλευσης φορτίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

(β) **υπέρταση αντίδρασης** (reaction overvoltage), η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση της χημικής αντίδρασης, είτε ομογενώς μέσα στο διάλυμα, είτε ετερογενώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

(γ) **υπέρταση διάχυσης** (diffusion overvoltage), η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση λόγω της αργής διάχυσης της ηλεκτροδραστικής ουσίας προς το ηλεκτρόδιο, ή κάποιου προϊόντος της αντίδρασης προς το διάλυμα,

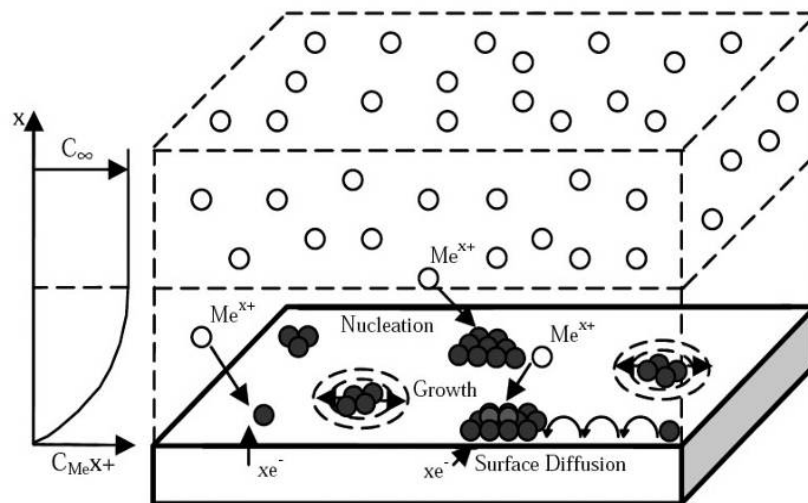
(δ) **υπέρταση κρυστάλλωσης** (crystallization overvoltage) ή υπέρταση φάσης, η οποία οφείλεται στη δυσκολία συσσωμάτωσης ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου, δηλαδή στις δυσκολίες σχηματισμού και ανάπτυξης μιας νέας φάσης,

(ε) **υπέρταση υδρογόνου**, η οποία ορίζεται ως η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το απαιτούμενο δυναμικό προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθοδικής αναγωγής του υδρογόνου.

Κατά τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων είναι γνωστό ότι, η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο, έτσι και η υπέρταση του όλου φαινομένου καθορίζεται από εκείνη την παρεμποδιζόμενη δράση που αποτελεί το βραδύτερο στάδιο.[7,8,9,10,11]

ο Ηλεκτροκρυστάλλωση

Πολλές και σημαντικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία μιας νέας φάσης (π.χ. μετάλλου από ιόν ή ιόντος από μέταλλο) σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) αλλά και η ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution) των μετάλλων πάνω σε στερεά ηλεκτροδιακά υποστρώματα αποδίδονται με το γενικότερο όρο *ηλεκτροκρυστάλλωση* (electrocrystallization). Η όλη διεργασία περιλαμβάνει πολλά διαφορετικά στάδια, τα οποία συνοψίζονται στο Σχήμα 10.



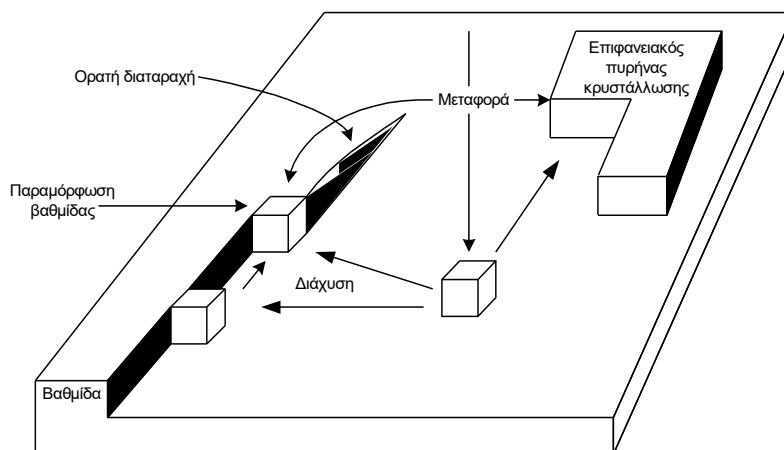
Σχήμα 10: Στάδια ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων.

Κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, το μικρότερο σύνολο των δομικών μονάδων που μπορεί να δώσει μια διάταξη στον χώρο, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις, αποτελεί τη στοιχειώδη κυψελίδα της κρυσταλλικής δομής. Το τμήμα του υλικού που έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή σε όλη του την έκταση ονομάζεται *κρύσταλλος* ή *κρυσταλλίτης*, ενώ η επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στο χώρο οδηγεί στο σχηματισμό του *κρυσταλλικού πλέγματος*. [14]

Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων προσρόφησης διαφόρων χημικών ειδών πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα, τα προσροφημένα άτομα ή ιόντα εκδηλώνουν μια έντονη τάση να τοποθετούνται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας, όπου οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι ισχυρότερες.

Τα μεταλλικά χημικά είδη καταλαμβάνουν τέτοιες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, ώστε να έχουν την μικρότερη δυνατή ενέργεια τελικής κατάστασης, έτσι ώστε να βρίσκονται σε επαφή με τον μέγιστο

αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος. Η ενεργειακή αυτή κατάσταση, η οποία υπαγορεύεται από τις αρχές της θερμοδυναμικής, ευνοεί γενικά τις γωνίες και τις εσοχές στο μεταλλικό υπόστρωμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11: Απεικόνιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταλλικού αποθέματος.

Παράλληλα, τα μεταλλικά ιόντα πρέπει να χάσουν τόσο τη στιβάδα ενυδάτωσης, όσο και το φορτίο τους, για να αποτελέσουν μέρος του ηλεκτροδιακού κρυσταλλικού πλέγματος. Η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τα δύο αυτά φαινόμενα αποτελεί συνήθως ένα πολύπλοκο φαινόμενο. [11]

3.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση

Συνοπτικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση είναι :

- Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση:
Για να καταστεί δυνατή η ηλεκτρολυτική απόθεση πρέπει η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση στους πόλους της διάταξης να είναι μεγαλύτερη ή ίση της τάσης απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.
- Ηλεκτρολυτικά λουτρά:
Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις είναι τριών ειδών:
 - Οξίνα διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου και αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα. Χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις ρεύματος και σε αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές

πυκνότητες ρεύματος. Χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση.

- **Αλκαλικά διαλύματα.** Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και σε αυτά περιέχονται πιο πολύπλοκα (σύμπλοκα) ιόντα, σε σχέση με τα όξινα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος. Χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση, επιχρύσωση κλπ.

- **Σύνθετα διαλύματα.** Το είδος αυτών των διαλυμάτων έχει αναπτυχθεί πρόσφατα και είναι όξινα ή ουδέτερα. Χρησιμοποιούνται για επιμετάλλωση Ni, Pb, Zn, Cd και Cu.

- **Έλεγχος – συντήρηση ηλεκτρολυτικών λουτρών:**

Πολύ σημαντικό για την επιτυχία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι ο συχνός έλεγχος και η σωστή συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών.

- **Σταθεροποίηση της τιμής του pH:**

Η ρύθμιση του pH στα ηλεκτρολυτικά λουτρά γίνεται με την προσθήκη ειδικών διαλυμάτων τα οποία λέγονται *ρυθμιστικά* (buffers). Ρυθμιστικά είναι τα (όξινα ή βασικά) διαλύματα που δεν επιτρέπουν σημαντικές μεταβολές του pH, κατά την προσθήκη τους. Η ρύθμιση γίνεται προσθέτοντας στο λουτρό μικρές ποσότητες οξέων ή βάσεων.

- **Πρόσθετα:**

Πρόσθετα ονομάζονται οι ουσίες εκείνες, οι οποίες προστιθέμενες στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των αποθέσεων. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα κυμαίνεται από 10^{-4} έως 10^{-2} M.

- **Ηλεκτρόδια:**

- i. **Άνοδος:** Ως επί το πλείστον, χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι, οι οποίες έχουν κατασκευαστεί από το ίδιο το μέταλλο που πρόκειται να αποθεθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Έτσι, με τη διάλυση, διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.
- ii. **Κάθοδος:** Συνήθως είναι τα προς απόθεση αντικείμενα και σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθητικά ηλεκτρόδια.

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 αποθέματος. την κοινή πρακτική χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης: του *συνεχούς ρεύματος* (DC, Direct Current) και του *παλμικού ρεύματος* (PC, Pulse Current).

Ειδικότερα, οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές υποκατηγορίες:

(α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και

(β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα (PRC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού *δυναμικού* (ποτενσιοστατικές συνθήκες) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (γαλβανοστατικές συνθήκες).

Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J : current density, σε A/dm^2 ή A/cm^2 , η οποία εκφράζει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Ενώ, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός, όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Στη βιομηχανική πρακτική υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες. [48,49,50]

3.2.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό

Η επικράτηση ενός κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά την ηλεκτροαπόθεση, και κατ' επέκταση η δομή και οι ιδιότητες των αποθεμάτων, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι ακόλουθοι :

- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού,

- η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, για παράδειγμα η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, ή παλμικού ρεύματος, και τέλος
- η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, [16]

3.2.4. 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 αποθέματος .

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 χαλκού και κασσιτέρου 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:

$$J = \frac{I}{d} \text{ (εξ. 3.3)}$$

Από την άλλη, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (Σχήμα 12):

- 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 παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα χρησιμοποιούμενα μεγέθη:

- η περίοδος του παλμού, T και κατ' επέκταση η συχνότητα εφαρμογής του παλμού, ν (Hz), όπου:

$$T = T_{on} + T_{off} \quad \text{εξ. (3.4)} \quad \text{και} \quad \nu = \frac{1}{T} \quad \text{εξ. (3.5)}$$

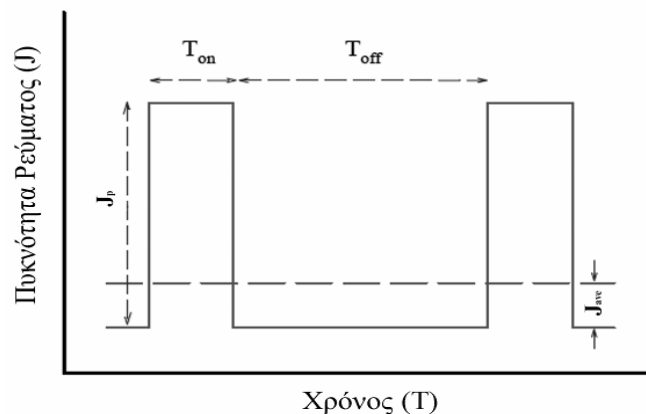
- το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού duty cycle % (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} \quad \text{εξ. (3.6)}$$

- η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p \cdot T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} = J_p \cdot dc\% \quad \text{εξ. (3.7)}$$

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών έχει αποδειχθεί ότι είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή αλλά και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων .[15]



Σχήμα 12: Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

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:

- I. 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 τον ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για τον σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται .

II. 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.

- *Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στα Χωρητικά Φαινόμενα της Διπλοστοιβάδας*

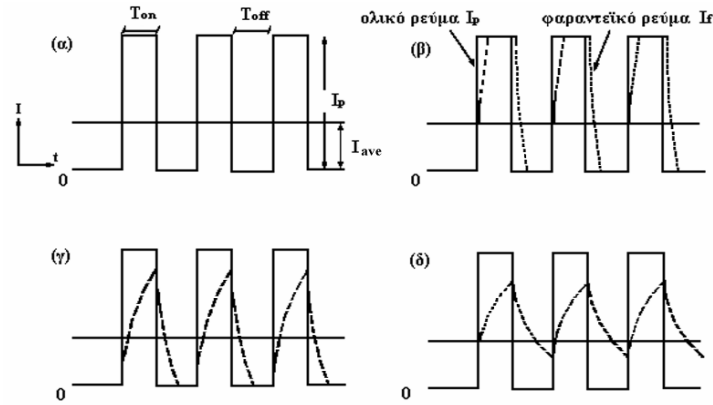
Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος στη διπλοστοιβάδα (διεπιφάνεια ηλεκτροδίου καθόδου – ηλεκτρολυτικού λουτρού), εκδηλώνονται χωρητικά φαινόμενα εξαιτίας της περιοδικής διακοπής του ρεύματος. Στην αρχή κάθε εφαρμοζόμενου παλμού, το καθοδικό ρεύμα έχει την τιμή ισορροπίας, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται απόθεση μετάλλου. Προκειμένου να ξεκινήσει η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, η διπλοστοιβάδα θα πρέπει να φορτιστεί ώστε το δυναμικό της να αποκτήσει την τιμή που αντιστοιχεί στην εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 13. Το ολικό ρεύμα, I_t στην αρχή κάθε παλμού αποτελείται από δύο συνιστώσες, το χωρητικό ρεύμα I_c , το οποίο είναι υπεύθυνο για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας και το φαρανταϊκό ρεύμα I_f , υπεύθυνο για την απόθεση του μετάλλου:

$$I_t = I_c + I_f = I_p \text{ εξ.}(3.8)$$

Στην περίπτωση που το χωρητικό ρεύμα I_c είναι αμελητέο σε σχέση με το I_f , τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση για το εφαρμοζόμενο ρεύμα I_p : $I_p = I_f$ (εξ.3.9). Παρόλα αυτά, απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να εξισωθεί το φαρανταϊκό ρεύμα με το ολικό ρεύμα το οποίο τροφοδοτεί η παλμογεννήτρια. Αυτός ο χρόνος που απαιτείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας καλείται «χρόνος φόρτισης, t_c », ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την αποφόρτισή της, κατά το χρόνο διακοπής του ρεύματος, καλείται αντίστοιχα «χρόνος αποφόρτισης, t_d ».

Οι συνθήκες φόρτισης της διπλοστοιβάδας εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, κατά κύριο λόγο από το J_p και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης, όσο και από το πόσο μεγαλύτεροι ή μικρότεροι είναι οι χρόνοι φόρτισης και αποφόρτισης t_c και t_d της διπλοστοιβάδας από τους χρόνους εφαρμογής και παύσης των παλμών T_{on} και T_{off} , αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 13, απεικονίζονται οι αλλοιώσεις που επιφέρουν οι διάφοροι συνδυασμοί των χρόνων αυτών στη μορφή του εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς. Στο σχήμα αυτό, το εφαρμοζόμενο παλμικό ρεύμα I_p αποδίδεται με την συνεχή έντονη γραμμή, ενώ το φαραντεϊκό ρεύμα I_f αποδίδεται με τη διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Ειδικότερα, στο Σχήμα 13(α) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} , με αποτέλεσμα η μορφή του παλμού να παραμένει αναλλοίωτη. Στο Σχήμα 13(β) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μικρότερος αλλά συγκρίσιμος με τον χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} , οπότε εμφανίζεται μικρή αλλοίωση της μορφής του παλμού. Κατά τη διάρκεια διακοπής του παλμού T_{off} , το φαραντεϊκό ρεύμα I_f δεν μπορεί να μηδενιστεί ακαριαία, αφού η πλήρης αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας απαιτεί κάποιο χρόνο. Έτσι, στο Σχήμα 13(γ) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} και ο χρόνος αποφόρτισης t_d μικρότερος του χρόνου παύσης του παλμού T_{off} , με αποτέλεσμα το φαραντεϊκό ρεύμα I_f να μη μπορεί να λάβει την τιμή του συνολικού εφαρμοζόμενου ρεύματος I_p , και η φόρτιση της διπλοστοιβάδας να μην είναι πλήρης. Τέλος, στο Σχήμα 13(δ) ο χρόνος φόρτισης t_c είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο επιβολής του παλμού T_{on} και ο χρόνος αποφόρτισης t_d μεγαλύτερος του χρόνου παύσης T_{off} , με αποτέλεσμα το φαραντεϊκό ρεύμα I_f να μην μηδενίζεται ποτέ και η διπλοστοιβάδα να μην μπορεί να αποφορτιστεί πλήρως. Συνέπεια αυτού είναι η σημαντική αλλοίωση της μορφής του παλμού, η οποία προσεγγίζει τις συνθήκες συνεχούς ρεύματος, αφού το I_f δεν μπορεί να λάβει την επιβαλλόμενη από τη γεννήτρια παλμών τιμή I_p , αλλά ταλαντώνεται γύρω από μία μέση τιμή I_{ave} .



Σχήμα 13: Αλλοίωση της μορφής εφαρμοζόμενου τετράγωνου παλμού σταθερής φοράς συναρτήσει των χρόνων φόρτισης και αποφόρτισης της διπλοστοιβάδας: (α) $t_c \ll T_{on}$, (β) $t_c < T_{on}$, (γ) $t_c > T_{on}$ και $t_d < T_{off}$, και (δ) $t_c > T_{on}$ και $t_d > T_{off}$

Στις περιπτώσεις (γ) και (δ), παρ' όλο που θα αναμενόταν η απόδοση του ρεύματος απόθεσης να είναι χαμηλή, στην πραγματικότητα αυτό δεν συμβαίνει, διότι κατά τον χρόνο διακοπής T_{off} το ρεύμα αποφόρτισης εξισορροπείται από ένα φαραντεϊκό ρεύμα. Δηλαδή, το ηλεκτρικό φορτίο που χρησιμοποιείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας κατά τον T_{on} , χρησιμοποιείται τελικά για την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου κατά τον T_{off} . Με αυτό τον τρόπο, η απόδοση του ρεύματος απόθεσης PC δεν εμφανίζεται μειωμένη σε σύγκριση με τις συνθήκες DC.

Έπειτα από την εξέταση των διαφορετικών αυτών περιπτώσεων, είναι προφανές ότι προκειμένου η μορφή του παλμού να παραμείνει αναλλοίωτη και να αποφεύγονται τα χωρητικά φαινόμενα στη διεπιφάνεια, θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη οι σχέσεις που συνδέουν τους χρόνους φόρτισης και εκφόρτισης με τους χρόνους επιβολής και διακοπής των παλμών .

Για την εκτίμηση των χρόνων φόρτισης και εκφόρτισης ο Ρυίρρε πρότεινε τον υπολογισμό των t_c και t_d ανεξάρτητα από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος, οι οποίες παρεμβάλλονταν και δυσχέραιναν τον τρόπο υπολογισμού τους . Η πρότασή του αποτέλεσε έναν σύντομο τρόπο για την ασφαλή επιλογή τιμών T_{on} και T_{off} , ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση του τετραγωνικού παλμού, και οι τιμές των δίνονται t_c και t_d από τις σχέσεις:

$$t_c = \frac{17}{J_p} \text{ εξ. (3.10)}$$

$$t_d = \frac{120}{J_p} \text{ εξ. (3.11)}$$

όπου: t_c και t_d είναι εκφρασμένα σε microseconds (μs), και η πυκνότητα του ρεύματος J_p σε A/cm^2 .

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα συστήματα διαπιστώθηκε ότι, ο χρόνος φόρτισης είναι της τάξης των δεκάδων ή και εκατοντάδων μs , ενώ ο χρόνος εκφόρτισης της τάξης μερικών χιλιάδων μs . [15]

3.3. Ηλεκτροαπόθεση με βοήθεια προτύπου

Πολλές μέθοδοι παρασκευής νανοσυρμάτων έχουν αναπτυχθεί, π.χ. θερμική αποδόμηση, υδροθερμική διεργασία υποβοηθούμενη από επιφανειοδραστικές ουσίες και τεχνικές ατμού-υγρού- στερεού (VLS). Η πιο κατάλληλη όμως μέθοδος για ανάπτυξη νανοσυρμάτων θεωρείται ότι είναι η μέθοδος με βάση μοτίβα/πρότυπα (templates) όπου ως πρότυπα χρησιμοποιούνται συνήθως πορώδεις πολυκαρβονικές (PC) μεμβράνες και μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας (AAO).

Μη ηλεκτρολυτική απόθεση οδηγεί σε χημική αναγωγή των κατιόντων μέσα στους πόρους της μεμβράνης και σχηματίζει νανოსύρματα. Η κρυσταλλική ανάπτυξη του νανოსύρατος σε πόρους διαφορετικών μεγεθών, καθώς επίσης και η τροποποίηση των νανοσυρμάτων μετά την ανάπτυξή τους είναι αντικείμενα πολλών ερευνών.

Με τεχνική ηλεκτροαπόθεσης σε πορώδεις μεμβράνες παρασκευάζονται νανοςύρματα π.χ. αργύρου με ποικίλες επιφανειακές τραχύτητες, αλλά και άλλοι τύποι νανοδομών, όπως νανοςύρματα με νανοσωματίδια ή νανοράβδους στις επιφάνειές τους. Για παράδειγμα μπορεί να εφαρμοστεί παλμικό ρεύμα για να αναπτυχθούν διακλαδισμένες δομές στις επιφάνειες των νανοσυρμάτων Ag. [17]

3.3.1. Επιλογή των κατάλληλων νανοπορωδών μεμβρανών για την ηλεκτροαπόθεση

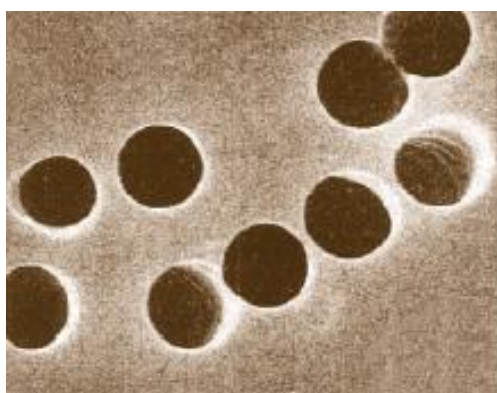
- **Πολυκαρβονικές μεμβράνες (PC membranes)**

Γίνεται σύνθεση νανοσυρμάτων νικελίου σε πολυκαρβονικές (PC) μεμβράνες που έχουν πόρους διαφορετικών σχημάτων και διαμέτρων. Χρησιμοποιείται και αλούμινα, αλλά οι πολυκαρβονικές μεμβράνες θεωρούνται πλεονεκτικότερες για την περίπτωση που χρειαζόμαστε πολύ μικρής διαμέτρου πόρους (π.χ. 10nm) (Σχήμα 14).

Η μέθοδος παρασκευής νανοσυρμάτων με αυτούς τους τρόπους θεωρείται φθηνή και αποτελεσματική για συγκεκριμένες δομές νανοσυρμάτων. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται νανοςύρματα διαμέτρου και μήκους όσο οι πόροι της μεμβράνης αλλά με τυχαία κατεύθυνση, αφού στο τέλος διαλύεται η μεμβράνη σε οργανικό διαλύτη ο οποίος μετά εξατμίζεται. Από την ανάλυσή του με την τεχνική EDXRF διαπιστώθηκε η παρουσία καθαρού νικελίου στα νανοςύρματα και όχι κάποιας ένωσής του. Στο

XRD εξετάστηκαν νανοσύρματα που βρίσκονταν ακόμα στη μεμβράνη τους. Εκεί παρατηρήθηκε ότι τα νανοσύρματα αναπτύσσονται με εκλεκτικό προσανατολισμό επιπέδου (110) και fcc δομή.

Τα νανοσύρματα νικελίου που παράγονται με αυτόν τον τρόπο εμφανίζουν φερρομαγνητική συμπεριφορά. Ανάμεσα στα μαγνητικά νανοσύρματα παρατηρούνται διπολικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αυξάνονται όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στην κατεύθυνση του κύριου άξονα των νανοσυρμάτων και το πεδίο που γεννιέται από κάθε νανοσύρμα τροφοδοτεί ανάστροφο μαγνητισμό. Αυτό έχει ως συνέπεια τη χαμηλή τιμή μαγνητικής επιδεκτικότητας κατά μήκος του άξονα των νανοσυρμάτων .[18]



Σχήμα 14: Μικρογραφία SEM πολυκαρβονικής μεμβράνης με πόρους διαμέτρου 1μm. [1]

- **Μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας (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 (Σχήμα 15). Ειδικά, η ηλεκτροαπόθεση σε μοτίβα, έχει αποδειχθεί ως αποτελεσματικός τρόπος για την παρασκευή μετάλλων και κραμάτων τους.

Οι νανοσωλήνες και τα νανοσύρματα συντίθενται με ηλεκτροχημική απόθεση καθοδηγούμενη από templates με τη μέθοδο του Martin. Γενικά τα AAO υμένια σχηματίζονται με ηλεκτροχημική οξείδωση του αλουμινίου. Ανάλογα με τον τύπο της ανοδίωσης και το καθεστώς ανάπτυξης που χρησιμοποιείται, οι μεμβράνες αλούμινας έχουν πόρους διαφορετικής διαμέτρου, μήκους και μεσοπορικής απόστασης. Για να διευκολυνθεί η παρασκευή νανοσυρμάτων υπάρχουν έτοιμες μεμβράνες αλούμινας (Whatman Anodisc) με διάμετρο πόρων από 150-300nm και μήκος πόρων 50-60μm.

Πρέπει να σημειωθεί ότι 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. [19]



Σχήμα 15: Μικρογραφία SEM πορώδους ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 44 nm.[1]

3.3.2. Επιλογή της μορφής του επιβαλλόμενου δυναμικού ή ρεύματος

Σύμφωνα με τον τύπο του εφαρμοζόμενου ρεύματος, η ηλεκτροαπόθεση σε μοτίβα μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις τύπους απόθεσης: την ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος (DC), την ηλεκτροαπόθεση εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) και την ηλεκτροαπόθεση παλμικού ρεύματος (PC ή PED).

Για να πραγματοποιηθεί ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος (DC), αν η πορώδης μεμβράνη αλούμινας που θα χρησιμοποιηθεί είναι εργαστηριακής παρασκευής, τότε η μεμβράνη αυτή θα είναι προσκολλημένη πιθανά στο υπόστρωμα αλουμινίου και στον πάτο της μεμβράνης θα υπάρχει ογκώδης στιβάδα (barrier layer). Το υπόστρωμα αλουμινίου θα πρέπει να διαλυθεί σε κατάλληλο διάλυμα πριν την ηλεκτροαπόθεση. Όταν η ηλεκτροαπόθεση με DC σε μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας πραγματοποιηθεί στις μεμβράνες ως έχουν, τότε δίνει ασταθώς και ανομοιόμορφα γεμισμένους πόρους εξαιτίας της παράπλευρης αντίδρασης στην κάθοδο που οδηγεί σε μερική απομάκρυνση της ογκώδους στιβάδας (barrier layer). 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 .

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

Η ηλεκτροαπόθεση εναλλασσόμενου ρεύματος είναι πολύ ευκολότερη στις εργαστηριακές μεμβράνες αλούμινας γιατί δεν απαιτείται η διάλυση του barrier layer, καθώς το AC ρεύμα αξιοποιεί το διορθωτικό χαρακτήρα του barrier layer για να το διαρρήξει, και το υπόστρωμα αλουμινίου μπορεί εύκολα να διαλυθεί με χημική απόξεση (etching). Όμως η AC ηλεκτροαπόθεση, συνεπάγεται λιγότερη πλήρωση των νανοπόρων εξαιτίας του υψηλού εφαρμοζόμενου δυναμικού που εκλύει οξυγόνο και υδρογόνο στην επιφάνεια του template αλούμινας, έτσι ώστε παρεμποδίζει την απόθεση.

Η PC ηλεκτροαπόθεση αποτελεί έναν πιο αξιόπιστο τρόπο ανάπτυξης ομοιόμορφων και συνεχών νανοσυρμάτων στα πρότυπα αλούμινας, εξαιτίας της καλύτερης ικανότητας εναπόθεσης υλικών μέσα στο βάθος των πόρων. Η προεπεξεργασία του template 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 στην PC και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

Όμως, όπως η AC ηλεκτροαπόθεση, η δεύτερη μέθοδος δε 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.

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. [20]

3.3.3. Η παράπλευρη δράση της παραγωγής υδρογόνου

Με όποιον τρόπο και αν γίνεται η ηλεκτροαπόθεση, λαμβάνει χώρα η ταυτόχρονη δράση της παραγωγής υδρογόνου, η οποία είναι περισσότερη όσο υψηλότερο είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Άρα, μεγαλύτερο ποσό υδρογόνου παράγεται στις διαδικασίες AC και PED. 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). 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 τον 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. [20]

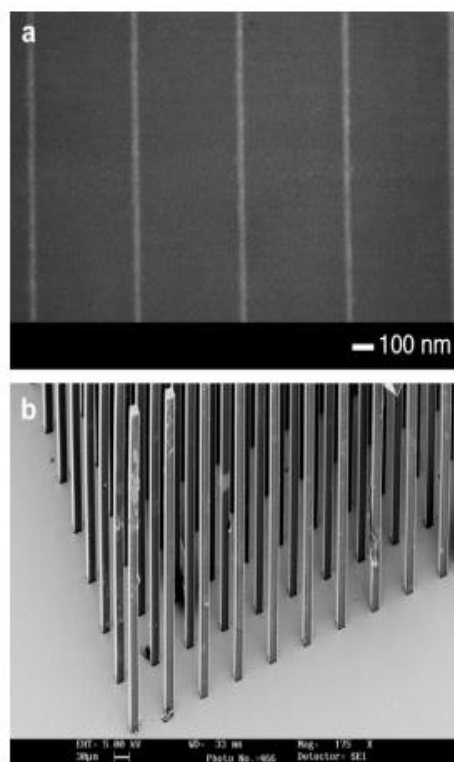
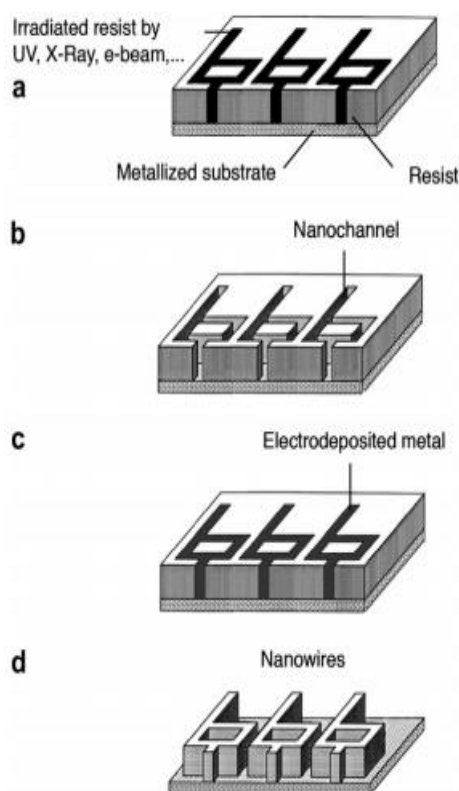
3.3.4. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσυρμάτων Sn

Σήμερα, η κατασκευή νανοσυρμάτων κασσιτέρου μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο τεχνικών που αποκαλούνται από bottom-up και top-down. Ηπροσέγγιση top-down καλύπτει πολλές λιθογραφικές τεχνικές που αναπτύχθηκαν κυρίως για εφαρμογές στη βιομηχανία ημιαγωγών. Γενικά, η λιθογραφική αλληλουχία αρχίζει με την τοπική χημική τροποποίηση ενός ανθεκτικού στρώματος πολυμερούς χρησιμοποιώντας είτε ένα σύστημα άμεσης (χωρίς μάσκα) είτε ένα σύστημα έμμεσης έκθεσης (Σχήμα 16a). Καθώς η ακτινοβολήση του ανθεκτικού στρώματος οδηγεί στη θραύση των πολυμερικών αλυσίδων, το πολυμερές καθίσταται περισσότερο διαλυτό στον διαλύτη μετά την έκθεση και οι εκτεθειμένες φεριοχές που περιέχουν υλικό με χαμηλότερο μέσο μοριακό βάρος μπορούν να διαλυτοποιηθούν εκλεκτικά μετά την ανάπτυξη (Σχήμα 16b). Τέλος, μπορούν να γεμιστούν τα κανάλια που ανοίγουν στο στρώμα πολυμερούς (Εικόνα 16c) πριν από την αφαίρεση του μη εκτεθειμένου πολυμερούς, αφήνοντας τα νανοσύρματα πάνω στην επιφάνεια (Εικόνα 16d).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η άμεση και πλήρης πλήρωση των καναλιών επιτυγχάνεται κυρίως με την τεχνική bottom-up. Πράγματι, οι τεχνικές top-down όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) ή η

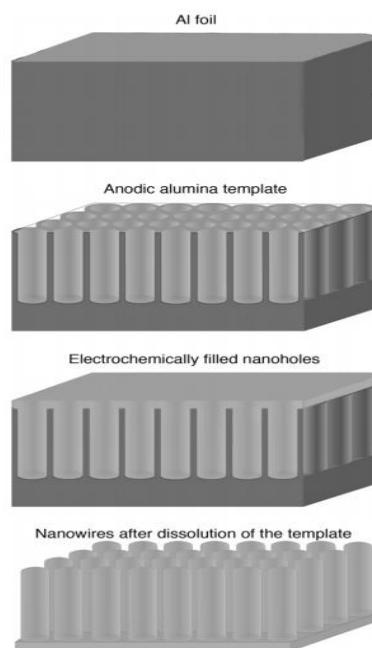
εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBE) οδηγούν σε σταδιακή συσσώρευση υλικών στην κορυφή του ανθεκτικού πολυμερούς, κλείνοντας τα ανοίγματα των πόρων κατά την εξάτμιση. Έτσι, μια προσέγγιση bottom-up όπως η ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι ένα βολικό ηλεκτροχημικό εργαλείο για την πλήρωση των καναλιών που έχουν δημιουργηθεί στο πολυμερές. Για παράδειγμα, επίπεδα νανοσύρματα με διάμετρο μικρότερη από 50 nm έχουν ληφθεί με συνδυασμό λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων (EBL) και διαδικασίας ηλεκτροεναπόθεσης (Σχήμα 17α). [21]

Επιπλέον, για την παρασκευή νανοσωματιδίων κασσίτερου χρησιμοποιείται η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σε ένα πορώδες πρότυπο, το οποίο στη συνέχεια διαλύεται όπως περιγράφεται στο Σχήμα 18. Αυτή η μέθοδος είναι βολική και αναπαραγώγιμη για την παρασκευή ομοιόμορφων νανοσυρμάτων διαφόρων μηκών και διαμέτρων. Για την παραγωγή νανοσυρμάτων κασσιτέρου ως πρότυπα χρησιμοποιούνται κυρίως πολυμερικές μεμβράνες και ανοδιωμένες μεμβράνες αλούμινας.



Σχήμα 16: Περιγραφή της κατασκευής νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας μια συμβατική λιθογραφική αλληλουχία με EDP.

Σχήμα 17: Οριζόντια μεταλλικά νανοσύρματα κατασκευασμένα με EBL και ηλεκτροαπόθεση.



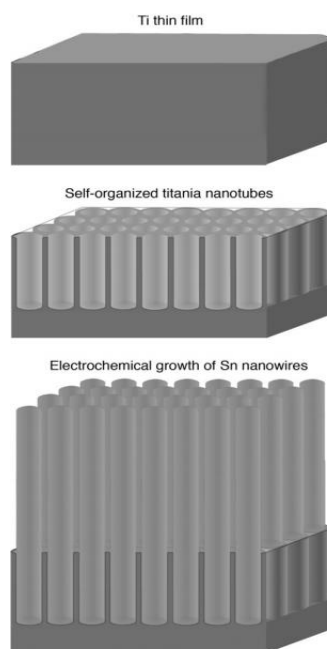
Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής παρασκευής νανοσυρμάτων χρησιμοποιώντας πρότυπο AAM.

3.3.4.2. Ηλεκτροχημική ανάπτυξη των νανοσυρμάτων Sn σε νανοσωλήνες τιτανίας

Στις περισσότερες μεθόδους σχεδίασης και διαμόρφωσης απαιτείται η αφαίρεση του ανθεκτικού πολυμερούς ή της μεμβράνης, αντίστοιχα. Επιπλέον, το μήκος, η διάμετρος και η πυκνότητα των νανοσυρμάτων Sn εξαρτώνται άμεσα από τις ιδιότητες αυτών των μεμβρανών. Υπάρχει μία νέα μέθοδος για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων κασσίτερου που αναπτύσσονται ηλεκτροχημικά σε στρώματα τιτανίας. Οι αυτο-οργανωμένοι νανοσωλήνες TiO_2 μπορούν να κατευθύνουν την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων κασσίτερου χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροχημική διεργασία δύο σταδίων: (i) σχηματισμός των αυτο-οργανωμένων νανοσωλήνων τιτανίας με ανοδική επίστρωση ενός λεπτού υμενίου με ψεκασμό Ti και (ii) την ηλεκτροχημική ανάπτυξη των νανοκρυσταλλιδίων Sn απευθείας πάνω στο σωληνοειδές TiO_2 στρώμα. Η αρχή αυτής της μεθόδου απεικονίζεται στο Σχήμα 19.

Σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοσωματιδίων, η προσέγγιση αυτή του εναλλακτικού προτύπου δείχνει δύο κύριες διαφορές: η μετέπειτα διάλυση της μήτρας τιτανίας μετά την εναπόθεση του Sn δεν είναι απαραίτητη και οι δομικές ιδιότητες των νανοσυρμάτων Sn μπορούν να παρακολουθούνται με παραμέτρους EDP, την πυκνότητα ρεύματος και τον χρόνο εναπόθεσης. Στην πράξη, η διαδικασία ξεκινά με την εναπόθεση ενός φιλμ Ti με

πάχος 2 nm πάνω σε υπόστρωμα Si με καθοδικό διασκορπισμό χρησιμοποιώντας ένα σύστημα τριόδου DC. Στη συνέχεια, το λεπτό λεπτό φιλμ Ti που παρουσιάζει μια δομή στήλης (Σχήμα 20α) είναι ανοδιωμένο σε έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει φθόριο ώστε να σχηματιστούν αυτο-οργανωμένοι νανοσωλήνες TiO_2 .

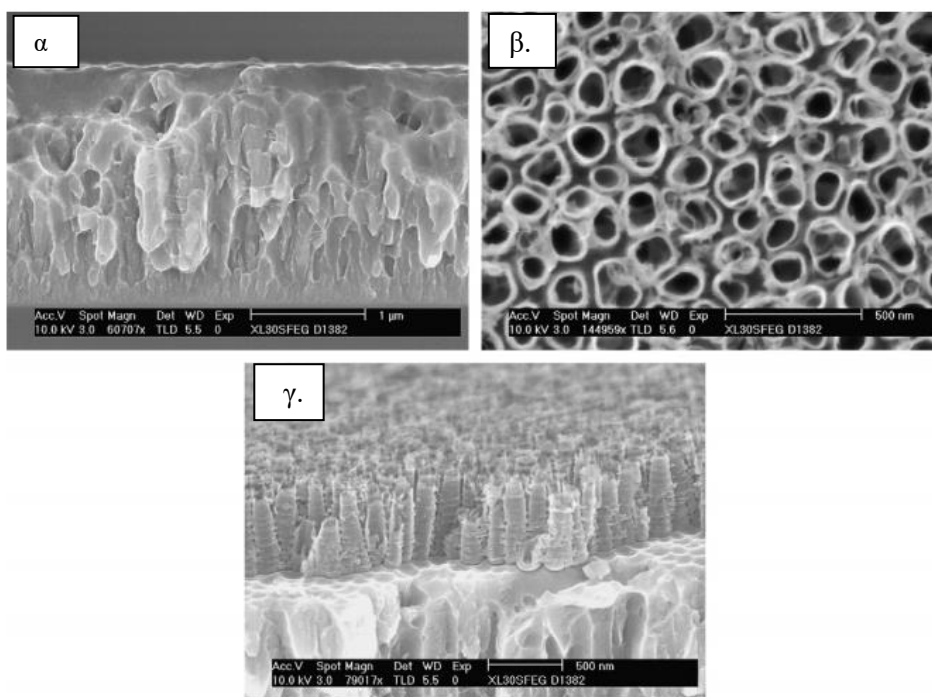


Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχημικής παρασκευής νανοσυρμάτων Sn χρησιμοποιώντας αυτο-οργανωμένους νανοσωλήνες τιτανίας.

Η ποτενσιοστατική επεξεργασία διεξάγεται στα 20 V για 20 λεπτά σε 1 M H_3PO_4 , 1 M NaOH και 0,5% κατά βάρος HF και οδηγεί στο σχηματισμό νανοσωλήνων TiO_2 που χαρακτηρίζονται από μέσο μήκος περίπου 600 nm, με διάμετρο μεταξύ 80 και 150 nm και πάχος τοιχώματος 20 nm. Τα Σχήματα 20b και c δείχνουν την κάτοψη SEM του εκμαγείου τιτανίας και την αντίστοιχη εγκάρσια διατομή που λαμβάνεται μετά την ανοδίωση. Το αυτοδιοργανωμένο TiO_2 μπορεί επίσης να παρασκευαστεί με ανοδίωση των λεπτών λεπτών υμενίων Ti σε διάφορα υποστρώματα όπως γυαλί, σίλικα και τύπου p Si (100) σε θερμοκρασία δωματίου.

Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας συνίσταται στην ανάπτυξη των κρυσταλλιτών Sn απευθείας στο στρώμα νανοσωληνικής τιτανίας με γαλβανοστατικά πειράματα που διεξάγονται σε ηλεκτρολύτη που περιέχει Sn^{+2} . Σύμφωνα με το Σχήμα 21 που παρουσιάζει μια εικόνα από SEM και την κατανομή μεγέθους των κρυσταλλιτών Sn, είναι προφανές ότι η πλειονότητα της απόθεσης αποτελείται από νανοςύρματα που

μπορούν να έχουν μήκος έως 2,5 μm με διάμετρο κάτω από 300 nm όταν μια σταθερή πυκνότητα ρεύματος της τάξης των -2.5 mA cm^{-2} εφαρμόζεται για 3 λεπτά σε διάλυμα 0,036 M SnCl_2 και 0,05 M $\text{Na}^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η ηλεκτροχημική εναπόθεση του Sn εκτελείται σε μία συμπαγή επίπεδη επιφάνεια τιτανίας οδηγεί αποκλειστικά στην ανάπτυξη τεράστιων κρυσταλλινών επιβεβαιώνοντας ότι η νανοσωληνωτή μορφολογία είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό κάθετων δενδριτών.

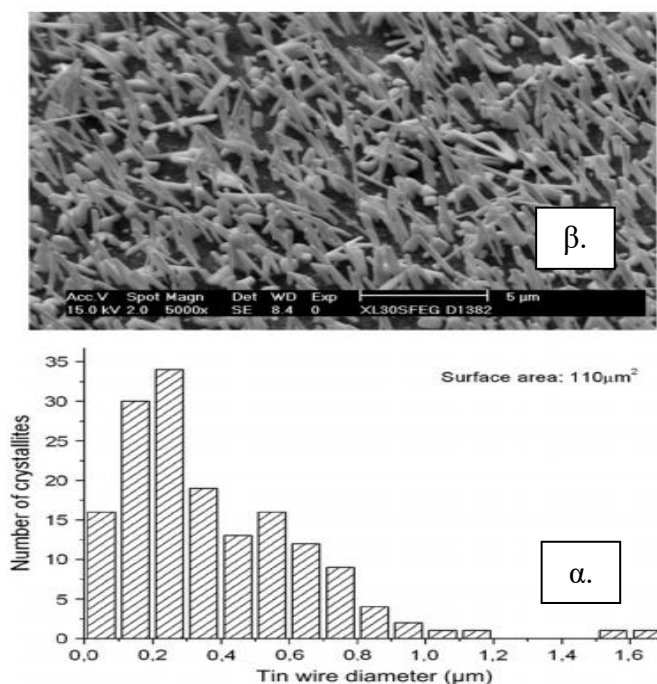


Σχήμα 20: Εικόνες SEM λεπτού υμενίου Ti με μορφολογία στήλης εναποτεθημένο σε πυρίτιο (100) πριν από την ανοδίωση (α) και μετά την ανοδίωση στα 20 V για 20 λεπτά (β και γ) σε ηλεκτρολύτη που περιέχει HF.

Ο μηχανισμός σχηματισμού δενδριτών κάτω από διαφορετικές ηλεκτροχημικές συνθήκες αποτέλεσε αντικείμενο έντονων ερευνών και ο σχηματισμός κρυσταλλινών Sn που αποκαλύπτουν μια δομή τύπου whisker μπορεί επίσης να βρεθεί στη βιβλιογραφία.[22,23]. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις προσπάθειες συνέβαλαν στην καταστολή αυτής της ανεπιθύμητης μορφολογίας προκειμένου να παραχθούν ομοιογενείς Sn λεπτές μεμβράνες [24,25]. Προς το παρόν, ο προτιμώμενος προσανατολισμός ανάπτυξης των κρυσταλλινών Sn που απαντώνται, οφείλεται σε ένα φαινόμενο που οδηγεί σε πολύ υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο άνω μέρος των πυρήνων Sn. Αυτή η εντοπισμένη πυκνότητα ρεύματος θα μπορούσε να ενισχύσει δραστικά την ανάπτυξη των δενδριτικών κρυσταλλινών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συρμάτων.

Αν και ο σχηματισμός των νανοσυρμάτων παραμένει ασαφής, η εικόνα SEM που παρουσιάζεται στο Σχήμα 21 δείχνει σαφώς ότι η παρουσία νανοσωληνίσκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να ξεκινήσει και να καθοδηγηθεί η ηλεκτροχημική ανάπτυξη των κάθετων νανοσυρμάτων Sn. Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο ότι το πλάτος αρκετών συρμάτων ταιριάζει αρκετά καλά με το άνοιγμα των νανοσωληνίων (μεταξύ 80 και 150 nm), υπογραμμίζοντας ότι οι διαστάσεις των νανοσυρμάτων μπορούν να είναι συγκρίσιμοι με τη διάμετρο των νανοσωληνίων.

Επίσης ότι οι ιδιότητες των νανοσυρμάτων Sn όσον αφορά στη δομή και την πυκνότητα μπορούν να ελεγχθούν από τις παραμέτρους EDP. Για παράδειγμα, η μείωση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος μπορεί να περιορίσει τη συμβολή του φαινομένου συνένωσης (coalescence phenomenon), οδηγώντας στον σχηματισμό νανოსωματιδίων με ομοιογενή κατανομή μεγέθους. Ακόμα η διάμετρος των νανοςωματιδίων θα μπορούσε να ελεγχθεί με την προσαρμογή της διαμέτρου των νανοσωληνίων και των παραμέτρων EDP ανοίγοντας έτσι ενδιαφέρουσες προοπτικές για την κατασκευή νανοσυρμάτων Sn.[21]



Σχήμα 21: SEM κεκλιμένη όψη των νανοσυρμάτων Sn που παρασκευάστηκαν σε 0,036 M SnCl₂ και 0,05 M Na³⁺ C₆H₅O₇·H₂O, με εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος -2.5 mA cm⁻² για 3 λεπτά (α) κατανομή των διαμέτρων των κρυσταλλίτη Sn (β).

3.4. Υφιστάμενη τεχνογνωσία για σύνθεση νανοσυρμάτων Sn και Cu

Το 2001, οι T. Gao et al. συνέθεσε συστοιχίες νανοσυρμάτων **χαλκού** με ποτενσιοστατική ηλεκτροεναπόθεση εντός των περιορισμένων νανοκαναλιών μιας πορώδους μεμβράνης ανοδικής αλουμίνας. Οι συστοιχίες νανοσυρμάτων Cu και τα μεμονωμένα νανοςύρματα έχουν χαρακτηριστεί χρησιμοποιώντας SEM, TEM, SAED, HREM και XRD. Τα αποτελέσματα της έρευνας αποκαλύπτουν ότι οι συστοιχίες νανοσυρμάτων Cu που έχουν υψηλές πυκνότητες πακεταρίσματος. Τα μεμονωμένα νανοςύρματα Cu (διάμετρος ~ 60 nm) ήταν μονοκρυσταλλικά, και ήταν πυκνά και συνεχή με ομοιόμορφες διαμέτρους καθ' όλο το μήκος τους. Η σχέση μεταξύ των διεργασιών ECD και της δομής των νανοσωλήνων Cu διερευνήθηκε και αποκάλυψε ότι τα χαμηλότερα υπερδυναμικά είναι απαραίτητα για την κατασκευή μονοκρυσταλλικών Cu νανοσυρμάτων από ποτενσιοστατική ηλεκτροεναπόθεση. [29]

Το 2002, οι T. Gao et al. συνέθεσε συστοιχίες μονοκρυσταλλικών ή πολυκρυστάλλικών νανοσυρμάτων **χαλκού** με ποτενσιοστατική ηλεκτροχημική εναπόθεση (ECD) διαλύματος θεικού εντός των νανοκαναλιών των προτύπων πορώδους ανοδικής αλουμίνας. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και η τεχνική περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν τα λαμβανόμενα νανοςύρματα χαλκού. Βρέθηκε ότι τα μεμονωμένα νανοςύρματα χαλκού είναι πυκνά και συνεχή, με ομοιόμορφες διαμέτρους (60 nm) σε όλο το μήκος των συρμάτων (30 μm). (α) Τα εφαρμοζόμενα δυναμικά που χρησιμοποιούνται στις ποτενσιοστατικές διαδικασίες ECD για την κατασκευή των νανοσωματιδίων χαλκού έχουν μεγάλη επίδραση στις κρυσταλλικές δομές των προϊόντων. Επίσης, τα νανοςύρματα μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού χαλκού μπορούν να παρασκευαστούν επιλέγοντας κατάλληλα εφαρμοσμένα δυναμικά στις ποτενσιοστατικές διαδικασίες ECD. Τέλος, τα χαμηλότερα δυναμικά είναι απαραίτητα όχι μόνο για την παρασκευή νανοσυρμάτων μονοκρυσταλλικού χαλκού, αλλά και για να αποφευχθεί ο σχηματισμός οξειδίων του χαλκού στην ποτενσιοστατική διαδικασία ECD στα νανοκάναλια της πορώδους μεμβράνης αλουμίνας.[40]

Το 2003, οι Y. Konishi et al. παρασκεύασαν συστοιχίες νανοσυρμάτων **Cu** με ηλεκτροεναπόθεση με ένα πρότυπο από πολυανθρακικό φίλτρο (PC). Υμένιο κράματος Pt / Pd εναποτέθηκε στη μία πλευρά του φίλτρου PC και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος σε 0,6 M CuSO₄ υδατικό διάλυμα (pH=2). Η

ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση στα -400 mV ηλεκτρόδιο αναφοράς του χαλκού διεξήχθη σε δύο είδη διατάξεων ηλεκτρολυτικών κυψελών, καθόδου πάνω από την άνοδο (C / A) και την άνοδο πάνω από την κάθοδο (A / C). Η μεταβολή του καθοδικού ρεύματος έδειξε σαφώς τέσσερα στάδια και στις δύο κυψέλες: (I) πυρήνα και τρόπο ανάπτυξης κρυστάλλων Cu επί της μεμβράνης Pt / Pd, (II) πλήρωση με ηλεκτροαποθέτονα Cu στους νανοπόρους, (III) κάλυψη της επιφάνειας του προτύπου με Cu, και (IV) ανάπτυξη ενός παχέος φιλμ Cu. Στο στάδιο II, το καθοδικό ρεύμα αυξήθηκε στην διάταξη A / C, ενώ μειώθηκε στη διάταξη C / A. Ο χρόνος διάρκειας του σταδίου II ήταν μικρότερος στη διάταξη A / C από αυτόν της διάταξης C / A. Η διαφορά της διακύμανσης του καθοδικού ρεύματος μεταξύ των δύο διατάξεων ήταν μικρότερη όσο μικρότεροι ήταν οι πόροι. Αυτά τα φαινόμενα υποδηλώνουν ότι ο ρυθμός μεταφοράς ιοντικής μάζας Cu^{+2} που συνοδεύει την ηλεκτροαπόθεση ενισχύεται από ένα είδος φυσικής μεταφοράς ακόμη και εντός και γύρω από ένα νανοπόρο και ότι οι πόροι πληρώνονται γρηγορότερα με τον εναποτιθέμενο Cu στη διάταξη A / C σε σχέση με τη διάταξη C / A. [30]

Το 2005, οι Nathan J. Gerein και Joel A. Haber ερεύνησαν συστηματικά την επίδραση πολλών παραμέτρων απόθεσης στην ομοιομορφία της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με χρήση προτύπου ανοδιωμένης αλούμινας που αναπτύχθηκαν σε θειικό ή οξαλικό οξύ. Εξετάστηκαν η συχνότητα, η τάση, η παλμική ή συνεχής εναπόθεση και η συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Η εναπόθεση με συνεχές ρεύμα σε ημιτονοειδή κύματα απέδωσαν εξαιρετική ομοιομορφία κατά την πλήρωση των πόρων, αλλά κατέστρεψαν τα πρότυπα πορώδους οξειδίου του αργιλίου και καταστράφηκαν όταν η απόθεση συνεχίστηκε και άρχισε να σχηματίζεται συμπαγής χαλκός στην επιφάνεια. Η παλμική ηλεκτροεναπόθεση παρείχε συγκρίσιμη ομοιομορφία πλήρωσης πόρων και καμία ζημιά στα πρότυπα πορώδους οξειδίου του αλουμινίου, ακόμη και όταν εναποτέθηκε συμπαγής χαλκός επάνω τους. Περαιτέρω βελτιστοποίηση των συνθηκών παλμικής απόθεσης πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των τετραγώνων και ημιτονοειδών κυματομορφών και της πολικότητας των παλμών. Οι παλμικές τετραγωνικές κυματομορφές παρήγαγαν καλύτερη πληρώση πόρων από τις παλλόμενες κυματοειδείς κυματομορφές. Για απόθεση ημιτονοειδούς κύματος, η οξειδωτική / αναγωγική πολικότητα παλμού ήταν πιο αποτελεσματική από τη συνήθως χρησιμοποιούμενη αναγωγική / οξειδωτική πολικότητα παλμού. Για αποθέσεις τετραγωνικών κυμάτων σε πόρους που αναπτύχθηκαν με θειικό οξύ, η

αναγωγική / οξειδωτική πολικότητα παλμού παράγει πιο ομοιόμορφη πλήρωση πόρων.[31]

Το 2005, οι Xingmin Liu and Yanchun Zhoua συνέθεσαν ηλεκτροχημικά νανοσύρματα **χαλκού** με υψηλό προσανατολισμό με χρήση ως πρότυπο πορώδους μεμβράνης αλούμινας και χρησιμοποιώντας ένα νέο τύπο ηλεκτρολύτη ασθενούς οξέος. Τα νανοσύρματα Cu που εναποτέθηκαν έχουν (110) προτιμώμενο προσανατολισμό, που είναι διαφορετικός από τα περισσότερα ηλεκτροχημικά εναποτιθέμενα νανοσύρματα Cu, και μπορούν να αναπτυχθούν ομοιογενώς. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) χρησιμοποιήθηκε για να μελετήσει τη συμπεριφορά οξείδωσης σε θερμοκρασία δωματίου και παρατηρήθηκε ότι οι μέθοδοι επεξεργασίας δείγματος επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό οξείδωσης των συρμάτων. Τα νανοσύρματα Cu με διαφορετικές διαμέτρους έχουν διαφορετική αντοχή στην οξείδωση. Η σχέση προσανατολισμού μεταξύ του στρώματος οξειδίου και των νανοσυρμάτων Cu με μικρή διάμετρο προσδιορίστηκε ως (001) Cu₂O // (11) Cu και (110) Cu₂O // (110) Cu [33]

Το 2007, οι Florian Maurer et al. παρασκεύασαν νανοσύρματα χρυσού και **χαλκού** με ηλεκτροχημική εναπόθεση με χρήση πολυμερών προτύπων. Ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξης, τα νανοσύρματα εμφάνισαν μια ξεχωριστή δομή, όπως αποδείχθηκε από τη μελέτη τους με περίθλαση ακτίνων X. Ο προτιμώμενος προσανατολισμός ανάπτυξης εξηγείται με την εφαρμογή του μοντέλου σπασμένου δεσμού (broken-bond model) σε συνδυασμό με την ανισοτροπία επιφανειακής ενέργειας και την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Υπό συνεχές ρεύμα δημιουργήθηκαν νανοσύρματα fcc με προσανατολισμό (110) και αντιπροσωπεύουν τη διαμόρφωση της χαμηλότερης επιφανειακής ενέργειας σε αναλογίες διαστάσεων άνω του 1. Υπό συνθήκες εναπόθεσης εναλλασσόμενου ρεύματος, οι επιφάνειες νανοσυρμάτων {110} εξαφανίζονται λόγω της υψηλής επιφανειακής τους ενέργειας, οδηγώντας σε διαδοχική ανάπτυξη διατάξεων με προσανατολισμό (100) ως διατάξεις με τη χαμηλότερη ενέργεια με αναλογίες διαστάσεων μεγαλύτερες του 5. [35]

Το 2007, οι Yueh-Hsun Lee et al. δημιούργησαν σύνθετες συστοιχίες νανοσυρμάτων **Cu / Cu₂O** επί υποστρώματος πυριτίου με ένα ενδιάμεσο στρώμα χρυσού με ηλεκτροχημική εναπόθεση με χρήση προτύπου ανωδιωμένης αλούμινας (AAO). Τα νανοσύρματα Cu₂O λαμβάνονται με χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, 0,05 mA / cm², ενώ τα νανοσύρματα Cu λαμβάνονται με υψηλή πυκνότητα ρεύματος, 15 mA / cm². Μεταξύ αυτών των δύο πυκνοτήτων ρεύματος, παράγονται τα σύνθετα

νανοσύρματα Cu / Cu₂O και αυξάνεται η περιεκτικότητά τους ως προς τον Cu με αύξηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος. Η παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) υποδεικνύει ότι τα σύνθετα νανοσύρματα αποτελούνται από απομονωμένους κόκκους Cu και Cu₂O, γεγονός που αντιτίθεται στην πολυεπίπεδη δομή που παρατηρείται στα σύνθετα φίλμ. [32]

Το 2007, οι M. Motoyama et al. συνέθεσαν νανοσύρματα χαλκού και νικελίου με ηλεκτροαπόθεση και χρήση πολυμερικής μεμβράνης ως προτύπου που περιείχε κυλινδρικούς πόρους με διάμετρο από 50 έως 200 nm. Το στρώμα Pt-Pd που είχε κατατεθεί με ψεκασμό στην πολυμερική μεμβράνη ως κάθοδο ήταν τόσο λεπτό που οι πόροι στον πυθμένα ήταν ανοικτοί για τον ηλεκτρολύτη. Η απότομη μείωση του καθοδικού ρεύματος κατά το στάδιο απόθεσης του Cu συσχετίστηκε με την πρόοδο της ανάπτυξης κόκκων Cu. Διαπιστώθηκε ότι το καθοδικό ρεύμα μειώθηκε απότομα όταν οι πόροι στην πλευρά Pt-Pd συνδέθηκαν με τους χονδρούς κόκκους Cu και τα νανοσύρματα αναπτύχθηκαν στη συνέχεια. Ο σημαντικός συνδυασμός του νανοπορώδους προτύπου με την κατανομή μεγέθους μεταλλικών κόκκων πρέπει να τονιστεί. [34]

Το 2008, οι Junping Dong et al. παρασκεύασαν μια κατακόρυφη ευθυγραμμισμένη συστοιχία νανοσυρμάτων CuO/Cu με τη μέθοδο ηλεκτροαπόθεσης με χρήση προτύπων. Η μορφολογία, η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες επιφάνειας της συστοιχίας νανοσυρμάτων ερευνήθηκαν από SEM, HRTEM, XRD και XPS, αντίστοιχα. Βρέθηκε ότι τα νανοσύρματα είναι πολύ πυκνά, έχουν μήκος περίπου 20 μm και διάμετρο 200 nm. Τα συμπαγή νανοσύρματα Cu συναρμολογούνται από έναν αριθμό κρυσταλλικών νανοσωματιδίων Cu και η επιφάνεια περιτυλίγεται από ένα λεπτό στρώμα άμορφου CuO μεγέθους 2,5 nm. Η ηλεκτροκαταλυτική δράση της συστοιχίας νανοσυρμάτων προς οξείδωση γλυκόζης διερευνήθηκε με κυκλική βολταμετρία και αμπερομετρία σε αλκαλικά μέσα. Η συστοιχία νανοσυρμάτων με μέγεθος 3*3 mm² χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ενός μη ενζυματικού αισθητήρα γλυκόζης. Ο αισθητήρας παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων από 1*10⁻⁶ M έως 1* 10⁻² M για γλυκόζη, με εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία των 1250,8 μA mM⁻¹ cm⁻² και εξαιρετική ικανότητα αντι-παρεμβολής. Οι καλές επιδόσεις ανίχνευσης μπορούν να αποδοθούν στον συνδυασμό της ανώτερης ηλεκτροκατάλυσης που παρουσιάζουν οι υψηλής πυκνότητας συστοιχίες νανοσυρμάτων Cu και στο εξωτερικό κέλυφος αρνητικά φορτισμένου CuO που εμποδίζει τις παρεμβολές. [26]

Το 2009, οι S. Thongmee et al. συνέθεσαν νανοσύρματα χαλκού με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης με χρήση προτύπου ανοδιωμένης αλούμινας. Μελέτησαν την επίδραση του δυναμικού του ηλεκτροδίου στη μικροδομή. Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) έδειξε ότι παρήχθησαν μονοκρυσταλλικά νανοσύρματα χαλκού και είχαν προτιμώμενο προσανατολισμό [220]. Οι μηχανισμοί ανάπτυξης βασίζονται στον τρόπο ανάπτυξης των γειτονικών κόκκων και στην ανάπτυξη τους εντός των νανοπόρων του προτύπου της ανοδιωμένης αλούμινας. [36]

Το 2009, οι Rosalinda Inguanta et al. συνέθεσε νανοσύρματα **χαλκού** με τη χρήση ηλεκτροαπόθεσης με πρότυπο ΑΑΟ από υδατικό διάλυμα που περιέχει CuSO_4 και H_3BO_3 σε $\text{pH} = 3$. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των ηλεκτρικών παραμέτρων στην ανάπτυξη και τη δομή των νανοσωματιδίων, διαφορετικά δυναμικά εναπόθεσης (σε περιοχή όπου επιτρέπεται η αντίδραση υδρογόνου ή όχι) και τρόποι μεταβολής της τάσης (με σταθερό δυναμικό ή μονοπολικές παλμικές εναποθέσεις) εφαρμόστηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις, πολυκρυσταλλικά νανοσύρματα Cu κατασκευάστηκαν σε πόρους του προτύπου, έχοντας μήκος αυξανόμενο ανάλογα με τον συνολικό χρόνο απόθεσης. Αυτά τα νανοσύρματα διατηρούσαν τον κατακόρυφο προσανατολισμό τους και την παράλληλη γεωμετρία ακόμη και μετά τη διάλυση του προτύπου. Ωστόσο, οι ηλεκτρικές παράμετροι είναι αυτές που επηρεάζουν τον ρυθμό ανάπτυξης, την ομοιομορφία μήκους και το μέγεθος κρυστάλλων των νανοσυρμάτων. Η συνεχής ηλεκτροαπόθεση είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης, αλλά λιγότερο ομοιόμορφα μήκη νανοσυρμάτων που αναπτύχθηκαν μέσα στους πόρους της μεμβράνης ΑΑΟ, ενώ μια τετραγωνική παλμική εναπόθεση παρήγαγε βραδύτερη ανάπτυξη αλλά ομοιόμορφα μήκη. [37]

Το 2010, οι Guojun Song et al. συνέθεσαν συστοιχίες νανοσυρμάτων **χαλκού** με χρήση ηλεκτροαπόθεσης με πρότυπο ΑΑΟ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο προτιμώμενος προσανατολισμός της ανάπτυξης των νανοσυρμάτων χαλκού ήταν κατά μήκος της κατεύθυνσης [220], και ο προσανατολισμός θραύσης ήταν κατά μήκος των κατευθύνσεων [202] και [022], αντίστοιχα. Παρατηρήθηκαν επίσης λυγισμένα νανοσύρματα, όταν εφαρμόστηκε εξωτερική δύναμη και αυτό σημαίνει ότι τα νανοσύρματα χαλκού έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Η χημική ανάλυση που διεξάχθηκε έδειξε ότι τα νανοσύρματα αποτελούνται από καθαρό χαλκό.[36]

Το 2012, οι Leszek Zaraska et al. παρασκεύασαν τρεις τύπους πυκνών συστοιχιών νανοσυρμάτων **Sn-SnSb** με διάμετρο που κυμαίνεται από 82 nm έως 325 nm με γαλβανοστατική ηλεκτροεναπόθεση DC σε μεμβράνες του ανοδιωμένου οξειδίου του

αλουμινίου (AAO). Μόνο κορυφές Sn και SnSb εμφανίστηκαν σε διαγράμματα XRD και αμφότερες οι φάσεις φαίνεται ότι έχουν σχετικά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Εξετάστηκε η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος που εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης στη σύνθεση των νανοσωματιδίων. Διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα Sb στα κατασκευασμένα νανοσωλήνα μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Οι διαμέτροι όλων των συνθετικών νανοσωματιδίων αντιστοιχούν κατά προσέγγιση στις διαστάσεις των νανοκαναλιών των προτύπων AAO που χρησιμοποιήθηκαν στην ηλεκτροαπόθεση. [44]

Το 2013, οι C.-K. Chung et al. παρήγαγαν νανოსύρματα **χαλκού** με ηλεκτροαπόθεση με χρήση προτύπου AAO. Το υπερδυναμικό χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων χαλκού (Cu NWs) αλλά όταν η τιμή του είναι μεγαλύτερη του 2 είναι επιβλαβές για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων. Σε αυτή την εργασία, λοιπόν, δοκιμάστηκε η παλμική εναπόθεση για την επίλυση αυτού του προβλήματος. Τα νανοςύρματα συντέθηκαν με ηλεκτροχημική εναπόθεση σε διάλυμα CuSO_4 0,2 M σε διαφορετικά δυναμικά σε συνεχές (DC) και με παλμικό ρεύμα. Τα Cu NWs που συντέθηκαν με παλμικό ρεύμα εμφάνισαν υψηλή αναλογία διαστάσεων παρά το υψηλό δυναμικό των 2-3 V, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε συνεχές ρεύμα το υψηλότερο δυναμικό ήταν μάλλον βραχύ λόγω της δημιουργίας υδρογόνου σε αντίδραση αναγωγής. Το υποπροϊόν υδρογόνου σε σύνθεση με παλμικό ρεύμα μπορεί να απελευθερωθεί αποτελεσματικά κατά την περίοδο που δεν πραγματοποιείται εναπόθεση προκειμένου να σχηματιστούν καλύτερα νανοςύρματα.[38]

Το 2013, οι Chien-Neng Liao et al. χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της εναπόθεσης με παλμικό ρεύμα με χρήση προτύπων AAO για να μελετήσουν τον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τη δομή νανοσυρμάτων **χαλκού**. Με την αύξηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος και τη μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης, τα νανοςύρματα Cu έδειξαν μία αύξηση του προσανατολισμού (111). Ένας μηχανισμός που βασίζεται στην κινητική της διάχυσης της επιφάνειας και στη χαλάρωση του στρες που προκαλείται από την εναπόθεση προτείνονται για να εξηγήσουν την αλλαγή του προσανατολισμού της ανάπτυξης. [39]

Το 2014, οι Narinder Kumar et al. παρήγαγαν νανοςύρματα **χαλκού** με ηλεκτροαπόθεση με χρήση πολυανθρακικού προτύπου. Τα προκύπτοντα νανοςύρματα είναι εξαιρετικής κρυσταλλικής φύσης, πυκνά, κάθετα ευθυγραμμισμένα και ομοιόμορφα σε διάμετρο σε όλο το μήκος. Η ανάλυση XRD

επιβεβαίωσε την κυβική κρυσταλλική δομή των νανοσυρμάτων χαλκού με προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος της κατεύθυνσης [200]. Η ηλεκτρική αντίσταση που μετράται από τα χαρακτηριστικά I-V βρέθηκε υψηλότερη από εκείνη του συμπαγούς χαλκού που μπορεί να οφείλεται στο μέγεθος και στη σκέδαση. Η σκέδαση στα όρια των κόκκων θεωρείται ως κύριος λόγος για την εμφάνιση υψηλής αντίστασης των παραγόμενων νανοσυρμάτων χαλκού. Η συνεισφορά στην αύξηση της αντίστασης από τη σκέδαση στα όρια των κόκκων μειώθηκε με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. [45]

Το 2014, οι M. I. Irshad et al. συνέθεσαν νανοςύρματα *άμορφου χαλκού* με την τεχνική ηλεκτροαπόθεσης χρησιμοποιώντας πρότυπα ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου (AAO) σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση FESEM δείχνει ότι τα εναποτιθέμενα νανοςύρματα είναι παράλληλα μεταξύ τους και έχουν υψηλή αναλογία διαστάσεων με έναν σχετικά υψηλό παράγοντα πλήρωσης πόρου. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από ένα διάλυμα λουτρού που περιείχε $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ρυθμισμένο με H_3BO_3 και αραιό H_2SO_4 . Για την κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας, μια λεπτή μεμβράνη αλουμινίου (πάχους ~ 152 nm) εναποτέθηκε στην πίσω πλευρά του προτύπου AAO με εξάτμιση δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) για τη δημιουργία ηλεκτρικής επαφής. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης, τα ιόντα χαλκού οδηγήθηκαν να κινηθούν μέσω των νανο-πόρων όπου και σχημάτισαν δομή νανοσυρμάτων χαλκού. Τα μήκη των εναποτιθέμενων νανοσυρμάτων μπορούν να ελεγχθούν από το χρόνο εναπόθεσης και την εφαρμοζόμενη τάση. Τα νανοςύρματα έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 15 έως 200 nm. Τα αποτελέσματα TEM δείχνουν ότι τα εναποτιθέμενα νανοςύρματα ήταν κυρίως άμορφα με μικρό τμήμα κρυσταλλικής δομής. [41]

Το 2014 οι A. M. R. Elbasiony et al. παρασκεύασαν με ηλεκτροαπόθεση συστοιχίες νανοσυρμάτων **κασσιτέρου** από δύο διαφορετικά ιοντικά υγρά, συγκεκριμένα, δικουαναμίδιο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου ([EMIm]DCA) και δικουαναμίδιο 1-βουτυλ-1-μεθυλοπυρρολιδίνιου ([Py1,4]DCA). Τα νανοςύρματα κασσίτερου συντέθηκαν μέσω μίας διαδικασίας υποβοηθούμενης από πρότυπο ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιώντας πολυανθρακικές μεμβράνες ως πρότυπα. Χρυσές ή χάλκινες λεπτές μεμβράνες εναποτέθηκαν από τη μία πλευρά του πολυανθρακικού προτύπου ώστε να το καταστήσουν αγωγίμο για χρήση ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι ηλεκτροαπόθεσης. Ο πρώτος τρόπος ήταν η εναπόθεση του Sn και στις δύο πλευρές της μεμβράνης, Κατά

τον δεύτερο τρόπο, τα νανοσύρματα Sn εναποτέθηκαν πρώτα μέσω της μη εναποτεθείσας πλευράς και στη συνέχεια, ένα στρώμα χαλκού εναποτέθηκε στην πλευρά που είχε εναπόθεση από 1 M CuCl / [EMIm] DCA. Η διαδικασία ηλεκτροεναπόθεσης, περιελάμβανε τόσο την εναπόθεση Sn νανοσυρμάτων όσο και τις πυκνές αποθέσεις είτε Sn είτε Cu ως στρώματα στήριξης για τα νανοσύρματα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι φιλμ Sn από τα χρησιμοποιούμενα ιοντικά υγρά δεν είναι κατάλληλα για να υποστηρίξουν τα ανεξάρτητα νανοσύρματα λόγω του σχηματισμού δενδριτών. Ωστόσο, ένα συμπαγές στρώμα ενός φιλμ Cu είναι ένα κατάλληλο ηλεκτρόδιο υποστήριξης. Μετά τη διάλυση της μεμβράνης σε διχλωρομεθάνιο, ελήφθησαν καλά διατεταγμένα Sn νανοσωλήνες επί του Cu. [43]

Το 2018, οι N. Bartlett et al. παρήγαγαν νανοσύρματα **κασσιτέρου** με ηλεκτροεναπόθεση σε πρότυπα ανοδιωμένης αλουμίνας με πόρους έως 3 nm σε διάμετρο και σε μεσοπορώδη πρότυπα πυριτίας με πόρους διαμέτρου 1,5 nm. Τα κρυσταλλικά νανοσύρματα Sn με διάμετρο 13 nm έχουν ηλεκτροαποτεθεί σε συμμετρική ανοδιωμένης αλουμίνα. Η μέθοδος TEM απέδειξε την ύπαρξη νανοσυρμάτων Sn 7 nm σε ασύμμετρο ανοδιωμένο πρότυπο αλούμινας και έμμεσες ενδείξεις για ηλεκτροαπόθεση μέσα σε πόρους 3 nm στα ίδια πρότυπα. Οσον αφορά τα πρότυπα πυριτίου υπήρξε δυνατή η εναπόθεση Sn μέσω των πόρων των 1,5 nm, αλλά παρά τις επανειλημμένες και προσεκτικές προσπάθειες, δε βρέθηκαν νανοσύρματα κασσιτέρου με διάμετρο 1,5 nm. Τα στοιχεία όμως υποδηλώνουν ότι η ηλεκτροαπόθεση έχει παράγει νανοσύρματα με διάμετρο υπό των 2 nm αλλά ότι τα νανοσύρματα δεν είναι σταθερά σε αυτό το πρότυπο. [47]

Το 2018, οι Wojciech J.Stepniowski et al. συνέθεσαν ανοδιωμένο οξειδίο του αλουμινίου χρησιμοποιώντας σκληρή ανοδίωση μεταξύ 40 και 45 V σε θεϊκό οξύ ακολουθούμενη από ήπια ανοδίωση σε οξαλικό οξύ χωρίς απομάκρυνση οξειδίου, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο σε ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων **χαλκού**. Τέτοια ανοδίωση πολλαπλών σταδίων οδήγησε στον σχηματισμό προτύπου με νανοπόρους σε υψηλή διάταξη διατεταγμένο με ένα στρώμα φραγμού στα πυθμένα των πόρων που ήταν αρκετά λεπτό για περαιτέρω επεξεργασία. Εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις πάχους στρώματος φραγμού. Οι βελτιστοποιημένες συνθήκες επέτρεψαν την παροχή αγωγιμότητας στα πυθμένα πόρων και κατέστησαν τα πρότυπα νανοπορώδων οξειδίων κατάλληλα για ηλεκτροαπόθεση. Για να ελεγχθεί η δυνατότητα εφαρμογής των σχηματιζόμενων προτύπων, έγινε ηλεκτρική απόθεση νανοσυρμάτων **χαλκού** από λουτρό θεϊκού-

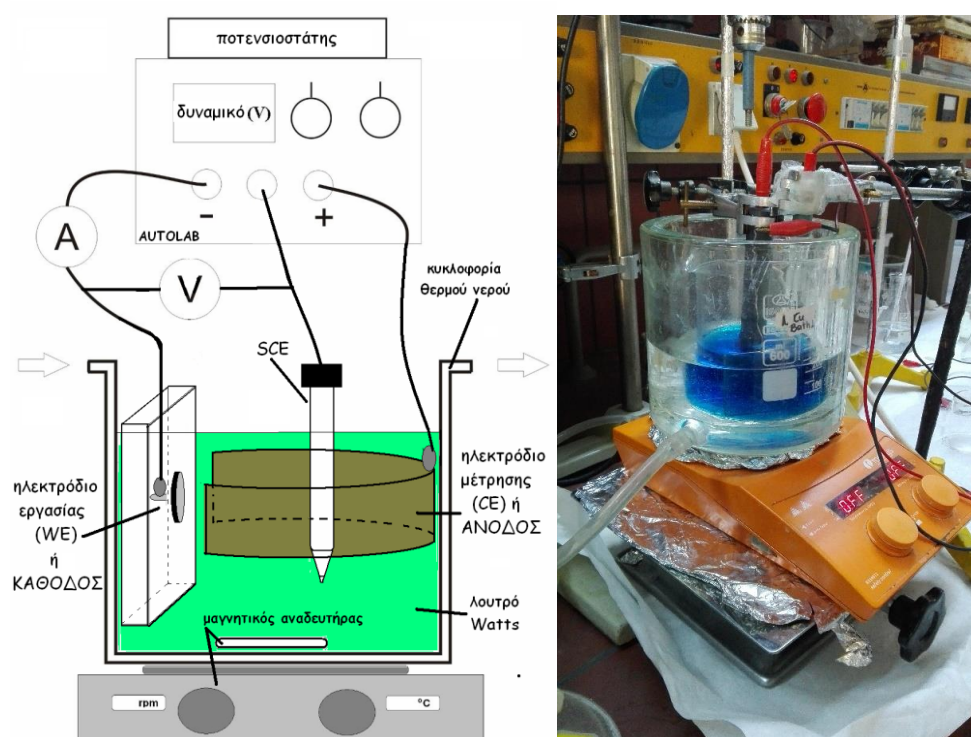
βορικού άλατος. Τα νανοςύρματα είχαν μέσο μήκος περίπου 14-16 μm και διάμετρο περίπου 35-40. [42]

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν νανοσύρματα Cu και Sn, χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες ανοδιωμένης πορώδους αλουμίνας με εφαρμογή ηλεκτραπόθεσης. Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων στην ανάπτυξη και τη δομή των νανοσυρμάτων, πραγματοποιήθηκε ηλεκτραπόθεση σε συνθήκες συνεχούς (DC) και παλμικού ρεύματος (PC), με εφαρμογή διαφορετικών τιμών δυναμικού. Επίσης, έγινε διερεύνηση της ανάπτυξης των νανοσυρμάτων με μεταβολή του χρόνου της ηλεκτροαπόθεσης.

4.1. Πειραματική διάταξη

Η σύνθεση των νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου με τη χρήση μεμβρανών ανοδιωμένης αλουμίνας σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος DC (Direct current) και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς PC (Pulse Current) πραγματοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22. Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης.

Πιο συγκεκριμένα, τα μέρη που αποτελούν την παραπάνω πειραματική διάταξη είναι τα εξής:

- **Τροφοδοτικό μηχάνημα – ποτενσιοστάτης**

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη ηλεκτροαπόθεσης ήταν ο AUTOLAB PGSTAT302N σε συνδυασμό με το αντίστοιχο λογισμικό, κατέστησαν δυνατή την ακριβή επιβολή συνθηκών εφαρμοζόμενου ρεύματος στο σύστημα, ενώ έγινε εφικτή η ψηφιακή καταγραφή των τιμών ρεύματος της απόκρισης του συστήματος στις εφαρμοζόμενες επιβολές δυναμικού.



Σχήμα 23: Τροφοδοτικό μηχάνημα (ποτενσιοστάτης) AUTOLAB PGSTAT302N .

- **Σύστημα τριών ηλεκτροδίων**

1. *Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE):* ως ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος), χρησιμοποιείται η εμπορική μεμβράνη της ανοδιωμένης πορώδους αλούμινας (AAM) αφού έχει καταστεί αγωγική η μια πλευρά της μεμβράνης, ώστε να είναι δυνατή η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος και να πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές δράσεις.
2. *Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE):* ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο Ag/AgCl 3M KCl. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ένα σταθερό και γνωστό δυναμικό ηλεκτροδίου. Η υψηλή σταθερότητα του δυναμικού ηλεκτροδίου συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός συστήματος οξειδοαναγωγής με σταθερές (ρυθμισμένες ή κορεσμένες) συγκεντρώσεις εκάστου συμμετέχοντος στην αντίδραση οξειδοαναγωγής.
3. *Ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE):* ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιήθηκε πλατίνα, καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Η επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης.

- **Ηλεκτρολυτική κυψελίδα**

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι γυάλινη, χωρητικότητας 250mL. Η κυψελίδα συνδέεται με θερμοστατούμενο 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 $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

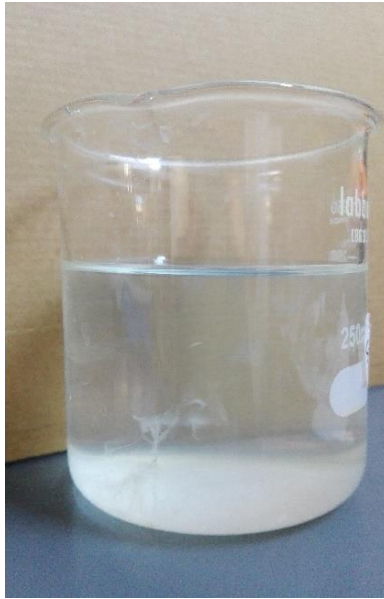
- **Ηλεκτρολυτικό λουτρό**

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί βασική παράμετρο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης και οποιαδήποτε μεταβολή επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην παρούσα εργασία οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο ηλεκτρολυτικά λουτρά ώστε να παραχθούν νανοσύρματα χαλκού και κασσιτέρου. Τα συστατικά τους, καθώς και οι αναλογίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Σύσταση Ηλεκτρολυτικών Λουτρών

Ηλεκτρολύτης Κασσιτέρου	Ηλεκτρολύτης Χαλκού
Tin (II) Sulfate 0,08M	CuSO ₄ 0,88M
Sodium Citrate 0,25M	H ₂ SO ₄ 0,6M
PEG 3000 <1g	Cupro plus base <2ml
SDS <1g	Cupro plus livellante <1ml
	Brilante <1ml

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό του κασσιτέρου κάθε βδομάδα παρασκευάζεται εκ νέου, λόγω της καταβύθισης ιζήματος υδροξειδίου του κασσιτέρου (Σχήμα 24). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ιόντων του κασσιτέρου από τον ηλεκτρολύτη, μεταβολή της συγκέντρωσής τους και μείωση της απόδοσης του συστήματος κατά την ηλεκτροαπόθεση.



Σχήμα 24: Ίζημα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό του κασσιτέρου

4.2. Στάδια παρασκευής νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου με ηλεκτροαπόθεση

Η διαδικασία που ακολουθείται στα πειράματα αποτελείται από τρία στάδια :

1. *Καθοδικές καμπύλες πόλωσης*: Πριν την έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης λαμβάνονται καθοδικές καμπύλες πόλωσης από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μέχρι διαφορετικές τιμές καθοδικών δυναμικών με στόχο τη συστηματική διερεύνηση των δυναμικών αναγωγής των μετάλλων από τον συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας υποστρώματα φύλλων ορείχαλκου.
2. Προετοιμασία των μεμβρανών πριν την ηλεκτροαπόθεση.
3. Ηλεκτροαπόθεση χαλκού και κασσιτέρου στις νανοπορώδεις μεμβράνες αλούμινας, με τη χρήση συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (με προγραμματισμό της εφαρμοζόμενης τάσης και της καταγραφής των σημάτων ρεύματος).

4.2.1. Προετοιμασία των μεμβρανών AAM

Οι εμπορικές μεμβράνες αλούμινας που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, είναι της εταιρείας Whatman Anodisc 13 και είναι δύο τύπων, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά μεμβρανών αλούμινας

Χαρακτηριστικά	1 ^{ος} τύπος	2 ^{ος} τύπος
Διάμετρος Μembrάνης	1,3cm	1,3cm
Μηκος Πορων(L)	60μm	60μm
Μέση διάμετρος πόρων	100nm	200nm

Οι μεμβράνες είχαν καταστεί αγωγίμες από τη μία τους πλευρά, έτσι ώστε να αποτελέσουν το κατάλληλο υπόστρωμα (ηλεκτρόδιο εργασίας) για την ανάπτυξη νανοσυρμάτων κατά την ηλεκτροαπόθεση. Οι μεμβράνες είχαν επιχρυσωθεί με μέθοδο PVD sputtering. Το πάχος επιχρυσώσης ήταν περίπου 100 νανόμετρα.

Η προκατεργασία των μεμβρανών για την ηλεκτροαπόθεση αποτελεί μία πολύ σημαντική διαδικασία για την πορεία και το αποτέλεσμα της ηλεκτροαπόθεσης. Το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι απόλυτα μονωμένο κατά την επαφή του με το διάλυμα, ενώ ο μόνος αγωγίμος δρόμος που θα πρέπει να είναι ‘ανοιχτός’ για τα ιόντα στην κάθοδο, πρέπει να είναι οι νανοπόροι αλούμινας της μεμβράνης που θα οδηγούν στον αγωγίμο πυθμένα του κάθε καναλιού (πόρου). Εκεί θα πραγματοποιηθεί η ηλεκτροαπόθεση.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεμβράνες είναι πολύ εύθραυστες και γι’ αυτό απαιτείται ο πολύ προσεκτικός χειρισμός τους. Επίσης, δεν χρειάζεται να γίνει καμία προκατεργασία στη μεμβράνη αφού οι πόροι είναι ήδη διάτρητοι.

Ο δειγματοφορέας με την μεμβράνη, τοποθετείται στην ειδική υποδοχή ενός λεπτού κυλινδρικού φορέα, ο οποίος συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη ως ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος)

4.2.2 Ηλεκτροαπόθεση χαλκού και κασσιτέρου στις μεμβράνες

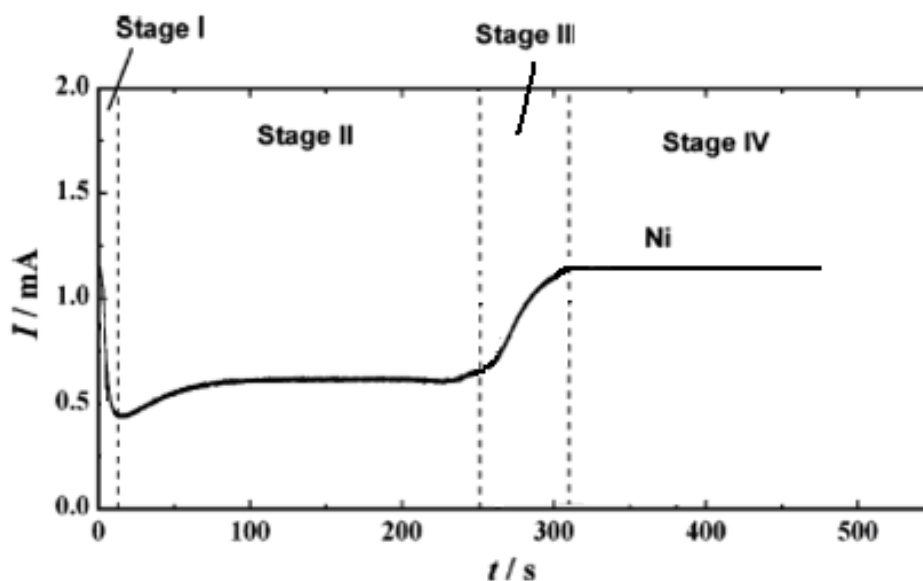
Τα βήματα που πραγματοποιούνται για να ξεκινήσει η ηλεκτροαπόθεση είναι τα ακόλουθα:

1. Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά παρασκευάζονται σύμφωνα με τη συνταγή που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο.
2. Το λουτρό τοποθετείται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα.
3. Η άνοδος τοποθετείται στη συσκευή καθαρισμού με υπερήχους για 10 λεπτά.

4. Βυθίζεται η άνοδος λευκόχρυσου στο λουτρό της κυψελίδας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl και το ηλεκτρόδιο εργασίας που φέρει τη μεμβράνη αλούμινας. Το ηλεκτρόδιο τοποθετείται εντός της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας με κατάλληλη στήριξη σε απόσταση 1 εκατοστού από την άνοδο.
5. Το δοκίμιο αφήνεται για τουλάχιστον 20 λεπτά εμβαπτισμένο στο λουτρό, έτσι ώστε να μπορέσει το διάλυμα να διαχυθεί εντός των πόρων της μεμβράνης μέχρι τον πυθμένα των πόρων.
6. Ρυθμίζεται το κατάλληλο πρόγραμμα εφαρμογής τάσης (ποτενσιοστατική ηλεκτροαπόθεση) και χρόνου απόθεσης στο αντίστοιχο λογισμικό του ποτενσιοστάτη και γίνεται έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων με σταθερό δυναμικό, το ρεύμα παίρνει διάφορες τιμές και χαρακτηρίζεται από ορισμένα στάδια. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα δίνεται στο σχήμα 25 για την ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων Ni σε AAM.

Στο 1^ο στάδιο (**0-20s**) το ρεύμα αυξάνεται απότομα (κατ' απόλυτη τιμή) και στη συνέχεια μειώνεται απότομα, όπου το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό των πρώτων πυρήνων του μετάλλου. Στο 2^ο Στάδιο (**20-250s**), το ρεύμα παραμένει σταθερό, ενώ λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση εντός των πόρων της μεμβράνης. Το στάδιο αυτό εξαρτάται από το μήκος των πόρων που θα πραγματοποιηθεί η ηλεκτροαπόθεση. Στο 3^ο στάδιο (**250-300s**), παρατηρείται αύξηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος καθώς τα νανοσύρματα έχουν φτάσει στην επιφάνεια του πόρου. Σε αυτό το στάδιο στην άκρη του πόρου αρχίζει η ανάπτυξη μετάλλου σαν κάλυμα του νανοσύρματος (caps). Στο τελευταίο 4^ο στάδιο (**300s-**), το ρεύμα είναι σταθερό και καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια της μεμβράνης και όχι στους πόρους, καθώς έχει προχωρήσει η ανάπτυξη ενός φιλμ/υμενίου μετάλλου στην επιφάνεια της μεμβράνης που αναπτύσσεται πάνω από τους πληρωμένους με νανοσύρματα πόρους της μεμβράνης [55]



Σχήμα 25: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης μεταλλικών νανοσυρμάτων Ni.[65]

4.3. Συνθήκες παρασκευής νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου

4.3.1. Ηλεκτροαπόθεση Χαλκού

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, διερευνήθηκε η επίδραση του χρόνου της ηλεκτροαπόθεσης και του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (DC, PC), ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες σε όλα τα δοκίμια. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες με διάμετρο πόρων 100 και 200 nm.

4.3.1.1. Απόθεση συνεχούς ρεύματος DC

Η απόθεση του χαλκού έγινε με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και δοκιμάστηκαν τα δυναμικά -0,1V, -0.3V και -0.6V vs. Ag/AgCl σε διαφορετικούς χρόνους ηλεκτροαπόθεσης. Ακόμη, η ηλεκτροαπόθεση έγινε σε μεμβράνες με διαμέτρους πόρων 100 και 200 nm. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν στο λουτρό για 20 λεπτά πριν την ηλεκτροαποθεση. Συνοπτικά, τα πειράματα συνεχούς ρεύματος για το χαλκό παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων απόθεσης Cu με DC σε μεμβράνες με πόρους 100 nm και 200 nm.

Χαλκός- DC- 100nm		
V_{app} =-0,1V vs Ag/AgCl	V_{app} =-0.3V vs Ag/AgCl	V_{app} =-0.6V vs Ag/AgCl
Cu4, t=1800s	Cu2, t=220s	Cu5, t=1500s
Cu1, t=3500s	Cu2(2), t=1000s	Cu3, t=3500s
Χαλκός- DC- 200nm		
V_{app} =-0,1V vs Ag/AgCl	V_{app} =-0.3V vs Ag/AgCl	V_{app} =-0.6V vs Ag/AgCl
D6, t=1000s	D4, t=1000s	D5, t=1000s
D1, t=3500s	D2, t=3500s	D3, t=3500s

4.3.1.2. Απόθεση παλμικού ρεύματος PC

Η απόθεση του χαλκού έγινε με τη χρήση παλμικού ρεύματος και δοκιμάστηκαν τα δυναμικά απόθεσης V_{on} -0.3V και -0.6V vs Ag/AgCl και δυναμικό χαλάρωσης $V_{off} = -0,005$ V vs. Ag/AgCl. Η συχνότητα των παλμών διατηρείται σταθερή και ίση με $f=100$ Hz, ενώ οι παράγοντες που αλλάζουν είναι οι χρόνοι T_{on} - T_{off} στην περίοδο κάθε παλμού και οι συνολικοί χρόνοι. Οι κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης που χρησιμοποιούνται είναι 10 και 50%. Ακόμη, η ηλεκτροαπόθεση έγινε σε μεμβράνες με διαμέτρους πόρων 100 και 200 nm. Πριν την ηλεκτραπόθεση, τα δείγματα εμβαπτίστηκαν στο λουτρό για 20 λεπτά. Συνοπτικά, τα πειράματα παλμικού ρεύματος για το χαλκό παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων απόθεσης Cu με PC σε μεμβράνες με πόρους 100 nm και 200 nm.

Χαλκός-PC-100nm-100Hz	
V_{on} =-0,3V vs Ag/AgCl	V_{on} =-0,6V vs Ag/AgCl
V1, dc=50%, toλ=3000s	W1, dc=50%, toλ=2200s
V2, dc=10%, toλ=3000s	W2, dc=10%, toλ=2200s
H1, dc 50%, toλ=1500s	E1, dc 50%, toλ=1100s
H2, dc=10%, toλ=1500s	E2, dc=10%, toλ=1100s

Χαλκός-PC-200nm-100Hz	
V_{on} =-0,3V vs Ag/AgCl	V_{on} =-0,6V vs Ag/AgCl
X1, dc=50%, toλ=2000s	Y1, dc=50%, toλ=2000s
X2, dc=10%, toλ=2000s	Y2, dc=10%, toλ=2000s
F1, dc 50%, toλ=1000s	G1, dc 50%, toλ=1000s
F2, dc=10%, toλ=1000s	G2, dc=10%, toλ=1000s

4.3.2. Ηλεκτροαπόθεση Κασσιτέρου

Σε αυτή σειρά πειραμάτων, δοκιμάστηκαν διάφοροι χρόνοι απόθεσης κασσιτέρου, διάφορες τιμές δυναμικού, καθώς και διαφορετικοί τρόποι επιβολής ρεύματος (DC, PC), ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες σε όλα τα δοκίμια. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 100 και 200 nm.

4.3.2.1. Απόθεση συνεχούς ρεύματος DC

Η απόθεση του κασσιτέρου έγινε με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και δοκιμάστηκαν τα δυναμικά V_{on} -1,6V, -1.7V και -1.8V vs Ag/AgCl και δυναμικό χαλάρωσης V_{off} = -0,6V vs Ag/AgCl σε διαφορετικούς χρόνους ηλεκτροαπόθεσης. Ακόμη, η ηλεκτροαπόθεση έγινε σε μεμβράνες με διαμέτρους πόρων 100 και 200 nm. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν στο λουτρό για 20 λεπτά πριν την ηλεκτροαπόθεση. Συνοπτικά, τα πειράματα συνεχούς ρεύματος για το χαλκό παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5).

Πίνακας 5: Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων απόθεσης Sn με DC σε μεμβράνες με πόρους 100 nm και 200 nm.

Κασσίτερος- DC- 100nm		
V_{on} =-1,6V vs Ag/AgCl -	V_{on} =-1,7V vs Ag/AgCl	V_{on} =-1,8V vs Ag/AgCl
L2, t=500s	P3, t=500s	M1, t=500s
L3, t=1000s	P2, t=1500s	M2, t=1000s
L4, t=1500s	P1, t=3500s	VW3, t=1700s
L5, t=2000s		M3, t=3500s
VW2, t=3500s		

Κασσίτερος- DC- 200nm		
V_{on} =-1,6V vs Ag/AgCl -	V_{on} =-1,7V vs Ag/AgCl	V_{on} =-1,8V vs Ag/AgCl
N3, t=500s	Q3, t=500s	O3, t=500s
N2, t=1500s	Q2, t=1500s	O2, t=1500s
N1, t=3500s	Q1, t=3500s	O1, t=3500s

4.3.2.2. Απόθεση παλμικού ρεύματος PC

Η απόθεση του κασσιτέρου έγινε με τη χρήση παλμικού ρεύματος και δοκιμάστηκαν τα δυναμικά $-1.6V$ και $-1.8V$ vs Ag/AgCl. Η συχνότητα των παλμών διατηρείται σταθερή και ίση με $f=100Hz$, ενώ οι παράγοντες που αλλάζουν οι χρόνοι T_{on} - T_{off} στην περίοδο κάθε παλμού καθώς και οι συνολικοί χρόνοι ηλεκτροαπόθεσης. Ακόμη, η ηλεκτροαπόθεση έγινε σε μεμβράνες με διαμέτρους πόρων 100 και 200 nm. Τα δείγματα εμβαπτίστηκαν στο λουτρό για 20 λεπτά πριν την ηλεκτροαπόθεση. Συνοπτικά, τα πειράματα παλμικού ρεύματος για το χαλκό παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων απόθεσης Sn με PC σε μεμβράνες με πόρους 100 nm και 200 nm.

Κασσίτερος-PC-100nm-100Hz	
V_{on} =-1,6V vs Ag/AgCl	V_{on} =-1,8V vs Ag/AgCl
S1, dc=50%, toλ=3600s	R1, dc=50%, toλ=3000s
S2, dc=10%, toλ=3600s	R2, dc=10%, toλ=3000s
Z1, dc 50%, toλ=1800s	A1, dc 50%, toλ=2500s
Z2, dc=10%, toλ=1800s	A2, dc=10%, toλ=2500s
Κασσίτερος-PC-200nm-100Hz	
V_{on} =-1,6V vs Ag/AgCl	V_{on} =-1,8V vs Ag/AgCl
T1, dc=50%, toλ=2000s	U1, dc=50%, toλ=3400s
T2, dc=10%, toλ=2000s	U2, dc=10%, toλ=3400s
B1, dc 50%, toλ=1000s	C1, dc 50%, toλ=1700s
B2, dc=10%, toλ=1000s	C2, dc=10%, toλ=1700s

4.4. Μορφολογικός και Δομικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσυρμάτων

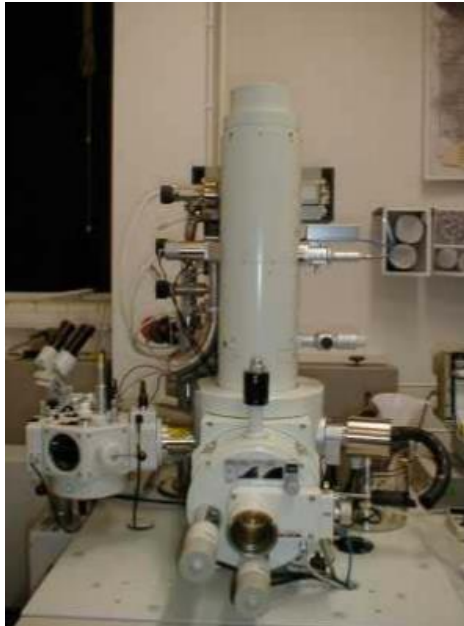
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η δομή, η μορφολογία, η σύσταση και οι ιδιότητες των παραγόμενων δοκιμίων νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου είναι:

- Η μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών των δοκιμίων αλλά και των κάθετων τομών τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση **ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με εκπομπή πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)**.
- Ο προσδιορισμός της δομής, του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών στα νανούσματα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με **περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)**.

4.4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με εκπομπή πεδίου (FESEM)

Το ηλεκτρονικό μικροκόπιο σάρωσης με εκπομπή πεδίου (FESEM) είναι ένα μικροσκόπιο το οποίο λειτουργεί με ηλεκτρόνια, που ελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και σαρώνουν τα δείγματα, με ένα σχέδιο zig-zag. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την απεικόνιση πολύ μικρών τοπογραφικών λεπτεμερειών της επιφάνειας αντικειμένων, αφού μπορούν να παρατηρηθούν δομές μεγέθους μέχρι και 1 nm. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από μια πηγή εκπομπής πεδίου και επιταχύνονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Μέσα σε στήλη υψηλού κενού τα πρωτογενή ηλεκτρόνια βομβαρδίζουν το δείγμα.

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια όμως, πριν έχουν εστιαστεί και εκτραπεί από ηλεκτρονικούς φακούς έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια στενή δέσμη σάρωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα από κάθε σημείο του δείγματος, το οποίο σαρώνεται, να εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, όπου η γωνία και η ταχύτητά τους σχετίζεται με την επιφανειακή δομή του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δεσμεύονται από ανιχνευτή, ο οποίος δημιουργεί ηλεκτρικό σήμα το οποίο ύστερα από ενίσχυση και μετατροπή σε εικόνα σάρωσης αναπαραγεται σε μια οθόνη ή σε ψηφιακή εικόνα. Επιπλέον, ένα αντικείμενο για να παρατηρηθεί με αυτή την τεχνική πρέπει πρώτα να καταστεί αγωγίμο αν δεν είναι ήδη. Αυτό γίνεται με την επικάλυψη των δειγμάτων από ένα λεπτό στρώμα χρυσού, της τάξης 1,5-3 nm. [66]



Σχήμα 26: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με πεδίο εκπομπής

4.4.2. Περίθλασιμετρία ακτίνων (X-Ray Diffraction)

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Röntgen το 1895 όταν διαπίστωσε πειραματικά ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου 10^{-10} m. Μια δέσμη ακτίνων X θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση από τα μεμονωμένα άτομα ενός κρυστάλλου ενώ τα σκεδασθέντα κύματα θα μπορούσαν να συμβάλλουν, όπως συμβάλλουν τα φωτεινά κύματα από ένα φράγμα περίθλασης.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα οπότε όταν προσπίπτουν στα άτομα επάγουν ηλεκτρική διπολική ροπή σε κάθε ένα από αυτά. Στη συνέχεια τα άτομα, τα οποία λειτουργούν ως δίπολα, σκεδιάζουν τις ακτίνες X προς όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, αυτές λόγω της σκέδασης διαδίδονται στον χώρο σαν ομόκεντροι κύκλοι. Όμοια είναι η συμπεριφορά των ακτίνων X και στις τρεις διαστάσεις, όταν δηλαδή έχουμε να κάνουμε με ένα κρύσταλλο, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 27, όπου όλα τα άτομα τα οποία βρίσκονται στο ίδιο κρυσταλλικό επίπεδο σκεδιάζουν προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Οι σκεδαζόμενες όμως ακτίνες συμβάλλουν σε ορισμένες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα σε αυτές τις κατευθύνσεις, λόγω ακριβώς της συμβολής, η έντασή τους να είναι πολύ μεγαλύτερη. Οι κατευθύνσεις στις οποίες συμβαίνει η συμβολή δίνονται από τη γνωστή εξίσωση που αναφέρεται και ως νόμος του Bragg και είναι η εξής:

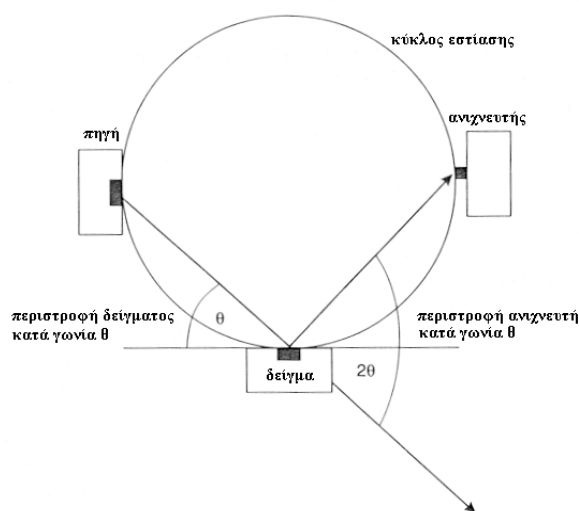
$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta \quad (\text{εξ. 4.1})$$

όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

$d_{(hkl)}$: η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων σε συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση (hkl)

θ : η γωνία περίθλασης και

n : ένας φυσικός αριθμός ($n=1, 2, 3, \dots$)



Σχήμα 27: Μέθοδος XRD

Η εξίσωση αυτή, εφαρμογή της οποίας γίνεται σε όλα τα περιθλασίμετρα και αποτελεί το σημαντικότερο εργαλείο για τη συσχέτιση των γωνιών περίθλασης των ακτίνων X με τη δομή ενός κρυστάλλου. Από τη συγκεκριμένη εξίσωση είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος. Η περίθλαση των ακτίνων X θεωρείται ως η πιο σημαντική τεχνική για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής στερεών. Μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη δομή των υλικών κατά την περίθλαση των ακτίνων X πάνω σε μονοκρυστάλλους ή σε σκόνη. Παρέχει τη δυνατότητα επακριβούς μέτρησης της αποστάσεως μεταξύ των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και τον προσδιορισμό της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Επίσης, χρησιμοποιείται και για αναλύσεις ρουτίνας με βάση τη σύγκριση των φασμάτων του αναλυτή με πρότυπα φάσματα ενώσεων από βάσεις δεδομένων. Τέλος, έχει βρει ευρεία εφαρμογή

και για στην ποσοτική ανάλυση μιγμάτων με χρήση του λόγου υψών των κορυφών και σύγκρισή τους με αντίστοιχους λόγους των ίδιων μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Επομένως, χρησιμοποιούμε την περίθλαση των ακτίνων X για να πάρουμε πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου υλικού ή για ανάλυση φάσεων ενός υλικού [53].

Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της συνεχούς (DC) και παλμικής (PC) ηλεκτροαπόθεσης χαλκού και κασσιτέρου, με χρήση εμπορικών μεμβρανών ανοδιωμένης αλούμινας. Η μορφολογία και η δομή των παραγόμενων νανοσυρμάτων μελετήθηκαν με τις μεθόδους FESEM και XRD.

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού, συνεχούς και παλμικής απόθεσης, σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 100 και 200 nm και ακολουθούν τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση του κασσιτέρου.

5.1. Αποτελέσματα συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού

5.1.1. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 100 nm

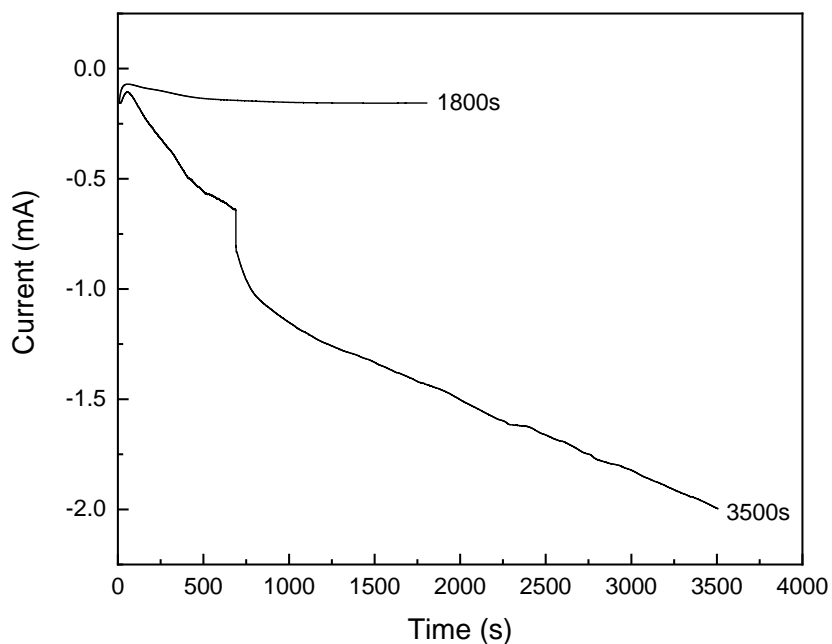
Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων χαλκού με DC ηλεκτροαπόθεση σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 100 nm. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων δοκιμάστηκαν τα δυναμικά $-0.1V$, $-0.3V$ και $-0.6V$ vs Ag/AgCl σε διαφορετικούς χρόνους ηλεκτροαπόθεσης, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας ήταν ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Στον Πίνακα 7 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης χαλκού σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 100nm.

Πίνακας 7: DC ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 100 nm

Χαλκός- DC- 100nm		
$V_{app} = -0.1V$ vs Ag/AgCl	$V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl	$V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl
Cu4, t=1800s	Cu2, t=220s	Cu5, t=1500s
Cu1, t=3500s	Cu2(2), t=1000s	Cu3, t=3500s

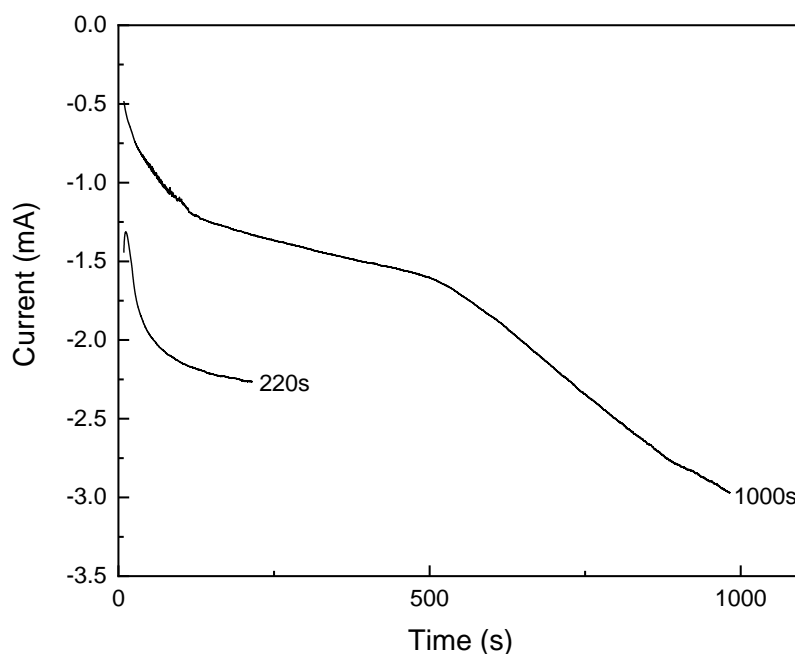
Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου, για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $-0.1V$ vs Ag/AgCl.



Σχήμα 28: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm και σε δυναμικό $V_{app} = -0.1V$ vs Ag/AgCl .

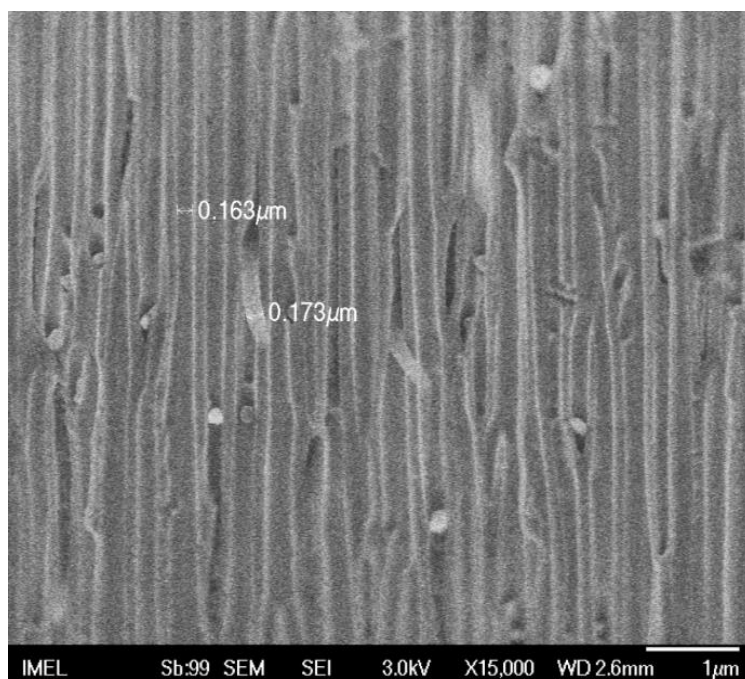
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 28, η καμπύλη των 1800 s αποτελείται από σχεδόν μηδενικές τιμές ρεύματος, γεγονός το οποίο, πιθανώς, συνδέεται με την κακή σύνδεση του ηλεκτροδίου εργασίας, δηλαδή της μεμβράνης. Όσον αφορά στην καμπύλη των 3500 s, τα ρεύματα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές, ξεκινώντας από -0.15mA, ωστόσο, περίπου στα 700 s παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος (κατ' απόλυτη τιμή), το οποίο φτάνει μέχρι τα -2mA, γεγονός που υποδεικνύει ότι ξεκίνησε η πυρηνοποίηση. Μετά από την αύξηση αυτή δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στις τιμές του ρεύματος που να υποδεικνύει την ανάπτυξη και τον σχηματισμό νανοσυρμάτων χαλκού. Από τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας FESEM δεν επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη νανοσυρμάτων παρά μόνο ο σχηματισμός μερικών κόκκων στο κάτω μέρος της μεμβράνης. Η απότομη αύξηση ρεύματος, συνδέεται ενδεχομένως με την παράλληλη έκλυση υδρογόνου που μπλοκάρει και την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων. Η αδυναμία σχηματισμού νανοσυρμάτων χαλκού μπορεί να αποδοθεί στις χαμηλές τιμές ρεύματος που οφείλονται στην εφαρμογή χαμηλής υπέρτασης του $-0.1V$ vs Ag/AgCl.

Έπειτα, αυξήθηκε τη τιμή του δυναμικού, στα **-0.3V** vs Ag/AgCl. Στο Σχήμα 29 παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και στο Σχήμα 30 οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού .



Σχήμα 29: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl .

Από το διάγραμμα I-t του Σχήματος 29 παρατηρούνται, και για τις δύο καμπύλες, υψηλότερες τιμές ρεύματος σε σχέση με την ηλεκτροαπόθεση σε δυναμικό $-0,1V$ vs Ag/AgCl. Πιο συγκεκριμένα, η καμπύλη των 1000 s ξεκινά από -0.5 mA και καταλήγει στα -3 mV, ενώ η καμπύλη των 220 s ξεκινά από τα -0.5 mV και καταλήγει στα -2.25 mV. Οι τιμές ρεύματος αυξάνονται σταδιακά και στη συνέχεια παραμένουν σχετικά σταθερές, υποδεικνύοντας το σχηματισμό των πρώτων πυρήνων και την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού εντός των πόρων της μεμβράνης. Στα 500 s οι τιμές του ρεύματος αυξάνονται απότομα, καθώς τα νανοσύρματα έχουν φτάσει κοντά στην επιφάνεια του πόρου. Η διαφορά στις τιμές των ρευμάτων ανάμεσα στις δύο καμπύλες, καθώς και σε αυτή των 220 s λαμβάνονται μεγαλύτερες τιμές σε λιγότερο χρόνο, οφείλονται πιθανώς στην κοντινότερη απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας με την άνοδο σε αυτό το δείγμα.

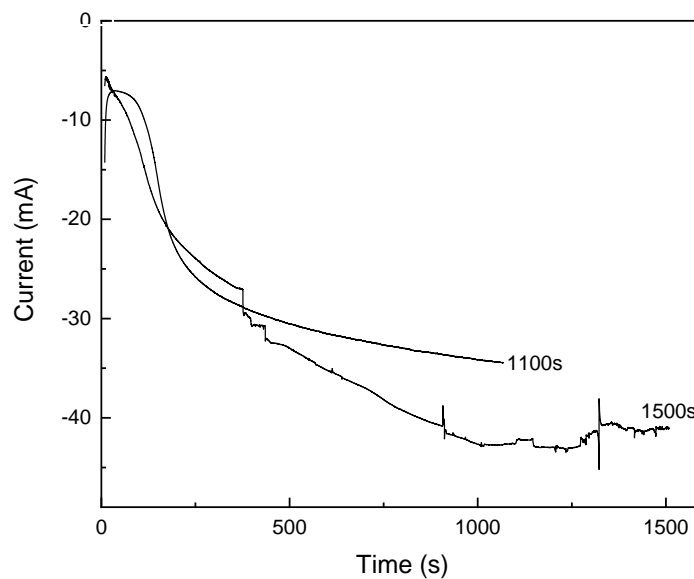


Σχήμα 30: Μικρογραφία FESEM, που παρουσιάζει το μέσο τμήμα της μεμβράνης, μετά από την ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm με δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl α. Μέσο.

Από τη μικρογραφία FESEM του Σχήματος 30, που παρουσιάζει την εγκάρσια τομή της μεμβράνης, παρατηρείται ο σχηματισμός κυρίως σφαιριδίων μέσα στο κανάλι του πόρου και ελάχιστα συμπαγή νανοσύρματα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο πάχος από αυτό των πόρων της μεμβράνης. Επομένως, η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων δεν είναι συνεχής μέσα στους πόρους.

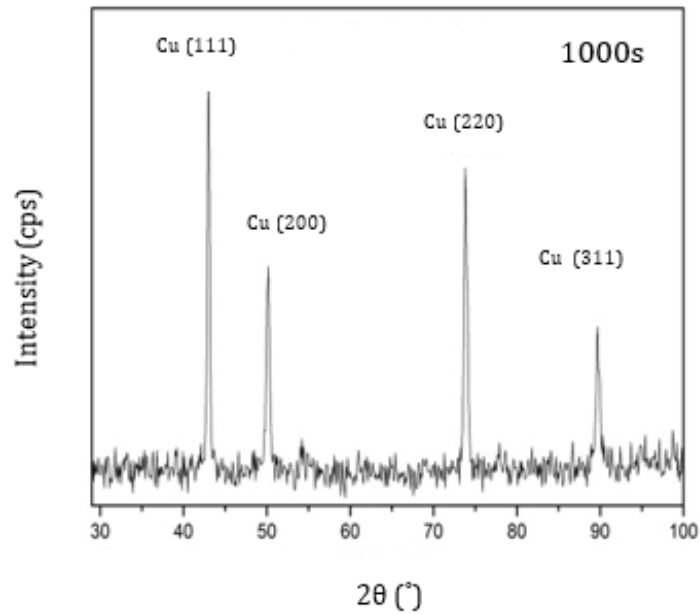
Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης των νανοσυρμάτων χαλκού δύο μηχανισμοί λειτουργούν ταυτόχρονα: η ανάπτυξη των υπαρχόντων πυρήνων και η πυρηνοποίηση που ακολουθείται από τον σχηματισμό νέων κόκκων. Η χαμηλή πυκνότητα ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση δείχνει ότι κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο δεύτερος.

Τέλος, εφαρμόστηκε η χρήση δυναμικού $-0.6 V$ vs Ag/AgCl. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου, τα αποτελέσματα XRD και οι μικρογραφίες από το FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού.



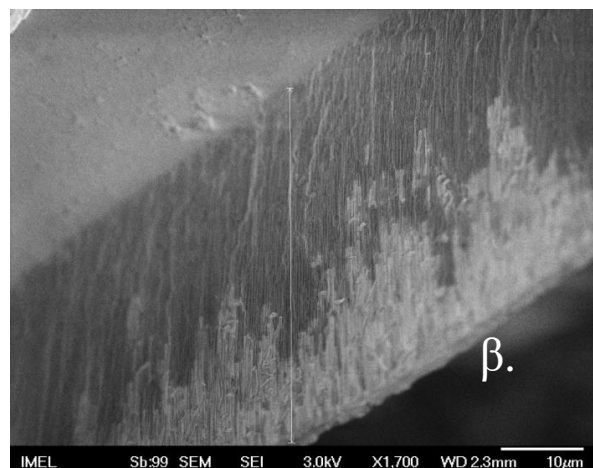
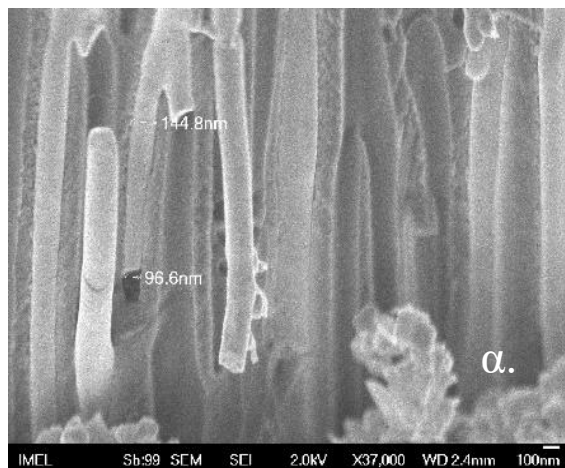
Σχήμα 31: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0,6V$ vs Ag/AgCl .

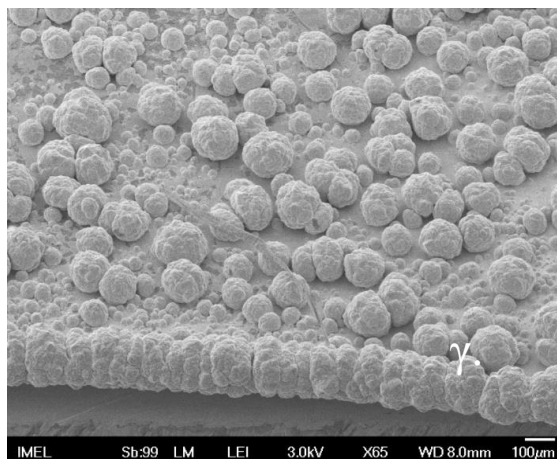
Από το διάγραμμα ρεύματος χρόνου του Σχήματος 31 παρατηρούνται πολύ μεγαλύτερες τιμές ρεύματος συγκριτικά με αυτές που καταγράφηκαν για τα δυναμικά -0.1 και -0.3 V vs Ag/AgCl. Η καμπύλη των 1100 s ξεκινά από τα -15 mA και φτάνει έως τα -35 mA και αντίστοιχα η καμπύλη των 1500 s ξεκινά από τα -10 mA και καταλήγει στα περίπου -40 mA. Επιπλέον, στην καμπύλη των 1100 s παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος της τάξης των 20 mA από τα 50 s και μέχρι τα 500 s και στη συνέχεια συνεχίζει να αυξάνεται, αλλά λιγότερο έντονα. Η καμπύλη των 1500 s παρουσιάζει, επίσης, μία απότομη αύξηση της τάξης των 35 mA από τα πρώτα δευτερόλεπτα μέχρι τα 1000 s και έπειτα οι τιμές του ρεύματος μένουν σταθερές, υποδεικνύοντας ότι έχει ξεκινήσει ο σχηματισμός των πυρήνων και παραγματοποιείται η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων χαλκού εντός των πόρων της μεμβράνης. Στην καμπύλη των 1500 s οι τιμές του ρεύματος είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτή των 1100 s, επομένως η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ταχύτερη σε αυτό το δείγμα. Οι διαφοροποιήσεις στις δύο καμπύλες επισημαίνουν τον ανομοιόμορφο ρυθμό ανάπτυξης των νανοσυρμάτων.



Σχήμα 32: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm και δυναμικό $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 32 ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές του χαλκού. Οι εντάσεις των κορυφών των δειγμάτων συγκρίθηκαν με αυτές του προτύπου πολυκρυσταλλικού χαλκού. Το διάγραμμα δείχνει ότι η κύρια ένταση κορυφής είναι στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν τρεις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) και (311).





Σχήμα 33: Μικρογραφίες FESEM μετά από ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl α. Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Σύνολο μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης

Η χρήση υψηλότερου δυναμικού, ίσου με $-0.6 V$ vs Ag/AgCl φαίνεται να ενισχύει την ανάπτυξη νανοσυρμάτων σε αντίθεση με τη χρήση χαμηλότερων τιμών υπέρτασης $-0,1$ και $-0,3V$ vs Ag/AgCl, όπως πρόκευσε από τις εικόνες FESEM. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις καμπύλες ρεύματος- χρόνου όπου οι τιμές ρεύματος διαφοροποιήθηκαν κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τις χαμηλότερες τιμές υπέρτασης που εφαρμόστηκαν.

Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 33α ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου. Ωστόσο, από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 33β) παρατηρείται ότι η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων δεν είναι ομοιόμορφη και ομοιογενής, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρωση των πόρων, ενώ έχει αναπτυχθεί ένα συμπαγές φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τα νανοςύρματα με τον ταχύτερο ρυθμό φτάνουν στο πάνω μέρος του πόρου και αναπτύσσουν ημισφαιρικό κάλυμμα (Σχήμα 33γ). Η ανομοιόμορφη αυτή ανάπτυξη αποδεικνύεται και από την ανομοιογένεια των σφαιρικών σχηματισμών στο υμένιο χαλκού που αναπτύχθηκε στην επιφάνεια. Ένας από τους βασικότερους παράγοντες για την ανομοιόμορφη ανάπτυξη των νανοσυρμάτων χαλκού είναι η παράλληλη έκλυση υδρογόνου. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης δημιουργούνται φυσαλίδες που παγιδεύονται εντός του πόρου και εμποδίζουν την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων μέχρι το πάνω μέρος του πόρου.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με τη χρήση συνεχούς ρεύματος DC, σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου $d=100\text{ nm}$ προέκυψαν για εφαρμοζόμενο δυναμικό -0.6 V vs Ag/AgCl και διάρκεια 1500 s . Ωστόσο, ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων δεν ήταν ομοιόμορφος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σχηματισμών στην επιφάνεια της μεμβράνης, χωρίς όμως να έχουν γεμίσει πλήρως οι πόροι καθ' όλο το μήκος τους. Τα νανოსύματα που αναπτύσσονται είναι πολυκρυσταλλικά με τυχαία προσανατολισμένους κρυσταλλίτες.

5.1.2. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200 nm

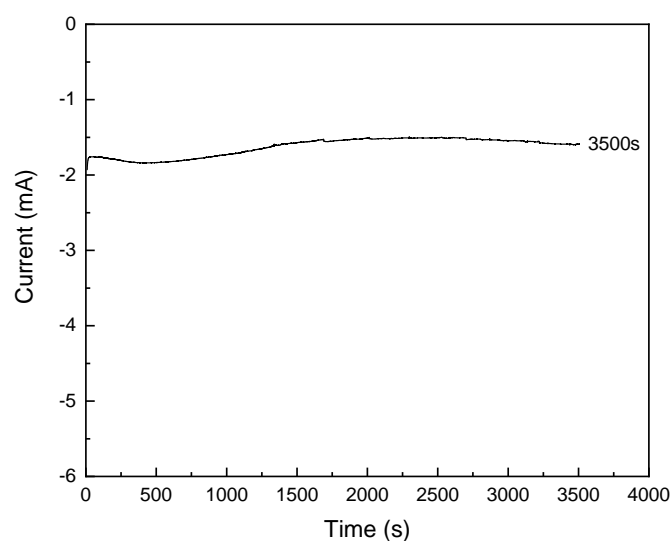
Σκοπός αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η παρασκευή νανοσυρμάτων χαλκού με DC ηλεκτροαπόθεση σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 200 nm. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων δοκιμάστηκαν τα δυναμικά -0.1V , -0.3V και -0.6V vs Ag/AgCl σε διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας ήταν ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Στον Πίνακα 8 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 200nm.

Πίνακας 8: DC ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200 nm

Χαλκός- DC- 200nm		
$V_{\text{app}} = -0.1\text{V vs Ag/AgCl}$	$V_{\text{app}} = -0.3\text{V vs Ag/AgCl}$	$V_{\text{app}} = -0.6\text{V vs Ag/AgCl}$
D6, t=1000s	D4, t=1000s	D5, t=1000s
D1, t=3500s	D2, t=3500s	D3, t=3500s

Παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{\text{app}} = -0.1\text{V vs Ag/AgCl}$.



Σχήμα 34: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.1V$ vs Ag/AgCl .

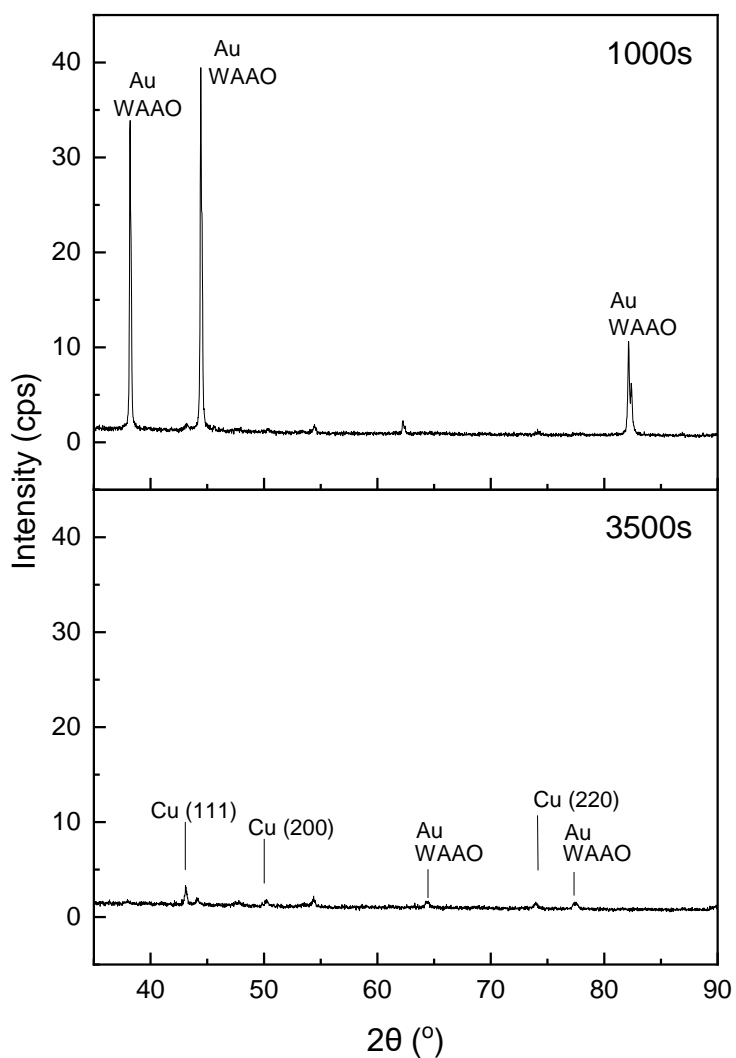
Από το διάγραμμα I-t του Σχήματος 34 εμφανίζονται χαμηλές τιμές ρεύματος περίπου -2 mA, οι οποίες καθ' όλη της διάρκειας της ηλεκτροαπόθεσης μένουν σχεδόν αμετάβλητες. Αυτό υποδηλώνει έναν σταθερό ρυθμό ηλεκτροαπόθεσης χαλκού.

Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 35 είναι εμφανές ότι για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 1000s ο χαλκός που εναποτέθηκε είτε ήταν σε πολύ μικρή ποσότητα είτε δεν είχε ξεκινήσει η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, με αποτέλεσμα να μην ανιχνευθεί καμία κορυφή του χαλκού. Όμως, για απόθεση διάρκειας 3500 s ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν δύο κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200) και (220).

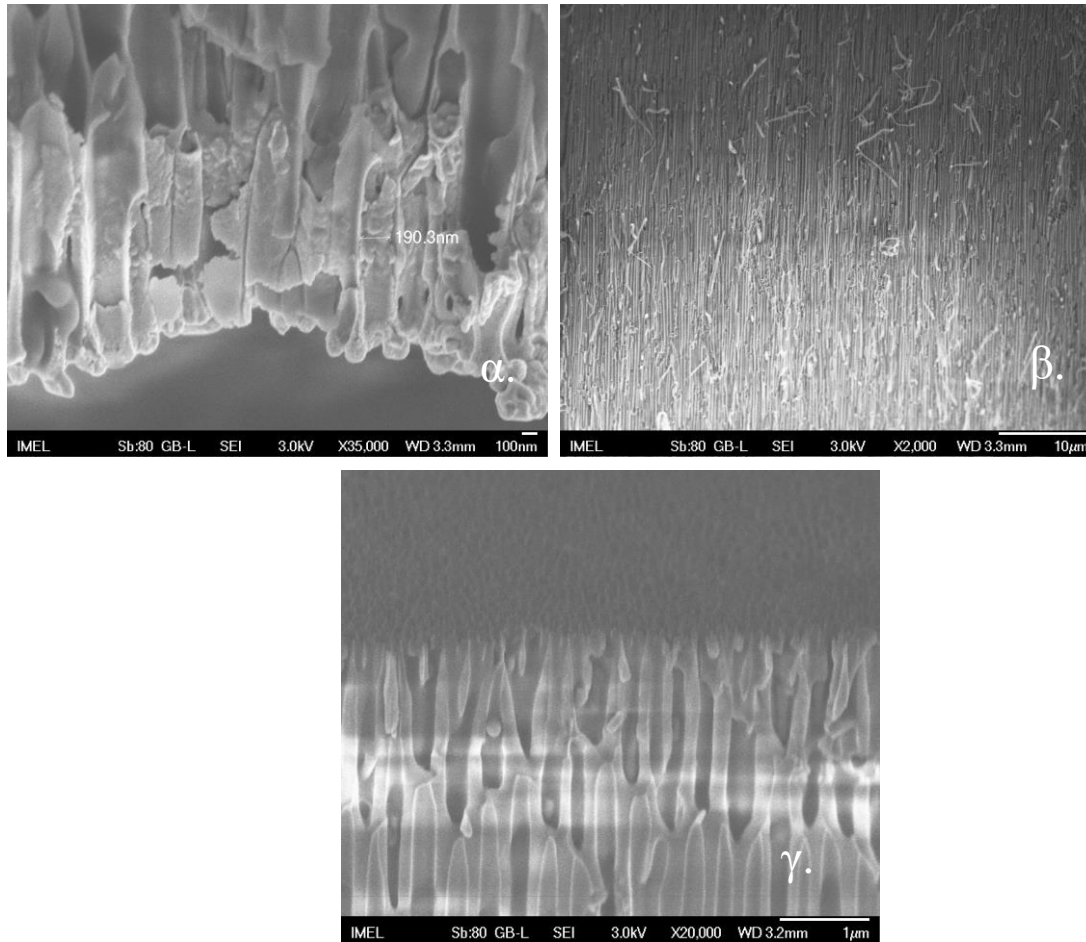
Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,1V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 9: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,1V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (3500s)
111	43.298	100%
200	50.434	37.6%
220	74.133	38.4%



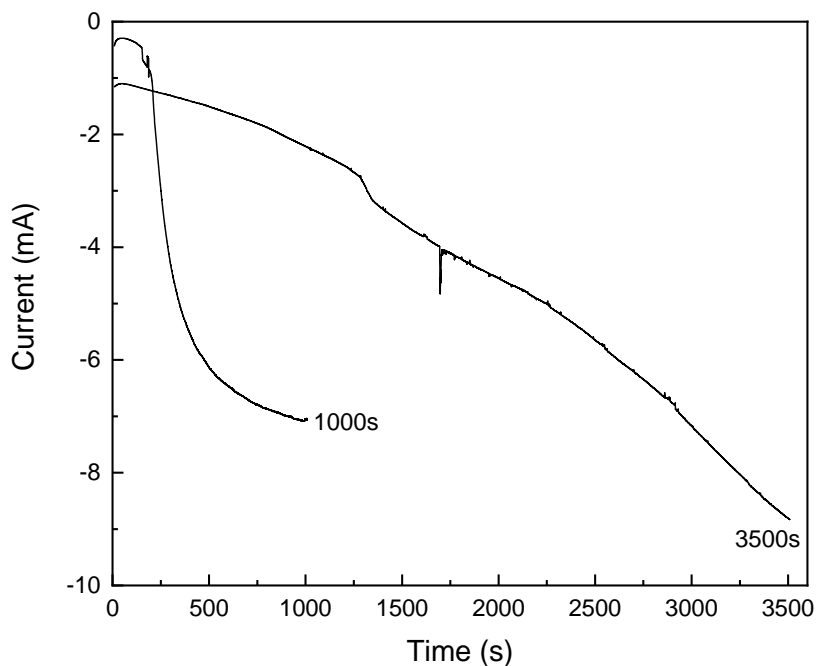
Σχήμα 35: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.1V$ vs Ag/AgCl.



Σχήμα 36: Μικρογραφίες FESEM μετά από ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.1V$ vs Ag/AgCl α. Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Εγκάρσια τομή, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 36α, ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου. Από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 36β) παρατηρείται η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων εντός των πόρων μέχρι το πάνω μέρος των πόρων (Σχήμα 36γ). Τα νανοσύρματα φαίνεται να έχουν πληρώσει τους πόρους της μεμβράνης και η ανάπτυξή τους είναι πολύ πιο ομοιόμορφη, σε σύγκριση με τα νανοσύρματα που αναπτύσσονται σε μεμβράνες μικρότερης διαμέτρου ($d_{AAO} = 100nm$). Ακόμη, τα νανοσύρματα που αναπτύχθηκαν έχουν παρόμοιο πάχος με αυτό των πόρων της μεμβράνης, σε αντίθεση με αυτά της μεμβράνης με διάμετρο πόρων 100 nm, των οποίων η διάμετρος σε κάποιες περιπτώσεις έφτανε και τα 300nm(Σχήμα 36α).

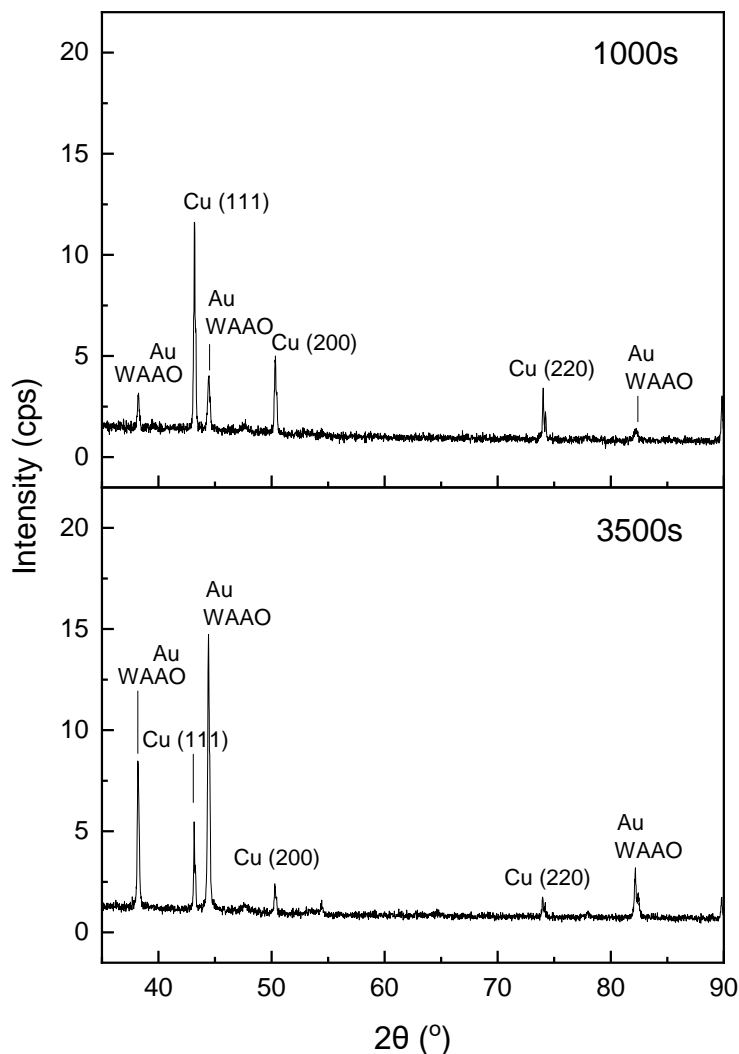
Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε το δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl. Έπειτα, παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση αυτού του δυναμικού.



Σχήμα 37: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0,3V$ vs Ag/AgCl .

Από το διάγραμμα I-t του Σχήματος 37 φαίνεται και για τις δύο καμπύλες, υψηλότερες τιμές ρεύματος σε σχέση με την ηλεκτροαπόθεση σε δυναμικό $-0.1V$ vs Ag/AgCl. Για την καμπύλη των 1000s οι τιμές ρεύματος ξεκινούν σχεδόν από 0 mA και αυξάνονται απότομα μετά τα 600 s φτάνοντας μέχρι -7 mA, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό των πρώτων πυρήνων και την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού εντός των πόρων της μεμβράνης. Για την καμπύλη των 3500 s οι τιμές του ρεύματος αυξάνονται σταδιακά ξεκινώντας από -1 mA και καταλήγοντας στα -9 mA, υποδηλώνοντας έναν πιο αργό τρόπο ανάπτυξης των νανοσυρμάτων. Η διαφορά στις τιμές των ρευμάτων ανάμεσα στις δύο καμπύλες, καθώς σε αυτή των 1000 s είναι ότι λαμβάνονται μεγαλύτερες τιμές σε λιγότερο χρόνο, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην κοντινότερη απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας με την άνοδο σε αυτό το δείγμα.,

καθώς η βάση που κρατά το ηλεκτρόδιο εργασίας τοποθετείται στη θέση της χειροκίνητα



Σχήμα 38: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl .

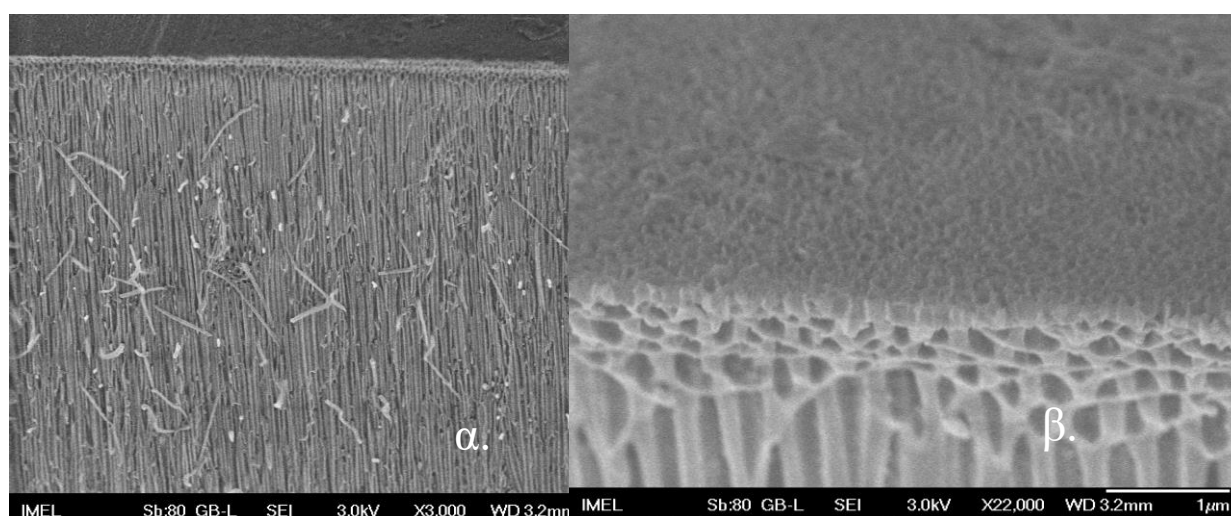
Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 38 για απόθεση με διάρκεια 1000s και 3500s ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν δύο κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200) και (220), όπως και στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης με δυναμικό -0.1V.

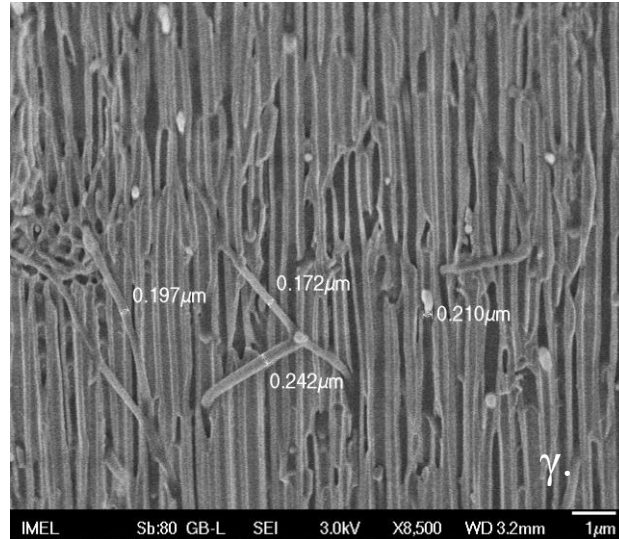
Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 10: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση του δυναμικού $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (1000s)	Σχετική ένταση (3500s)
111	43.298	100%	100%
200	50.434	43.2%	37.5%
220	74.133	31.7%	24.8%
311	89.934	22.4%	5.4%

Παρατηρείται ότι για την ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 1000 s οι σχετικές εντάσεις των δευτερεύουσων κορυφών είναι μεγαλύτερες από αυτές του δείγματος των 3500 s. Αυτή η διαφορά ίσως οφείλεται σε επιταξιακά φαινόμενα λόγω του υμενίου χρυσού, που έχει εποτεθεί κατά την προετοιμασία των μεμβρανών πριν την ηλεκτροαπόθεση, τα οποία είναι εμφανή κυρίως στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των νανοσυρμάτων, δηλαδή στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης των νανοσυρματων χαλκού (1-20 μ m). Επιπλέον, μια άλλη εξήγηση είναι ότι στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης ίσως ευνοείται ο τυχαίος προσανατολισμος και στα μετέπειτα στάδια επικρατεί ο θερμοδυναμικά ευνοϊκότερος προσανατολισμός.

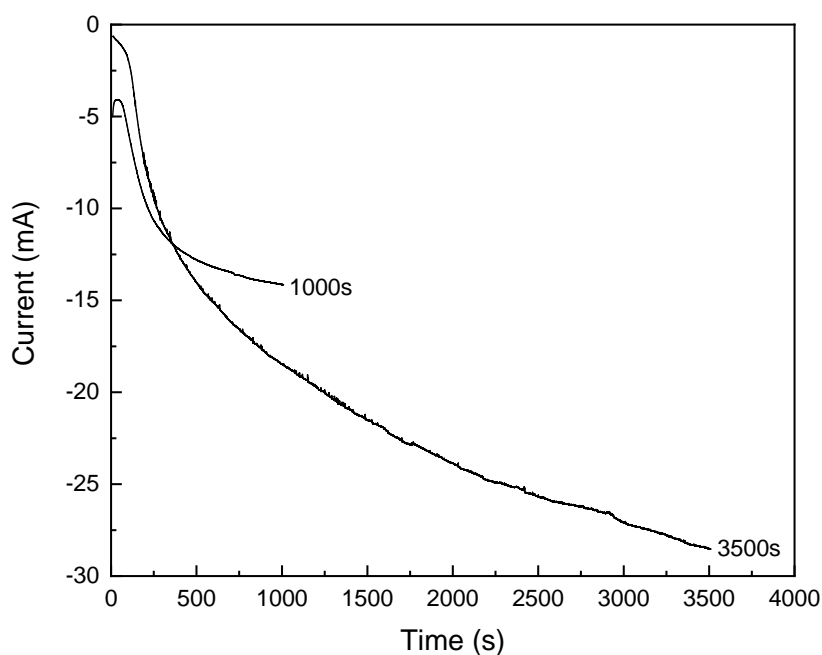




Σχήμα 39: Μικρογραφίες FESEM μετά από απόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους 200 nm με δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl α. Πάνω μέρος μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, β. Πάνω μέρος μεμβράνης, γ. Εγκάρσια τομή.

Από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 39α,γ) παρατηρείται η ανάπτυξη νανοσυρμάτων σε όλο το μήκος της μεμβράνης. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων φαίνεται ομοιόμορφη (Σχήμα 39β) και τα νανοςύρματα φτάνουν οριακά μέχρι το πάνω μέρος των πόρων της μεμβράνης (Σχήμα 39γ). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων γίνεται πιο γρήγορα σε σύγκριση με την εφαρμογή χαμηλότερης τιμής δυναμικού $-0.1V$ vs Ag/AgCl, αλλά τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δεν δείχνουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις όσον αφορά την μορφολογία των παραγόμενων νανοσυρμάτων.

Τέλος, για εφαρμογή υψηλότερου δυναμικού, ίσου με $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση αυτού του δυναμικού.

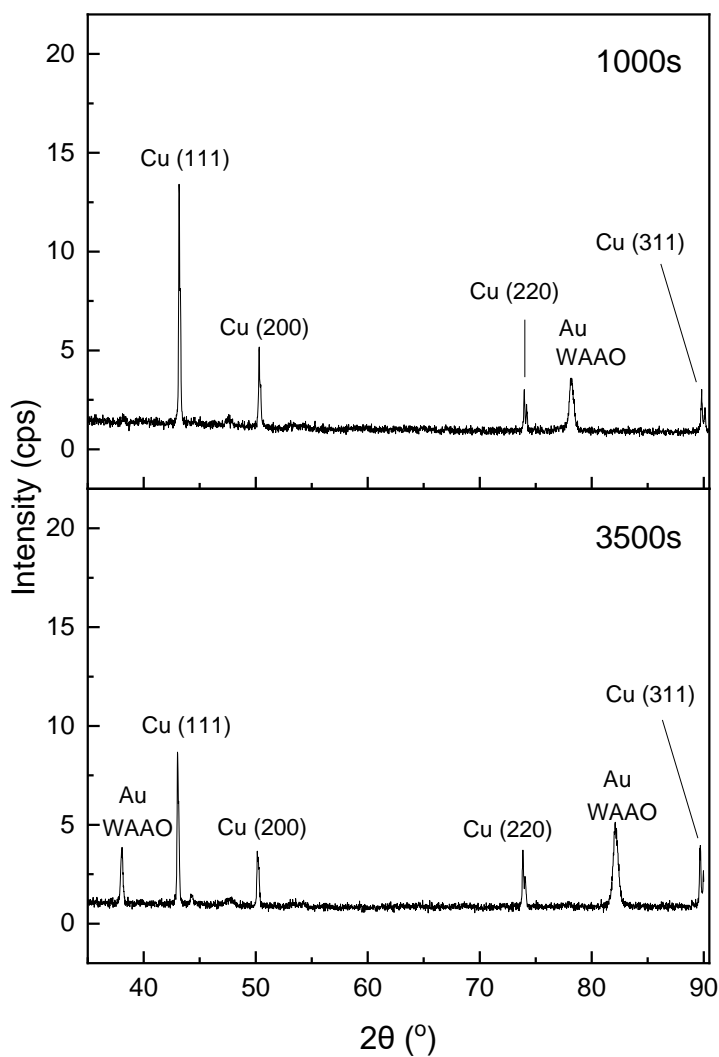


Σχήμα 40: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl.

Από το διάγραμμα ρεύματος χρόνου του Σχήματος 40 παρατηρούνται πολύ μεγαλύτερες τιμές ρεύματος συγκριτικά με αυτές που καταγράφηκαν για τα δυναμικά -0.1 και -0.3 V. Ειδικότερα, για την καμπύλη των 1000 s οι τιμές του ρεύματος ξεκινούν από τα -5 mA και καταλήγουν στα -14 mA και αντίστοιχα για την καμπύλη των 3500 s οι τιμές του ρεύματος ξεκινούν από τα 0 mA και καταλήγουν στα -28 mA. Επιπλέον, παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος στα 500 s, υποδεικνύοντας ότι έχει ξεκινήσει ο σχηματισμός των πυρήνων και παραγματοποιείται η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων χαλκού εντός των πόρων της μεμβράνης. Στην καμπύλη των 3500 s οι τιμές του ρεύματος είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτή των 1000 s, καθώς η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ταχύτερη σε αυτό το δείγμα. Οι διαφοροποιήσεις στις δύο καμπύλες επισημαίνουν τον ανομοιόμορφο ρυθμό ανάπτυξης των νανοσυρμάτων, που οφείλεται κυρίως στην έκλυση υδρογόνου.

Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 41 για απόθεση με διάρκεια 1000s ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν δύο κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200) και (220). Επιπλέον, για απόθεση 3500s πέρα

από τις τρεις προαναφερθείσες κορυφές εντοπίζεται και η κορυφή στο επίπεδο (311). Τα ευρήματα είναι συνεπή με τα αυτά των ηλεκτροαποθέσεων με χρήση των δυναμικών -0.1 και -0.3V.



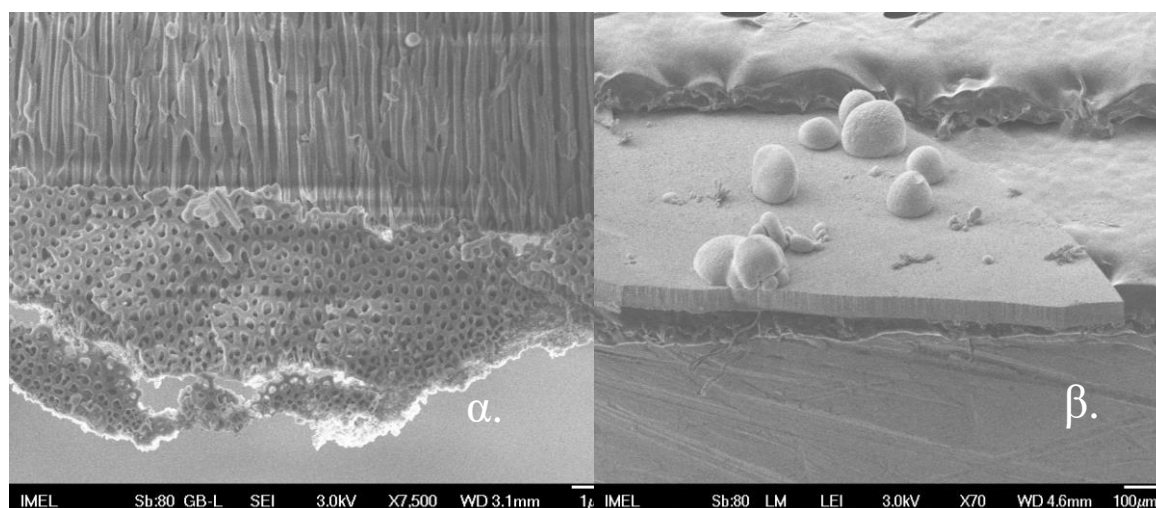
Σχήμα 41: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm και με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl.

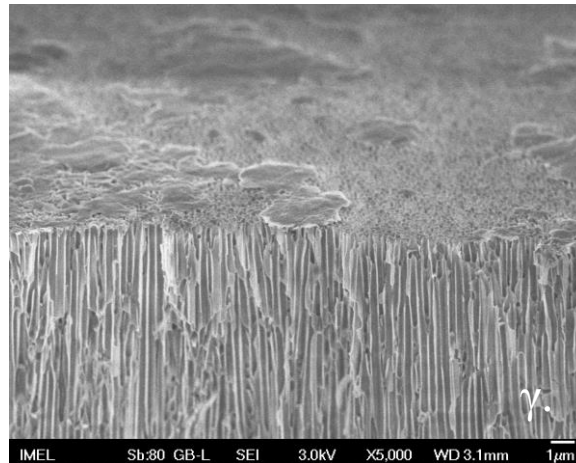
Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 11: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (1000s)	Σχετική ένταση (3500s)
111	43.298	100%	100%
200	50.434	39%	23.1%
220	74.133	23%	24.7%
311	89.934	24.2%	23.1%

Παρατηρείται ότι για την ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 1000 s οι σχετικές εντάσεις των δευτερεύουσων κορυφών (200) και (311) είναι μεγαλύτερες από αυτές του δείγματος των 3500 s. Αυτή η διαφορά, όπως αναφέρθηκε είναι πιθανό να σχετίζεται με επιταξιακά φαινόμενα λόγω του υμενίου χρυσού, ή με την εξήγηση ότι στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης ίσως ευνοείται ο τυχαίος προσανατολισμός και στα μετέπειτα στάδια επικρατεί ο θερμοδυναμικά ευνοϊκότερος προσανατολισμός.





Σχήμα 42: Μικρογραφίες FESEM μετά από απόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl α. Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Σύνολο μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

Η χρήση υψηλότερου δυναμικού, $-0.6 V$ vs Ag/AgCl φαίνεται να μην ενισχύει την ομοιομορφή ανάπτυξη των νανοσυρμάτων. Από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 42β,γ) παρατηρείται ότι η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων δεν είναι ομοιομορφή, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρωση των πόρων, ενώ έχει αναπτυχθεί ένα συμπαγές φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης. Τα νανοσύρματα με τον ταχύτερο ρυθμό φτάνουν στο πάνω μέρος του πόρου και αναπτύσσουν ημισφαιρικό κάλυμμα (Σχήμα 42β,γ). Η ανομοιομορφή αυτή ανάπτυξη αποδεικνύεται και από την ανομοιογένεια των σφαιρικών σχηματισμών στο υμένιο χαλκού που αναπτύχθηκε στην επιφάνεια. Ένας από τους βασικότερους παράγοντες για την ανομοιομορφή ανάπτυξη των νανοσυρμάτων χαλκού, όπως αναφέρθηκε, είναι η παράλληλη έκλυση υδρογόνου, η οποία ευνοείται με την εφαρμογή υψηλότερων τιμών υπέρτασης.

Η ηλεκτροπόθεση νανοσυρμάτων χαλκού με χρήση συνεχούς ρεύματος σε μεμβράνες με διάμετρο πόρου $d=200 nm$, ευνοείται από την εφαρμογή χαμηλών τιμών δυναμικού $-0.1 V$ και $-0,3V$ vs Ag/AgCl. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ομοιομορφή και ομοιογενής ενώ ενισχύεται η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (220).

5.2. Αποτελέσματα παλμικής ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού

Παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές τιμές καθοδικών δυναμικών για τη ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων χαλκού με τη χρήση συνεχούς ρεύματος, η παράλληλη έκλυση υδρογόνου ήταν παρούσα σε όλα τα εφαρμοζόμενα δυναμικά παρεμποδίζοντας την ομοιόμορφη ανάπτυξη των νανοσυρμάτων. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης δημιουργούνται φυσαλίδες που παγιδεύονται εντός του πόρου και εμποδίζουν την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων μέχρι το πάνω μέρος του πόρου. Επίσης, η κένωση των πόρων από ηλεκτρολύτη οδηγεί στη δημιουργία κενών και ασυνεχειών στην ανάπτυξη των νανοσυρμάτων λόγω της εξάντλησης των προς αναγωγή ιόντων του μετάλλου.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος αποτελεί λύση στα παραπάνω προβλήματα. Η καθυστέρηση μεταξύ των εφαρμοζόμενων παλμών, οδηγεί στην αναπλήρωση των πόρων με ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση με ιόντα μετάλλου. Ακόμη, οι φυσαλίδες υδρογόνου που δημιουργούνται εντός των πόρων μπορούν να απελευθερωθούν αποτελεσματικά κατά τη διάρκεια του παλμού χαλάρωσης, οδηγώντας έτσι στην ομοιόμορφη ανάπτυξη και σχηματισμό νανοσυρμάτων.

5.2.1. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 100 nm

Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων χαλκού με χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC ηλεκτροαπόθεση) σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 100 nm.

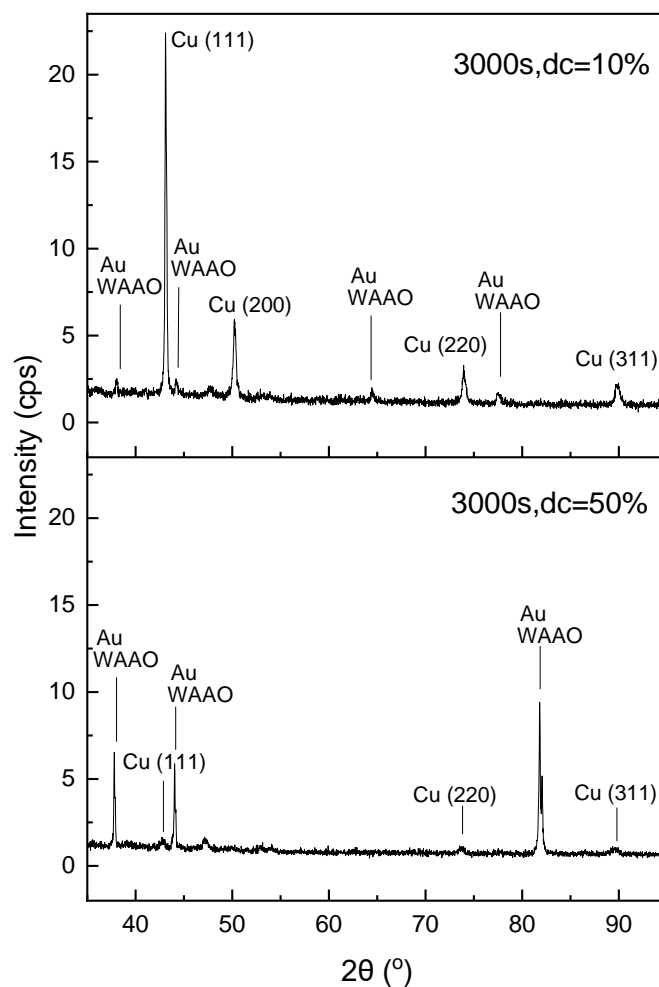
Ειδικότερα, επιλέχθηκαν τα δυναμικά ηλεκτροαπόθεσης $V_{on} -0.3V$ και $-0.6V$ vs $Ag/AgCl$ όπως προέκυψαν από την ηλεκτροαπόθεση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και το δυναμικό χαλάρωσης $V_{off} = -0,005 V$ vs $Ag/AgCl$. ενώ εφαρμόστηκαν δοκιμάστηκαν διαφορετικοί κύκλοι φόρτισης-εκφόρτισης παλμών (d.c.) .

Στον Πίνακα 12 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης χαλκού σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 100nm.

Πίνακας 12: PC ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους διαμέτρου 100nm

Χαλκός-PC-100nm-100Hz	
$V_{on} = -0.3V$ vs Ag/AgCl	$V_{on} = -0.6V$ vs Ag/AgCl
V1, dc=50%, toλ=3000s	W1, dc=50%, toλ=2200s
V2, dc=10%, toλ=3000s	W2, dc=10%, toλ=2200s
H1, dc 50%, toλ=1500s	E1, dc 50%, toλ=1100s
H2, dc=10%, toλ=1500s	E2, dc=10%, toλ=1100s

Στο Σχήμα 45 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl και για d.c.=10% και 50%.



Σχήμα 43: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Από τα αποτελέσματα της περιθλάσης ακτίνων X του Σχήματος 43 για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 3000s και d.c.=10% ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν τρεις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) και (311). Ενώ, για d.c. =50% και ίδια συνολική διάρκεια ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν δύο κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200) και (311).

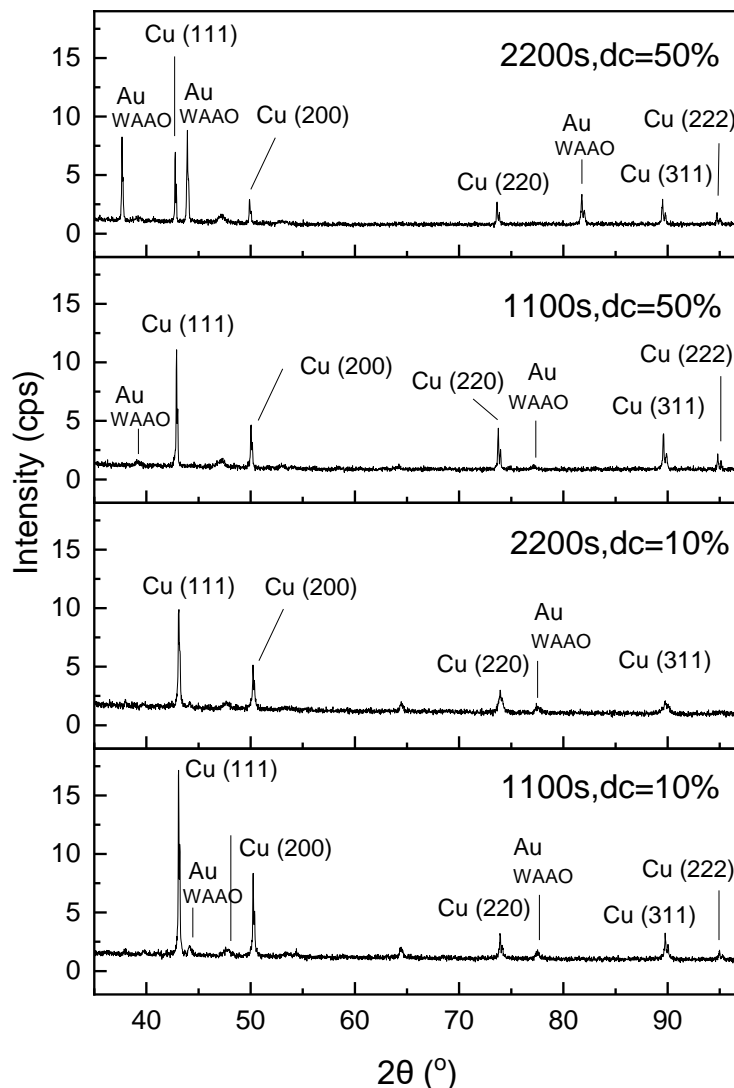
Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,3V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 13: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,3V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (3000s, dc=10%)	Σχετική ένταση (3000s, dc=50%)
111	43.298	100%	100%
200	50.434	8.5%	35.1%
220	74.133	22.8%	69%
311	89.934	4.9%	64.4%

Παρατηρείται ότι το δείγμα των 3000s με dc=50% παρουσιάζει δευτερεύουσες κορυφές με μεγαλύτερες εντάσεις από αυτές του δείγματος με dc=10%. Πάλι οι διαφοροποιήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν σε επιταξιακά φαινόμενα, που είναι εμφανή στα αρχικά στάδια ανάπτυξης του χαλκού(1-20 μ m).

Στο Σχήμα 44 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και για d.c.= 10% και 50%.



Σχήμα 44: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 44 θα συγκριθούν για τον ίδιο κύκλοφόρτισης-εκφόρτισης παλμών, αλλά για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 1100s και κύκλο φόρτισης 10% ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν οι τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220), (311) και (222), ενώ για συνολική διάρκεια 2200s ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν οι

κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) και (311). Για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 1100s και d.c.=50% ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν οι τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) , (311) και (222), ενώ για συνολική διάρκεια 2200s ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) , (311) και (222). Επομένως, η κορυφή (222) απουσιάζει μόνο στην απόθεση διάρκειας 2200s με dc=10%.

Στους Πίνακες 14 και 15 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και dc=10% και dc=50%, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 14: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgC και dc=10%.

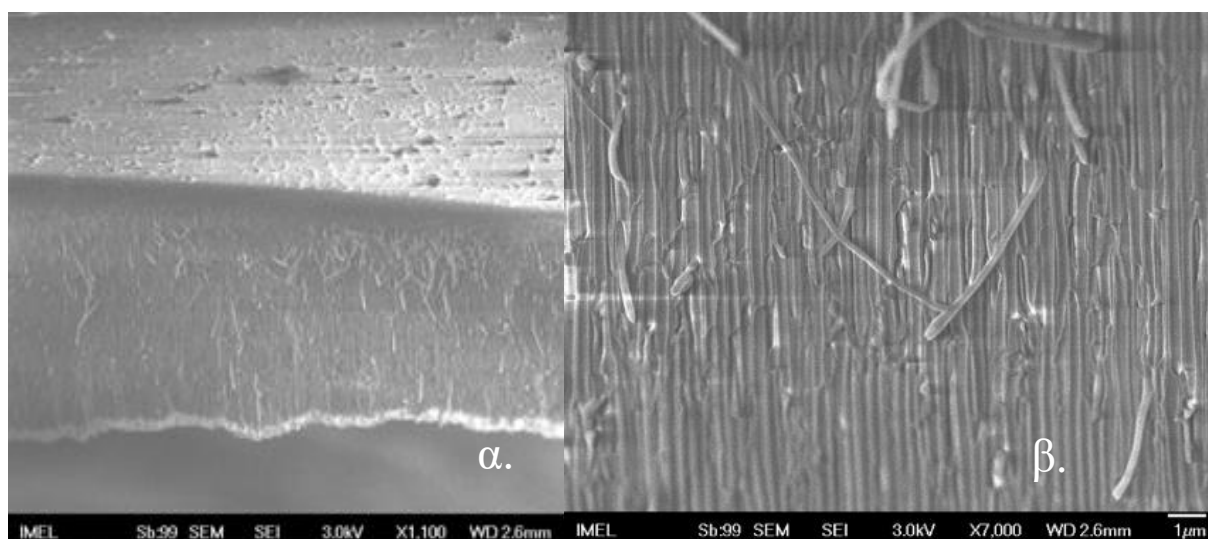
Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση dc=10%, 1100s	Σχετική ένταση dc=10%, 2200s
111	43.298	100%	100%
200	50.434	44.3%	37.1%
220	74.133	19.9%	21.6%
311	89.934	7.5%	11.1
222	95.143	7.9%	-

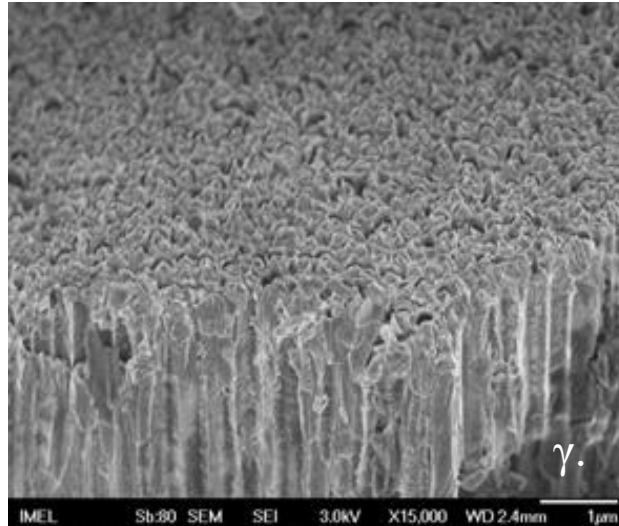
Παρατηρείται από τον Πίνακα 14 ότι οι σχετικές εντάσεις των δευτερευουσών κορυφών δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις, ωστόσο για το δείγμα των 2200s δεν εντοπίζεται η κορυφή (222), σε αντίθεση με το δείγμα των 1100 s για τον ίδιο d.c.

Πίνακας 15: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgC και dc=50%.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση dc=50%, 1100s	Σχετική ένταση dc=50%, 2200s
111	43.298	100%	100%
200	50.434	34.8%	42.8%
220	74.133	20.9%	33.5%
311	89.934	15.1%	55.2%
222	95.143	6.7%	25.3%

Παρατηρείται ότι οι σχετικές εντάσεις των δευτερευουσών κορυφών του δείγματος των 2200s είναι αρκετά μεγαλύτερες, ειδικά των κορυφών (311) και (222), από αυτές του δείγματος των 1100 s για τον ίδιο d.c..





Σχήμα 45: Μικρογραφία FESEM μετά από παλμική ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm με δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl με d.c.=10%. α. Σύνολο μεμβράνης-Εγκάρσια τομή β. Εγκάρσια τομή γ. Πάνω μέρος μεμβράνης

Οι μικρογραφίες FESEM για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 2200 s και dc=10% έδειξαν ότι η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 45α) και γεμίζει κατά μήκος όλο τον πόρο (Σχήμα 45γ), αποφεύγοντας τον σχηματισμό φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης. Από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 45β) παρατηρείται ότι η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ομοιόμορφη και ομοιογενής.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με παλμικό ρεύμα σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου $d=100$ nm προέκυψαν για δυναμικό -0.6 V vs Ag/AgCl και dc=10% διάρκειας 2200s. Ο ρυθμός ανάπτυξης των τυχαία προσανατολισμένων νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και δημιουργήθηκαν συμπαγή νανოსύρματα σε όλο το μήκος της μεμβράνης, χωρίς τη δημιουργία φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης.

5.2.2. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε AAO με πόρους 200 nm

Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων χαλκού με χρήση παλμικού ρευματος (PC ηλεκτροαπόθεση) σταθερής φοράς σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 200 nm. Ειδικότερα, επιλέχθηκαν τα δυναμικά απόθεσης V_{on} -0.3V και -0.6V vs Ag/AgCl., όπως

προέκυψαν από την ηλεκτροαπόθεση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και το δυναμικό χαλάρωσης $V_{\text{off}} = -0,005 \text{ V vs Ag/AgCl}$, ενώ για κάθε δυναμικό δοκιμάστηκαν διαφορετικούς d.c..

Στον Πίνακα 16 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης χαλκού σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 200nm.

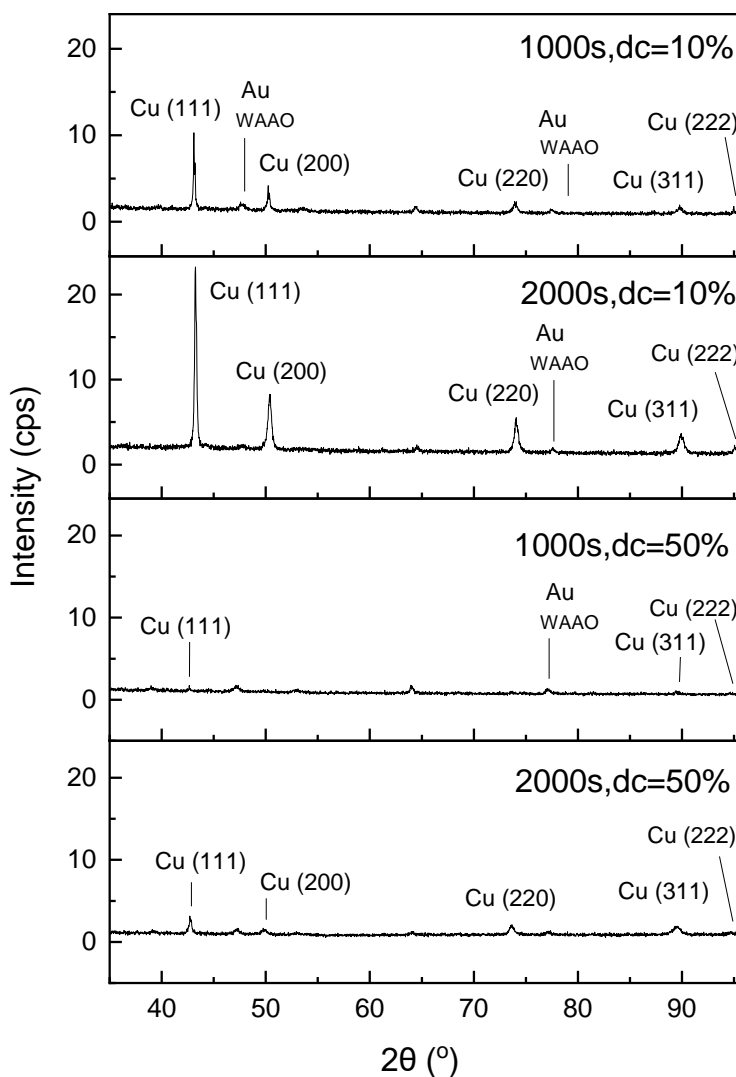
Πίνακας 16: PC ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200nm

Χαλκός-PC-200nm-100Hz	
$V_{\text{on}} = -0.3\text{V vs Ag/AgCl}$	$V_{\text{on}} = -0.6\text{V vs Ag/AgCl}$
X1, dc=50%, toλ=2000s	Y1, dc=50%, toλ=2000s
X2, dc=10%, toλ=2000s	Y2, dc=10%, toλ=2000s
F1, dc 50%, toλ=1000s	G1, dc 50%, toλ=1000s
F2, dc=10%, toλ=1000s	G2, dc=10%, toλ=1000s

Αρχικά, στο Σχήμα 48 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{\text{app}} = -0,3\text{V vs Ag/AgCl}$ και για d.c.=10% και 50% και ακολουθούν στο Σχήμα 46 οι μικρογραφίες FESEM.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 46 θα συγκριθούν για τον ίδιο κύκλο d.c., αλλά για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 1000s με κύκλο φόρτισης παλμών 10% ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220), (311) και (222), ενώ για συνολική διάρκεια 2000s ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220), (311) και (222). Για ηλεκτροαπόθεση διάρκειας 1000s με dc= 50% ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (311) και ακολουθούν δύο κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (111) και (222), ενώ για συνολική διάρκεια 2000s με d.c.=50% ταυτοποιούνται πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν

τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220), (311) και (222). Η κορυφή (222) απουσιάζει μόνο στην ηλεκτροαπόθεση διάρκειας 2200s με dc=10%.



Σχήμα 46: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Στους Πίνακες 17 και 18 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl και dc=10% και dc=50%, θεωρώντας τις κορυφές (111) και (311) ως κορυφές κύριας έντασης και ίσες με το 100%, για τα αντίστοιχα δείγματα.

Πίνακας 17: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,3V$ vs Ag/AgC και $dc=10\%$.

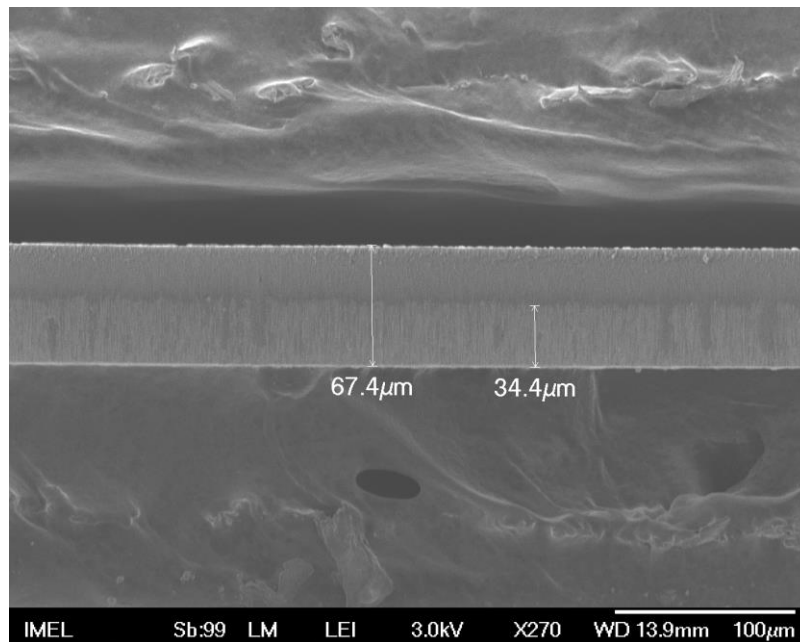
Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση $dc=10\%$, 1000s	Σχετική ένταση $dc=10\%$, 2000s
111	43.298	100%	100%
200	50.434	35.2%	31.3%
220	74.133	16.5%	19.5%
311	89.934	7.3%	9.6%
222	95.143	5%	3.3%

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν έντονες αποκλίσεις στις σχετικές εντάσεις των δευτερεύουσων κορυφών των δειγμάτων.

Πίνακας 18: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,3V$ vs Ag/AgC και $dc=50\%$.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση $dc=50\%$, 1000s	Σχετική ένταση $dc=50\%$, 2000s
111	43.298	89.8%	100%
200	50.434	38.8%	33.6%
220	74.133	12.6%	56.1%
311	89.934	100%	51.9%
222	95.143	90.1%	17%

Από τον Πίνακα 18 φαίνεται ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις σχετικές εντάσεις των κορυφών. Ειδικότερα, στο δείγμα των 1000 s ως κύρια κορυφή ίση με το 100% εμφανίζεται η κορυφή (311) ενώ στο δείγμα των 2000s η κορυφή (111).

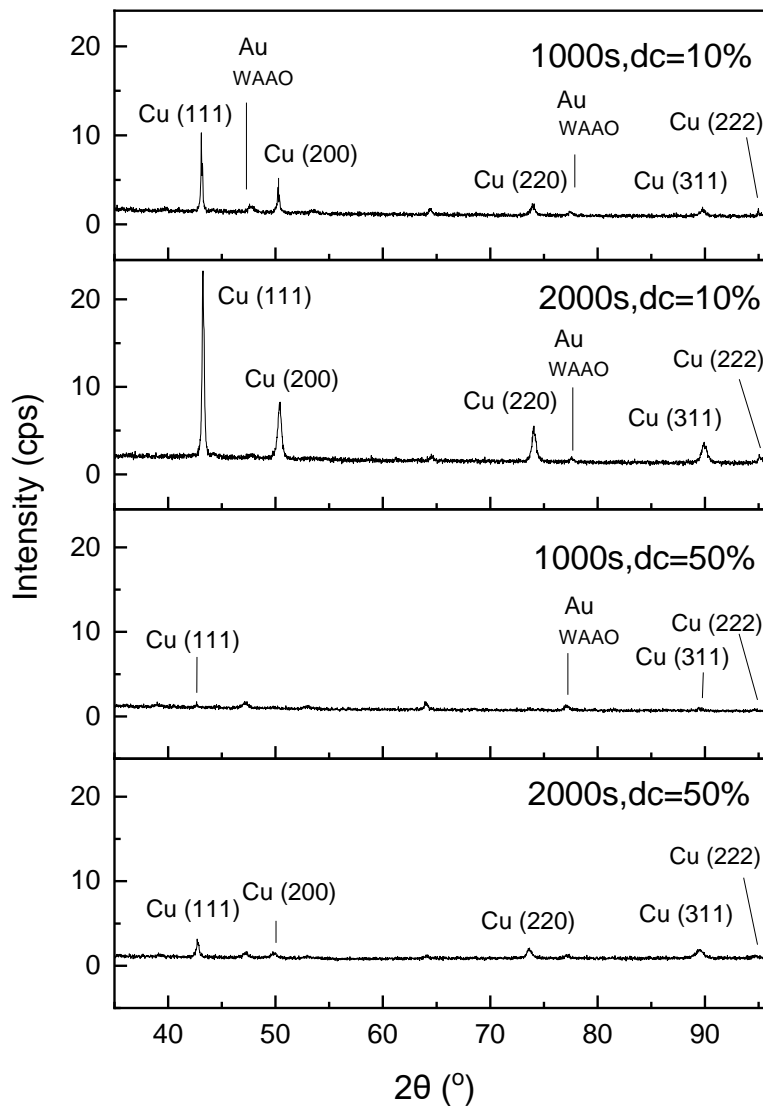


Σχήμα 47: Μικρογραφία FESEM μετά από παλμική ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.3V$ vs Ag/AgCl με d.c.=50%.

Στο Σχήμα 47 απεικονίζεται το σύνολο της εγκάρσιας τομής της μεμβράνης και παρατηρείται ότι τα νανοσύρματα που σχηματίστηκαν από ηλεκτροαπόθεση 2200 s με dc=50%, είναι συμπαγή και ξεκινούν από το κάτω μέρος των πόρων και φτάνουν μέχρι το μέσο της μεμβράνης. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και με τον κατάλληλο υπολογισμό του αριθμού των παλμών μπορούν να παραχθούν συμπαγή νανοσύρματα που θα γεμίσουν όλο το μήκος των πόρων της μεμβράνης, χωρίς τον σχηματισμό φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Στη συνέχεια, παρατίθενται στο Σχήμα 48 τα διαγράμματα XRD για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και για κύκλους φόρτισης 10% και 50%.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 48 θα συγκριθούν για τον ίδιο d.c., , αλλά για διαφορετικούς χρόνους. Για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 1000s και 2000s με d.c.=10% ταυτοποιούνται οι πέντε κορυφές του χαλκού με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (111) και ακολουθούν οι τέσσερις κορυφές με μικρότερες εντάσεις στα επίπεδα (200), (220) , (311) και (222). Τα ίδια ευρήματα ισχύουν για ηλεκτροαπόθεση με συνολική διάρκεια 1000 s και 2000s με κύκλο φόρτισης 50%.



Σχήμα 48: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση χαλκού με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200nm σε δυναμικό $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Στους Πίνακες 19 και 20 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgCl και dc=10% και dc=50%, θεωρώντας την κορυφή (111) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100%.

Πίνακας 19: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0,6V$ vs Ag/AgC και $dc=10\%$.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση $dc=10\%, 1000s$	Σχετική ένταση $dc=10\%, 2000s$
111	43.298	100%	100%
200	50.434	15.8%	37%
220	74.133	81.2%	11.1%
311	89.934	14.4%	14.1%
222	95.143	5%	10.8%

Παρατηρείται ότι δεν εντοπίζονται μεγάλες αποκλίσεις στις σχετικές εντάσεις των δευτερευουσών κορυφών των δύο δειγμάτων, παρά μόνο σε αυτές της κορυφής (220) όπου η διαφορά των σχετικών εντάσεων των δειγμάτων είναι της τάξης του 70% και της κορυφής (200) της τάξης του 32%.

Πίνακας 20: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -0.6V$ vs Ag/AgC και $dc=50\%$.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση $dc=50\%, 1000s$	Σχετική ένταση $dc=50\%, 2000s$
111	43.298	100%	100%
200	50.434	38.9%	38.4%
220	74.133	12.6%	33%
311	89.934	19%	24.5%
222	95.143	33.1%	7.21%

Από τον Πίνακα 20 δεν εντοπίζονται έντονες αποκλίσεις στις σχετικές εντάσεις των δευτερευουσών κορυφών, με εξαίρεση την κορυφή (220), που η διαφορά είναι της τάξης του 20% και της κορυφής (222) που είναι της τάξης του 26%.

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροπόθεση χαλκού με παλμικό ρεύμα σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 200 nm προέκυψαν για δυναμικό -0.3 V vs Ag/AgCl

και $dc=50\%$ διάρκειας $2000s$. Ο ρυθμός ανάπτυξης τους είναι ομοιόμορφος, ενώ παρατηρείται ενίσχυση της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών στο επίπεδο (311).

5.3. Αποτελέσματα συνεχούς ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων κασσιτέρου

5.3.1. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 100 nm

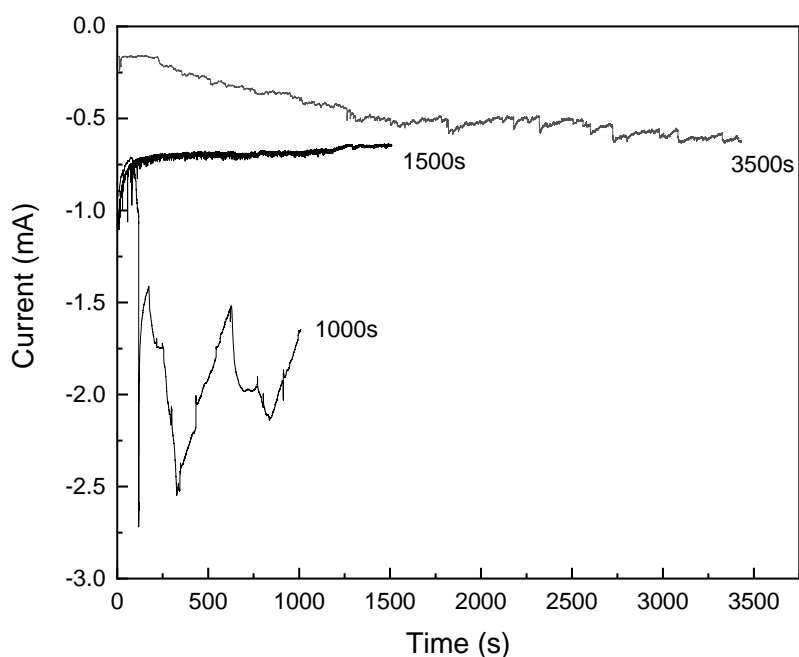
Ο στόχος αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν η παρασκευή νανοσυρμάτων κασσιτέρου με DC ηλεκτροαπόθεση σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 100 nm. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων δοκιμάστηκαν τα δυναμικά $-1.6V$, $-1.7V$ και $-1.8V$ vs $Ag/AgCl$ σε διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας ήταν ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Στον Πίνακα 21 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 100nm.

Πίνακας 21: DC ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 100nm

Κασσίτερος- DC- 100nm		
$V_{on} = -1,6V$ vs $Ag/AgCl$ -	$V_{on} = -1,7V$ vs $Ag/AgCl$	$V_{on} = -1,8V$ vs $Ag/AgCl$
L2, t=500s	P3, t=500s	M1, t=500s
L3, t=1000s	P2, t=1500s	M2, t=1000s
L4, t=1500s	P1, t=3500s	VW3, t=1700s
L5, t=2000s		M3, t=3500s
VW2, t=3500s		

Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs $Ag/AgCl$.

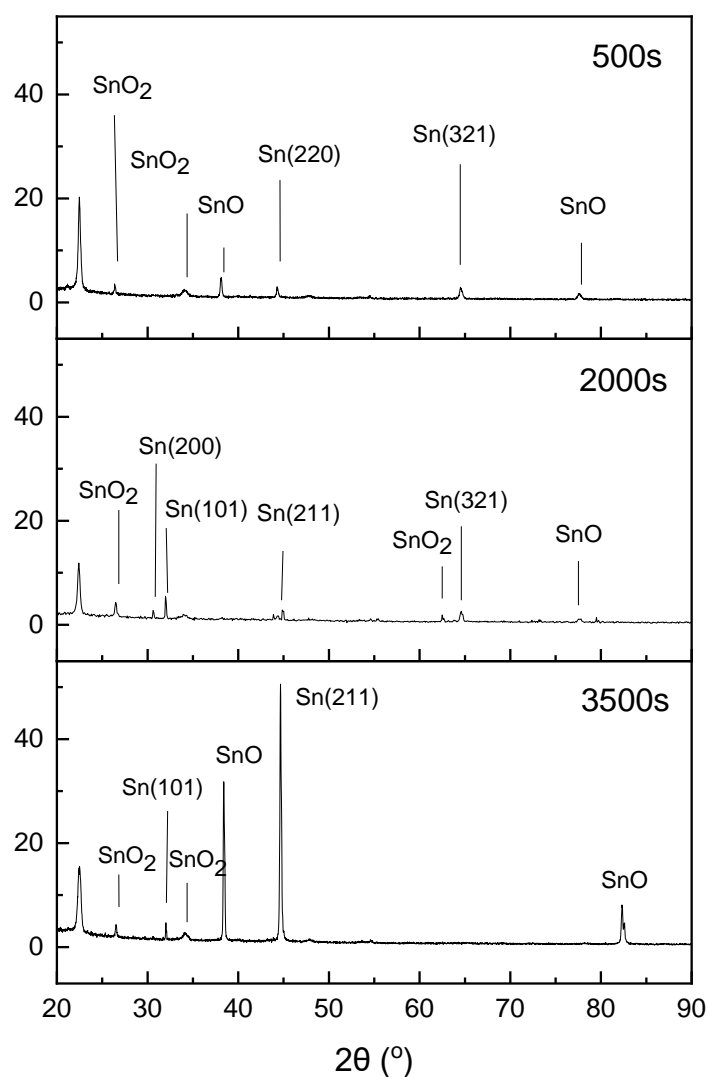


Σχήμα 49: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 49, η καμπύλη των 1000 s αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος, που ξεκινούν από -2.5 mA και καταλήγουν στα -1.5 mA, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, γεγονός το οποίο, πιθανώς, συνδέεται με την έντονη έκλυση υδρογόνου. Σε αυτό το δείγμα έχει ξεκινήσει η πυρηνογένεση, όμως η ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου παρεμποδίζεται από την παράλληλη έκλυση του υδρογόνου. Όσον αφορά στην καμπύλη των 1500 s, αυτή αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος, που ξεκινούν από -1 mA και καταλήγουν στα -0.5 mA και παρουσιάζουν μία σταθερότητα καθ' όλη της διάρκειας της ηλεκτροαπόθεσης. Τέλος, η καμπύλη των 3500 s παρουσιάζει μία σταδιακή αύξηση στις τιμές του ρεύματος (κατ' απόλυτη τιμή) ξεκινώντας από τα -0.2 mA και καταλήγοντας στα -0.5 mA, ωστόσο οι τιμές είναι τόσο χαμηλές που ο σχηματισμός των νανοσυρμάτων κασσιτέρου είναι πολύ αργός.

Από τα αποτελέσματα της περιθλάσης ακτίνων X του Σχήματος 50 για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 500s ταυτοποιούνται δύο κορυφές του κασσιτέρου με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο (321) και ακολουθεί η κορυφή (220). Για απόθεση διάρκειας 2000s ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές του κασσιτέρου με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό

(101) και ακολουθούν οι (200), (211), και (321). Ακόμη, για ηλεκτροαπόθεση 3500s ταυτοποιούνται δύο κορυφές του κασσιτέρου με κύρια ένταση την (211) και ακολουθεί η (101). Τέλος, παρατηρήθηκαν κορυφές περίθλασης που υποδεικνύουν την παρουσία οξειδίων του κασσιτέρου SnO και SnO₂ σε όλες τις ηλεκτροαποθέσεις ανεξάρτητα από τη διάρκεια απόθεσης, οι οποίες επισημαίνονται στα αντίστοιχα διαγράμματα XRD (βλ. Σχήμα 50).



Σχήμα 50: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl .

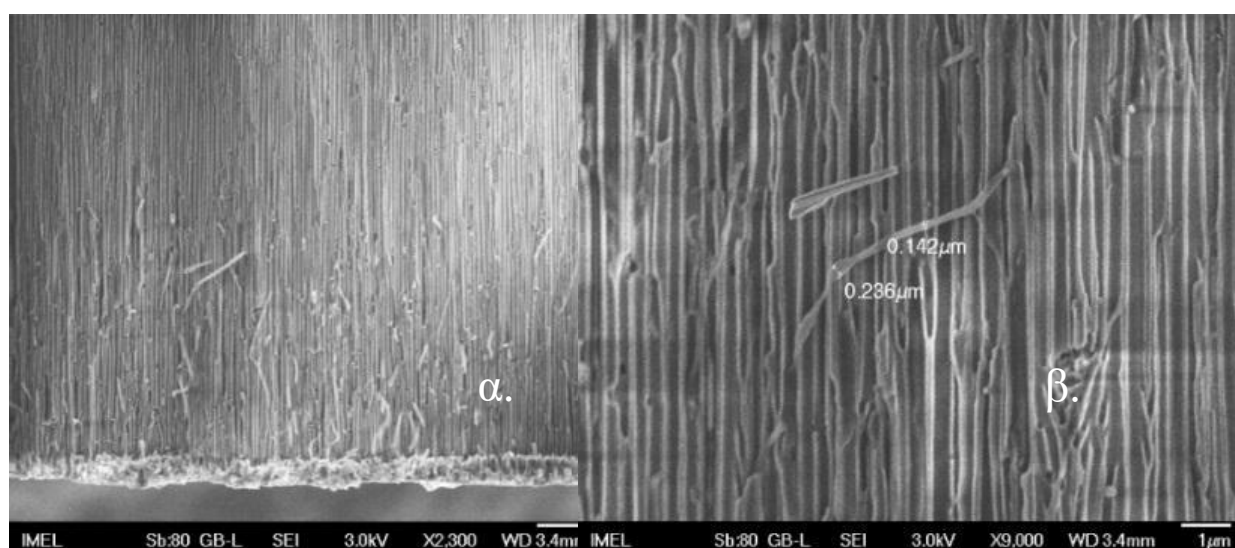
Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl,

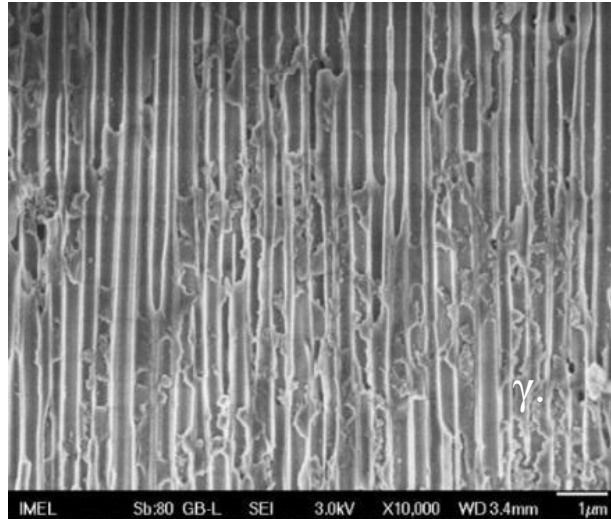
θεωρώντας τις κορυφές (321), (101) και (211) ως κορυφές κύριας έντασης και ίσες με το 100% αντίστοιχα για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 22: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (500s)	Σχετική ένταση (2000s)	Σχετική ένταση (3500s)
200	30.645	-	43.3%	1.2%
101	32.019	-	100%	5.4%
220	43.872	76.4%	-	-
211	44.903	-	37%	100%
321	64.578	100%	34.3%	-

Παρατηρείται ότι οι σχετικές εντάσεις εμφανίζουν έντονες αποκλίσεις, καθώς οι κύριες κορυφές των δειγμάτων είναι και στα τρία δείγματα διαφορετικές. Επιπλέον, δεν εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές σε κάθε δείγμα.

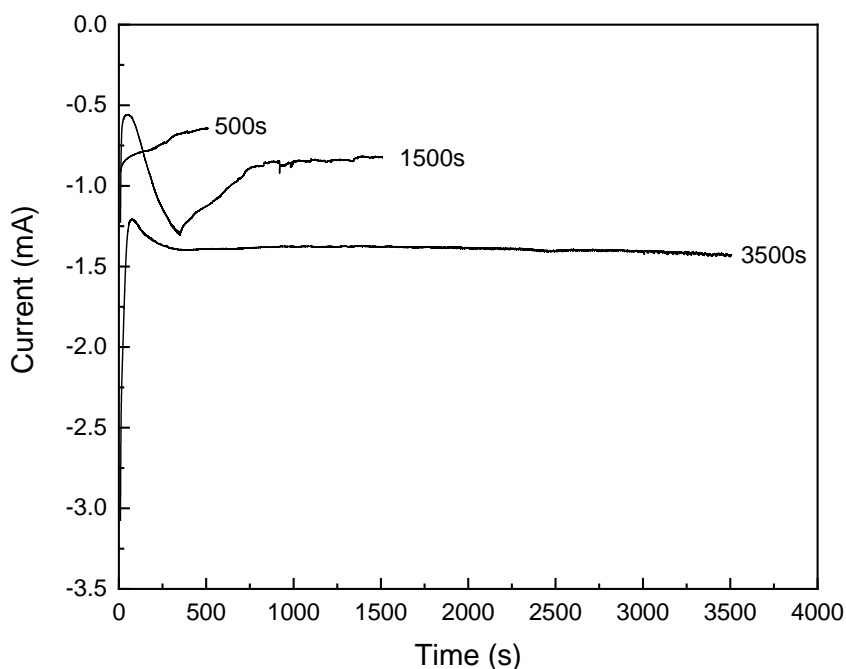




Σχήμα 51: Μικρογραφίες FESEM μετά από ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl . α. Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Εγκάρσια τομή, γ .Εγκάρσια τομή-Πάνω μέρος; μεμβράνης.

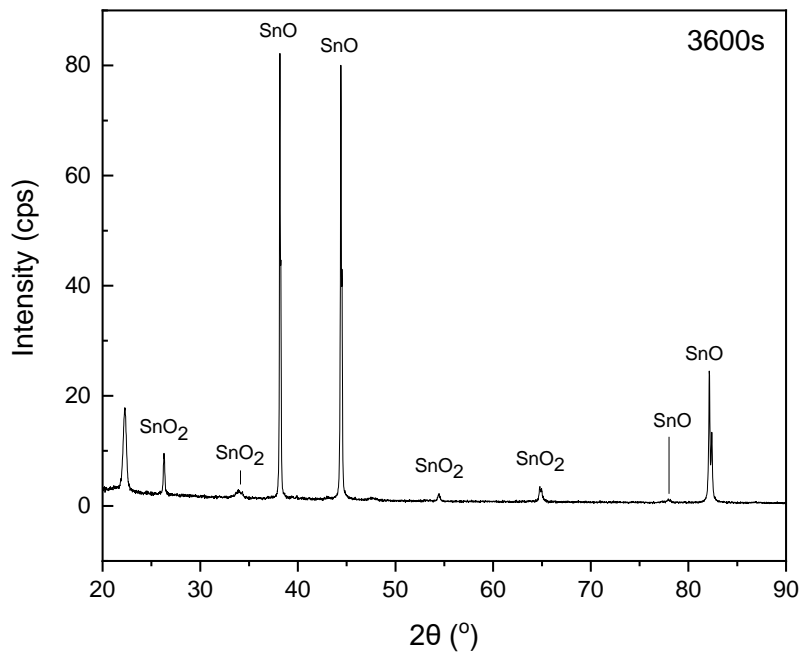
Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως τα νανοσύρματα που αναπτύχθηκαν ήταν μεγαλύτερης διαμέτρου από αυτής των πόρων της μεμβράνης (Σχήμα 51β). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου. Τα νανοσύρματα αναπτύσσονται συμπαγώς μέχρι περίπου το μέσο της μεμβράνης (Σχήμα 51α). Από το μέσο της μεμβράνης μέχρι το τέλος των πόρων, μέσα στους πόρους σχηματίζονται κόκκοι και κενά που δεν οδηγούν στην ανάπτυξη ομοιόμορφης μορφολογίας νανοσυρμάτων (Σχήμα 51γ). Επομένως, δε πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια καθώς τα νανοσύρματα δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην έκλυση υδρογόνου.

Στη συνέχεια, εφαρμοστηκε μεγαλύτερη τιμή καθοδικού δυναμικού, ίση με $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl και παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος- χρόνου, τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM.



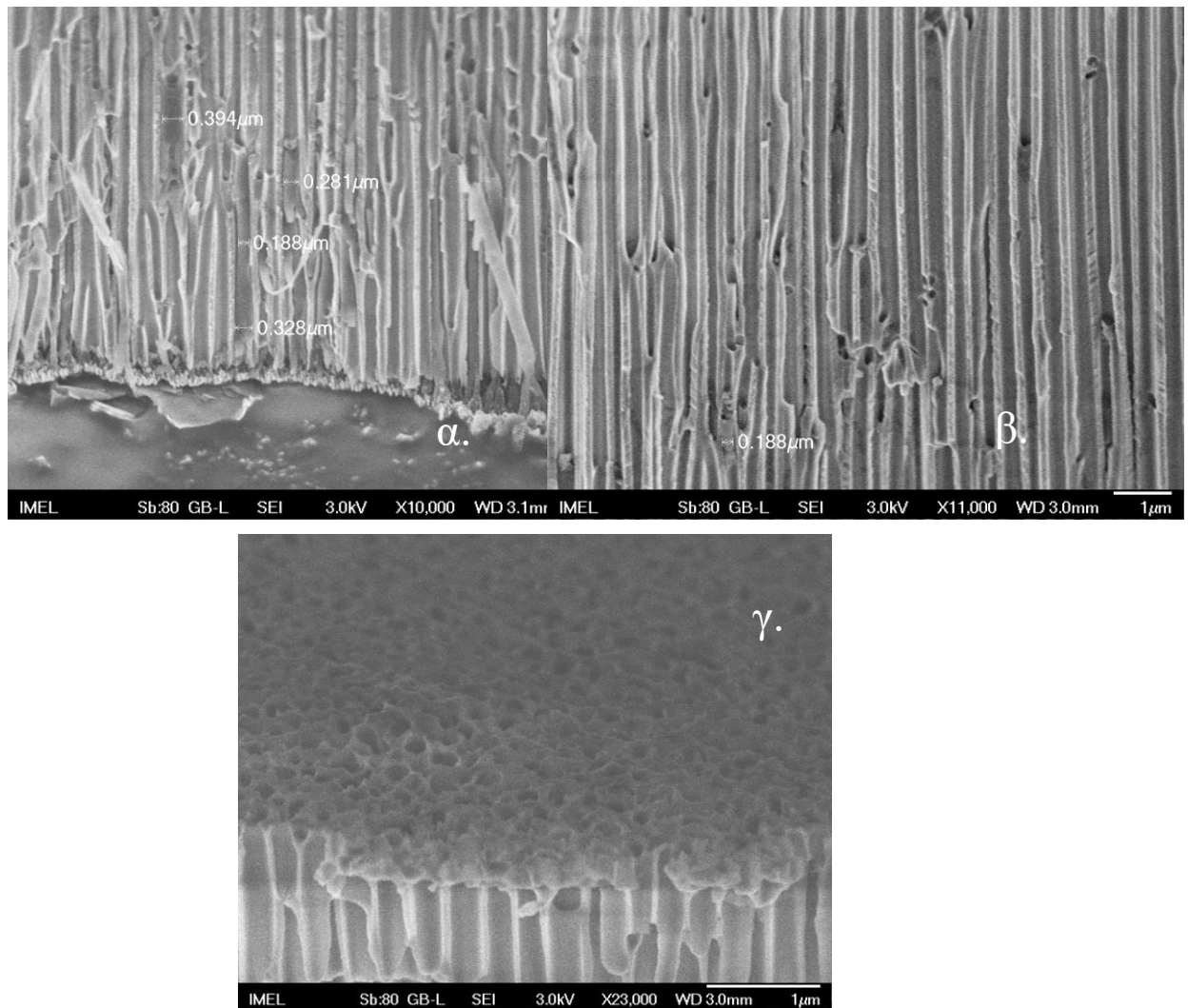
Σχήμα 52: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 52, η καμπύλη των 500 s αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος, ξεκινώντας από -1 mA και παρουσιάζει σταδιακά μία μικρή μείωση μέχρι τα -0.5 mA. Η καμπύλη των 1500 s ξεκινά από τα -1.25 mA και έπειτα από μια σύντομη μείωση, παρουσιάζει στα 500 s μία αύξηση και τέλος μειώνεται στα -0.75 mA περίπου. Αυτές οι διακυμάνσεις, πιθανώς, συνδέονται με την έντονη έκλυση υδρογόνου. Τέλος, όσον αφορά στην καμπύλη των 3500 s, αυτή αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος και ξεκινώντας από τα -3 mA μειώνεται στα -1.25 mA και μετά παραμένει σταθερή καθ' όλη της διάρκειας της ηλεκτροαπόθεσης σ' αυτή την τιμή. Οι τιμές του ρεύματος είναι τόσο χαμηλές που δεν οδήγησαν στο σχηματισμό συμπαγών νανοσυρμάτων κασσιτέρου, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις μικρογραφίες FESEM.



Σχήμα 53: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl .

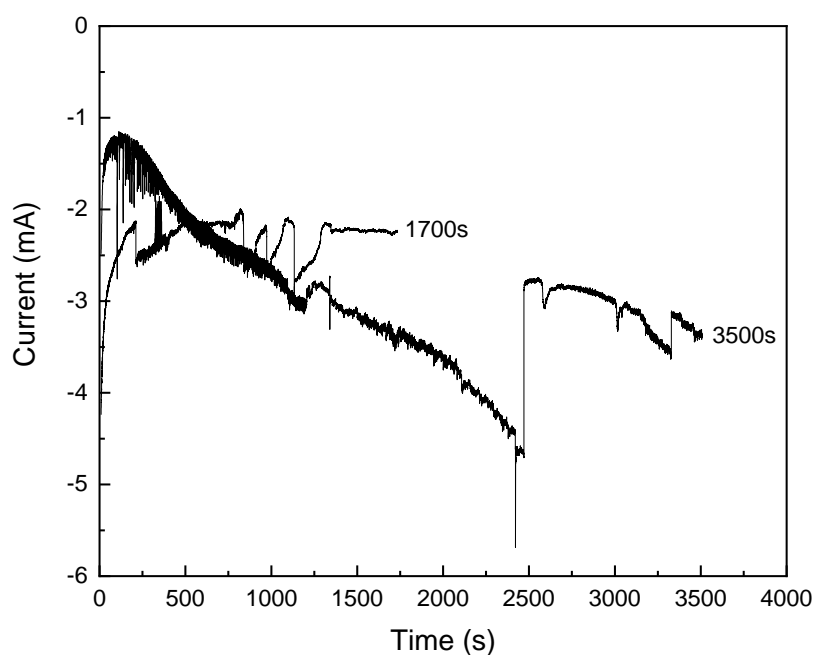
Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για απόθεση με διάρκεια 3500s δεν ταυτοποιήθηκε καμία κορυφή κασσιτέρου, παρά μόνο οξείδια του κασσιτέρου. Η έκλυση του υδρογόνου, καθώς και η μη πλήρωση των πόρων από τον ηλεκτρολύτη και επομένως απουσία ιόντων μετάλλου, οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές στην τιμή του pH εντός των πόρων σε σχέση με την τιμή του κύριου όγκου του διαλύματος. Αυτή η μεταβολή είναι πιθανό να έχει ως αποτέλεσμα να μην αναχθεί ο κασσίτερος σε μεταλλικό κασσίτερο αλλά σε ενδιάμεσα προϊόντα όπως τα οξείδια.



Σχήμα 54: Μικρογραφίες FESEM μετά από απόθεση κασσιτέρου σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl . α .Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Εγκάρσια τομή, γ .Πάνω μέρος μεμβράνης.

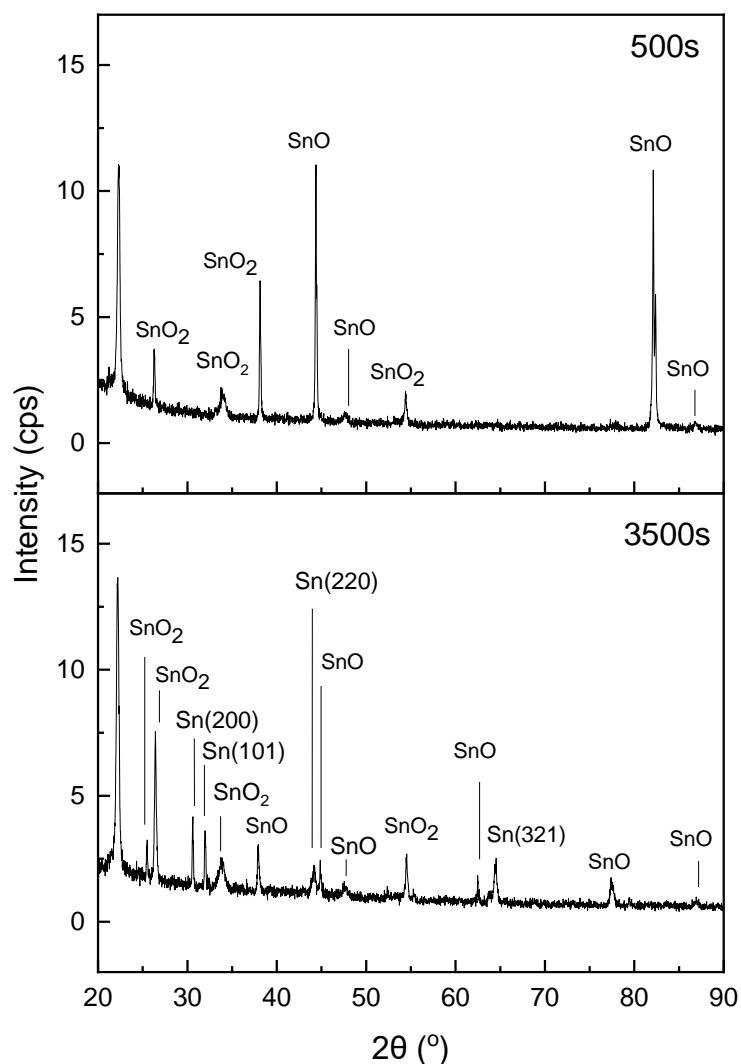
Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως η διάμετρος των πόρων έχει παραμορφωθεί (Σχήμα 54α). Δεν αναπτύχθηκαν συμπαγή νανοσύρματα που να φτάσουν στην επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 54γ), παρά μόνο κόκκοι υλικού διάσπαρτοι στους πόρους (Σχήμα 54α,β).

Τέλος, εφαρμόστηκε το δυναμικό $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl. Παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες από το FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση αυτού του δυναμικού.



Σχήμα 55: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό δυναμικού $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl .

Από το Σχήμα 55, παρατηρείται ότι η καμπύλη των 1700 s αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος που ξεκινούν από -3.75 mA, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, και καταλήγουν στα -2 mA. Αυτές οι διακυμάνσεις, πιθανώς, συνδέονται με την έντονη έκλυση υδρογόνου. Η καμπύλη των 3500 s ξεκινά από τα -2 mA, παρουσιάζει μέχρι τα 2500 s αύξηση του ρεύματος κατ' απόλυτη τιμή, φτάνοντας περίπου στα -6 mA, και στη συνέχεια μείωση στα -3 mA, καθώς σχηματίζονται οι πρώτοι πυρήνες. Έπειτα το ρεύμα παραμένει σχεδόν σταθερό σ' αυτή την τιμή, ενώ λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση.



Σχήμα 56: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl.

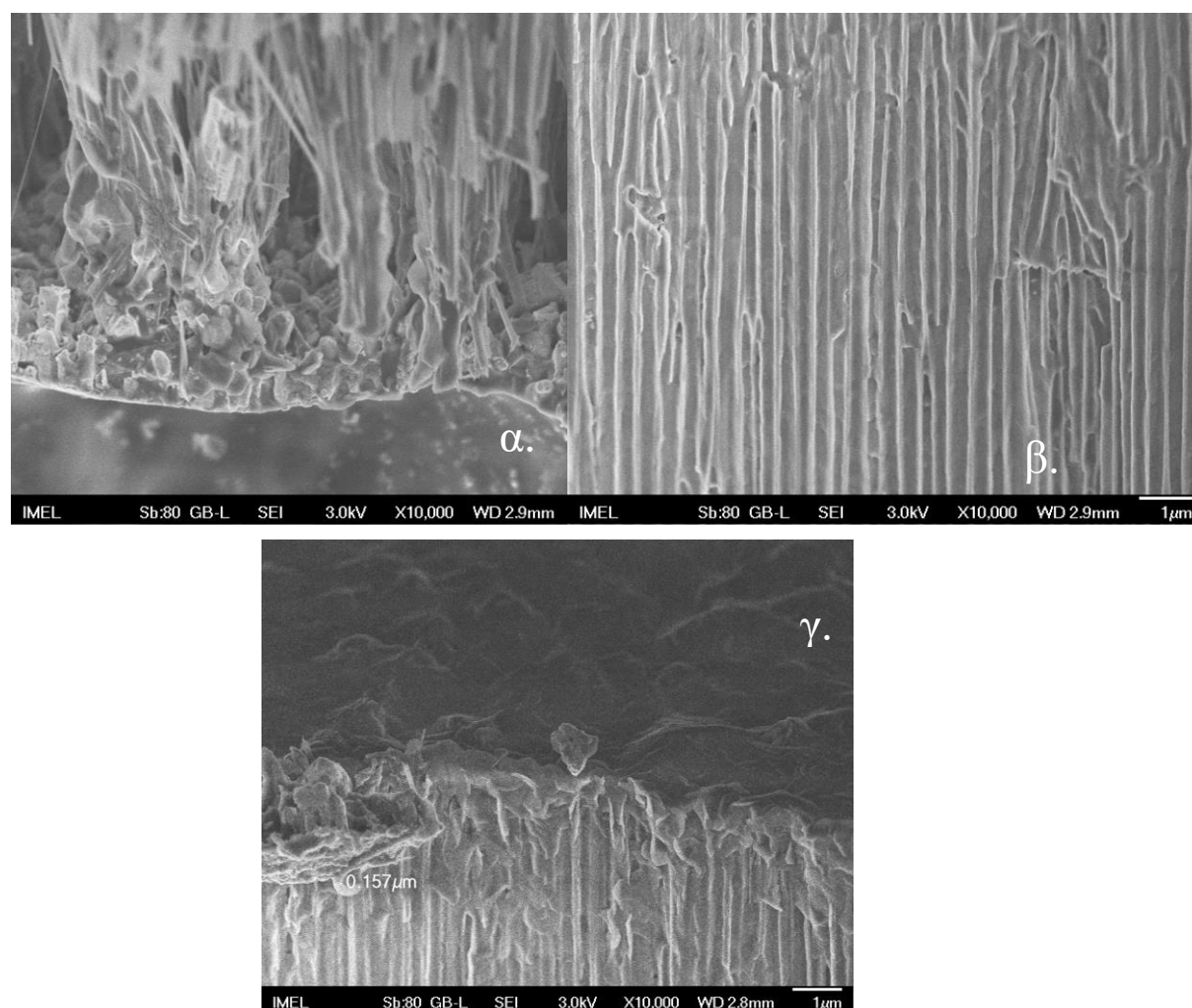
Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 56) για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 500s δεν ταυτοποιήθηκε καμία κορυφή κασσιτέρου, παρά μόνο κορυφές οξειδίων του. Ενώ για απόθεση διάρκειας 3500s ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές του κασσιτέρου, με κύρια ένταση κορυφής στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (200) και ακολουθούν οι κορυφές (101), (220) και (321). Κορυφές οξειδίων εμφανίστηκαν σε όλα τα δείγματα.

Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου, για τα δείγματα που αποτέθηκαν με τη χρήση δυναμικού $-1.8V$ vs Ag/AgCl,

θεωρώντας την κορυφή (200) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100% αντίστοιχα.

Πίνακας 23: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για το δείγμα των 3500 s

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση
200	30.645	100%
101	32.019	85.3%
220	43.872	36.1%
321	64.578	44.8%



Σχήμα 57: Μικρογραφίες FESEM μετά από ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε μεμβράνες AAO με πόρους 100 nm με δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1,8V$ vs Ag/AgCl . α .Κάτω μέρος μεμβράνης, β. Εγκάρσια τομή, γ .Πάνω μέρος μεμβράνης.

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως τα νανοσύρματα δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην έκλυση υδρογόνου και δεν παρουσιάζουν τον ίδιο ρυθμό ανάπτυξης. Πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι το τέλος τους και αποτέθηκε στρώμα κασσιτέρου στην επιφάνεια (Σχήμα 57γ). Φαίνεται πως στο κάτω μέρος της μεμβράνης αλλά και στο μέσο τα νανοσύρματα δεν είναι συμπαγή και σχηματίζουν κόκκους και κενά που δεν οδηγούν στην ανάπτυξη ομοιόμορφης μορφολογίας νανοσυρμάτων (Σχήμα 57α,β).

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου $d=100\text{ nm}$ προέκυψαν για εφαρμοζόμενο δυναμικό -1.8 V vs Ag/AgCl και διάρκειας 3500 s . Ωστόσο, ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων δεν ήταν ομοιόμορφος με ασυνέχειες κατά τον σχηματισμό τους. Ο σχηματισμός οξειδίων οφείλεται στην μερική αναγωγή των ιόντων κασσιτέρου σε μεταλλικό κασσίτερο λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων εντός του πόρου αλλά και της μεταβολής του pH εντός του πόρου της μεμβράνης.

5.3.2. Συνεχής (DC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200 nm

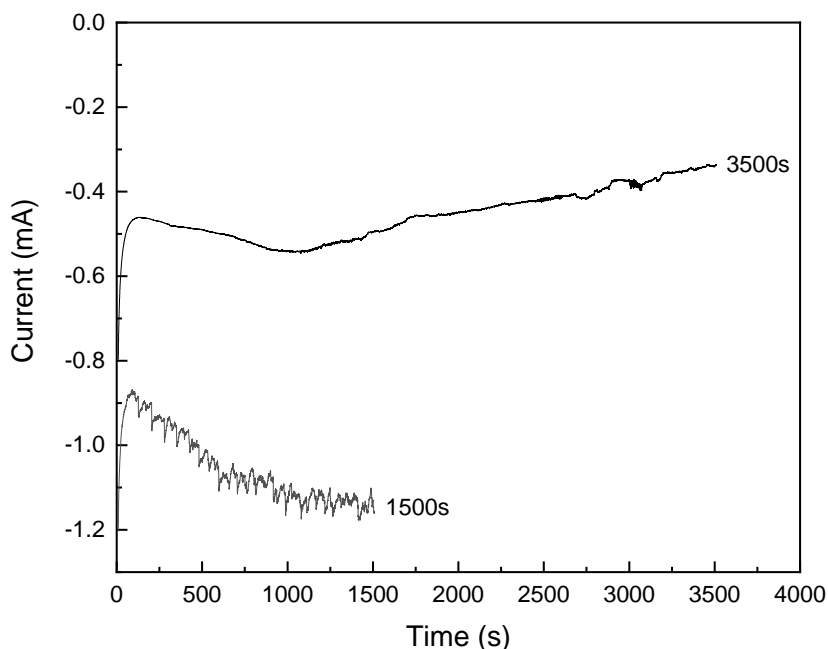
Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων κασσιτέρου με DC ηλεκτροαπόθεση σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 200 nm. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων εφαρμόστηκαν τα δυναμικά -1.6V , -1.7V και -1.8V vs Ag/AgCl σε διαφορετικούς χρόνους απόθεσης, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας ήταν ίδιες σε όλα τα πειράματα.

Παρακάτω, στον Πίνακα 24 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 200nm.

Πίνακας 24: DC ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200nm

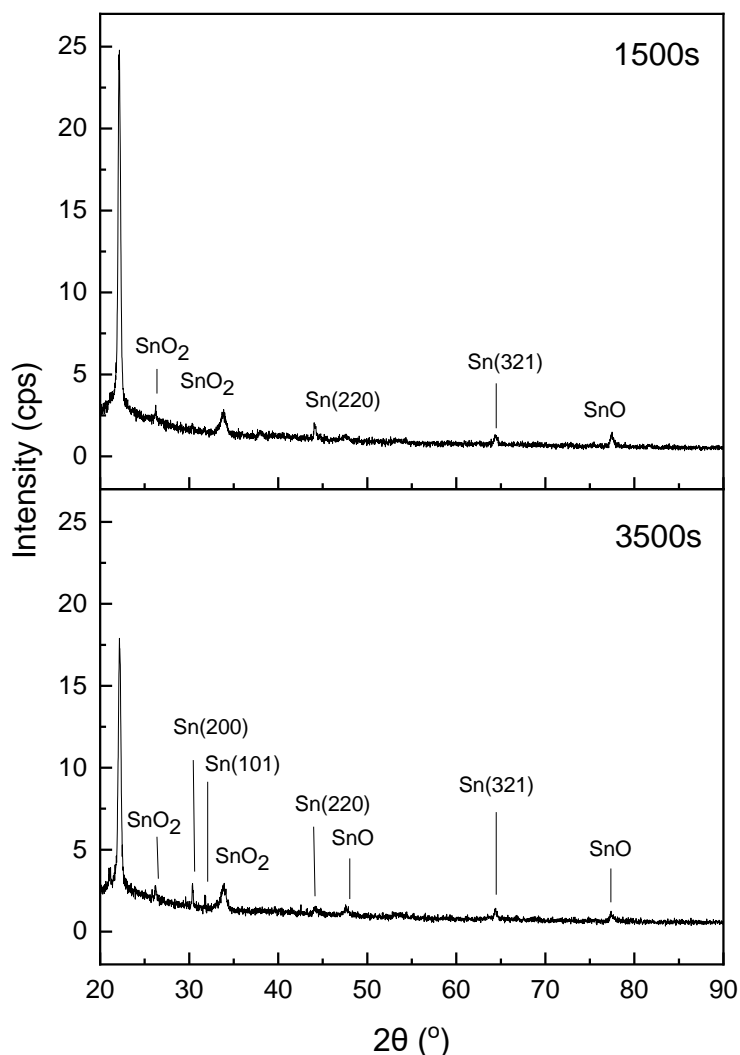
Κασσίτερος- DC- 200nm		
$V_{\text{on}}=-1,6\text{V vs Ag/AgCl}$ -	$V_{\text{on}}=-1,7\text{V vs Ag/AgCl}$	$V_{\text{on}}=-1,8\text{V vs Ag/AgCl}$
N3, t=500s	Q3, t=500s	O3, t=500s
N2, t=1500s	Q2, t=1500s	O2, t=1500s
N1, t=3500s	Q1, t=3500s	O1, t=3500s

Παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου, τα διαγράμματα XRD και οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού - **1.6V** vs Ag/AgCl .



Σχήμα 58: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl .

Από το Σχήμα 58, παρατηρείται ότι η καμπύλη των 1500 s αποτελείται από πολύ χαμηλές τιμές ρεύματος, οι οποίες ξεκινούν από τα -1.2 mA και παρουσιάζουν, έπειτα από μία μείωση, σταδιακή αύξηση κατ' απόλυτη τιμή μέχρι την αρχική τους τιμή, δείχνοντας ότι η πυρηνοποίηση έχει ξεκινήσει και πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου εντός των πόρων. Όσον αφορά στην καμπύλη των 3500 s παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές ρεύματος, ξεκινώντας από τα -0.8 mA και αυξάνεται ελαφρώς μέχρι τα 1000 s και στη συνέχεια μειώνεται καταλήγοντας στα -0.3 mA, καθώς σχηματίζονται οι πρώτοι πυρήνες και λαμβάνει χώρα η ηλεκτροαπόθεση. Η διαφορά στις τιμές των ρευμάτων ανάμεσα στις δύο καμπύλες, καθώς και σε αυτή των 1500 s όπου λαμβάνονται μεγαλύτερες τιμές, πιθανόν οφείλονται στην κοντινότερη απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας με την άνοδο σε αυτό το δείγμα.



Σχήμα 59: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm και με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl.

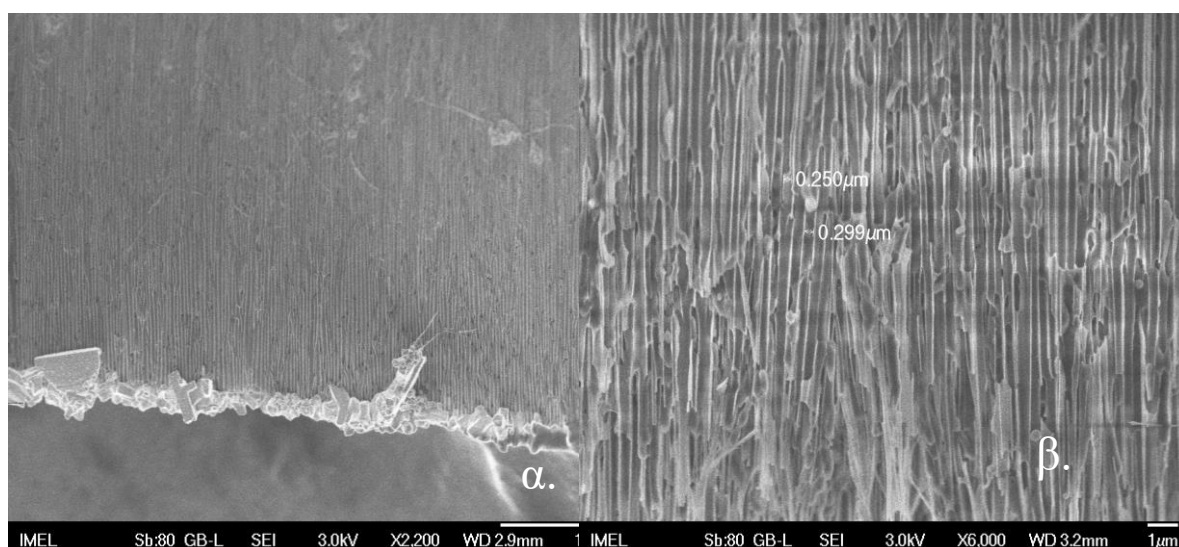
Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 59) για απόθεση με διάρκεια 1500s ταυτοποιούνται δύο κορυφές του κασσιτέρου με κύριας έντασης κορυφή στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (220) και ακολουθεί η (321). Ενώ για απόθεση διάρκειας 3500s ταυτοποιούνται τέσσερις κορυφές, με κύριας έντασης κορυφή την (200) και ακολουθούν οι (101), (220) και (321).

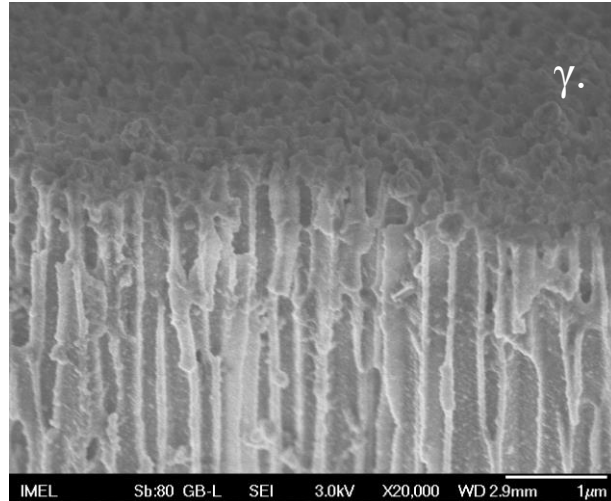
Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας τις κορυφές (200) και (220) ως κορυφές κύριας έντασης και ίσες με το 100% αντίστοιχα για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 25: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (1500s)	Σχετική ένταση (3500s)
200	30.645	-	100%
101	32.019	8.43	82.6%
220	43.872	100%	29.1%
321	64.578	60%	42.6%

Οι αποκλίσεις είναι έντονες καθώς οι κορυφές κύριας έντασης είναι διαφορετικές για τα δύο δείγματα. Η διαφορά στη σχετική ένταση της κορυφής (220) είναι της τάξης του 70% και η κορυφή (200) δεν εμφανίζεται στο δείγμα των 1500 s.

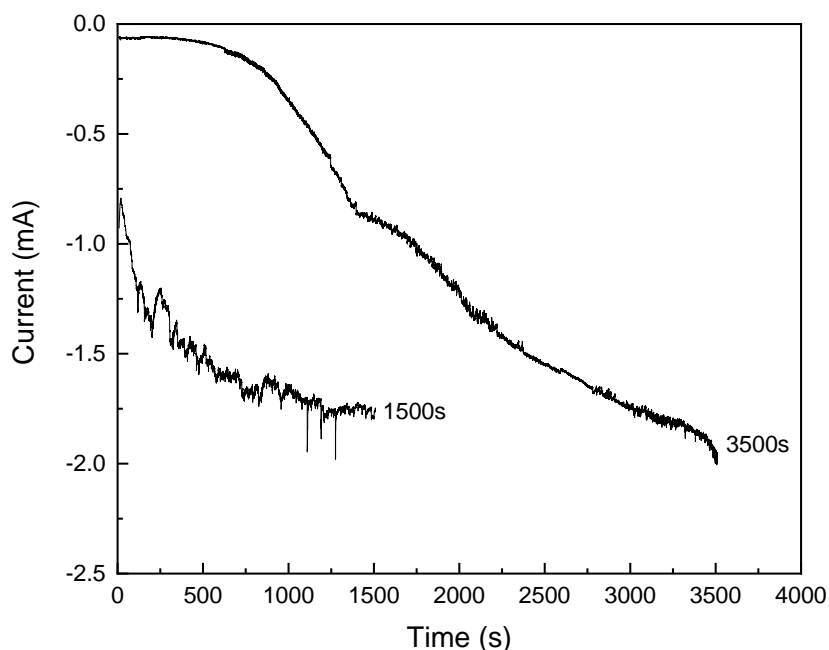




Σχήμα 60: Μικρογραφίες FESEM μετά από απόθεση κασσιτέρου σε μεμβράνες AAO με πόρους 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl. α. Κάτω μέρος μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, β. Εγκάρσια τομή, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως αναπτύχθηκαν νανοσύρματα μεγαλύτερου πάχους από αυτό των πόρων της μεμβράνης (Σχήμα 60β). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 60α, ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου. Ωστόσο, από την εγκάρσια τομή της μεμβράνης (Σχήμα 60β) παρατηρείται ότι η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων δεν είναι ομοιόμορφη και ομοιογενής, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια (Σχήμα 60γ).

Κατόπιν, εφαρμόστηκε μεγαλύτερη τιμή δυναμικού ίση με $-1.7V$ vs Ag/AgCl. Παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες από το FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού.

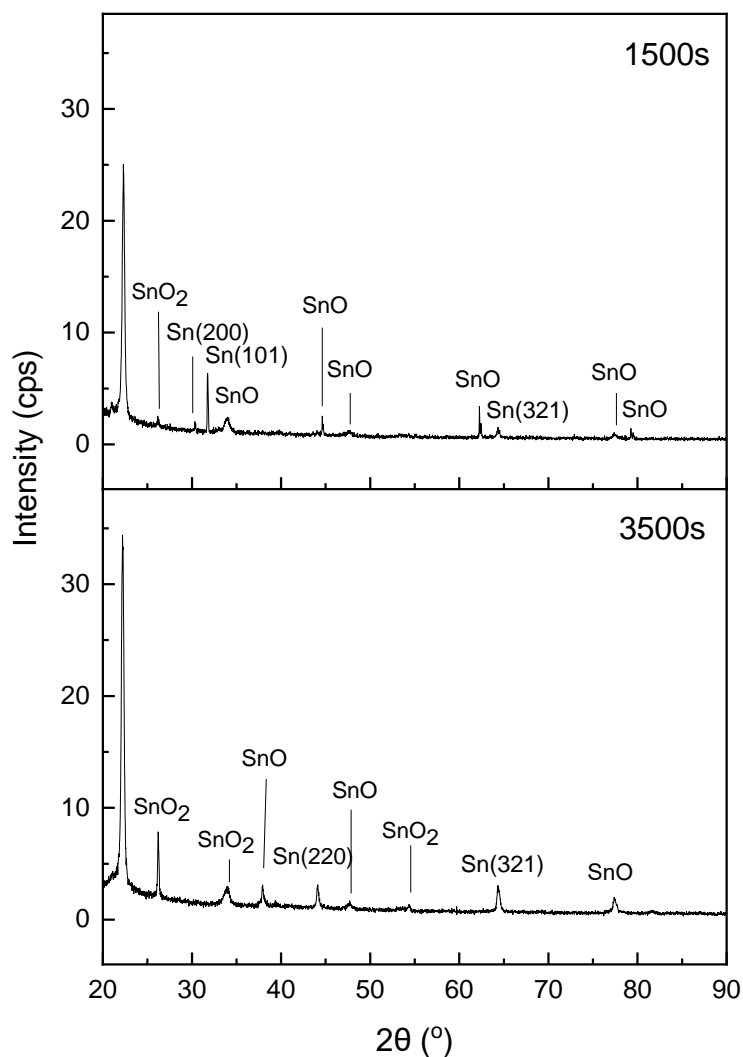


Σχήμα

Σχήμα 61: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm και σε δυναμικό $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl .

Από το Σχήμα 61, παρατηρείται ότι η καμπύλη των 1500 s αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος, που ξεκινούν από -0.75 mA και παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση κατ' απόλυτη τιμή, καταλήγοντας στα -1.75 mA. Όσον αφορά στην καμπύλη των 3500 s, αυτή παρουσιάζει χαμηλές τιμές ρεύματος ξεκινώντας από σχεδόν 0 mA και στα 500s αυξάνεται κατ' απόλυτη τιμή, καταλήγοντας στα -2 mA. Και οι δύο καμπύλες δείχνουν ότι η πυρηνοποίηση έχει ξεκινήσει και πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου εντός των πόρων με αργό ρυθμό.

Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 62) για απόθεση με διάρκεια 1500s ταυτοποιούνται τρεις κορυφές του κασσιτέρου με κύρια έντασης την κορυφή στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (321) και ακολουθούν οι (101) και (200). Ενώ, για απόθεση διάρκειας 3500s ταυτοποιούνται η κορυφή κύριας έντασης (321) και η κορυφή (220).



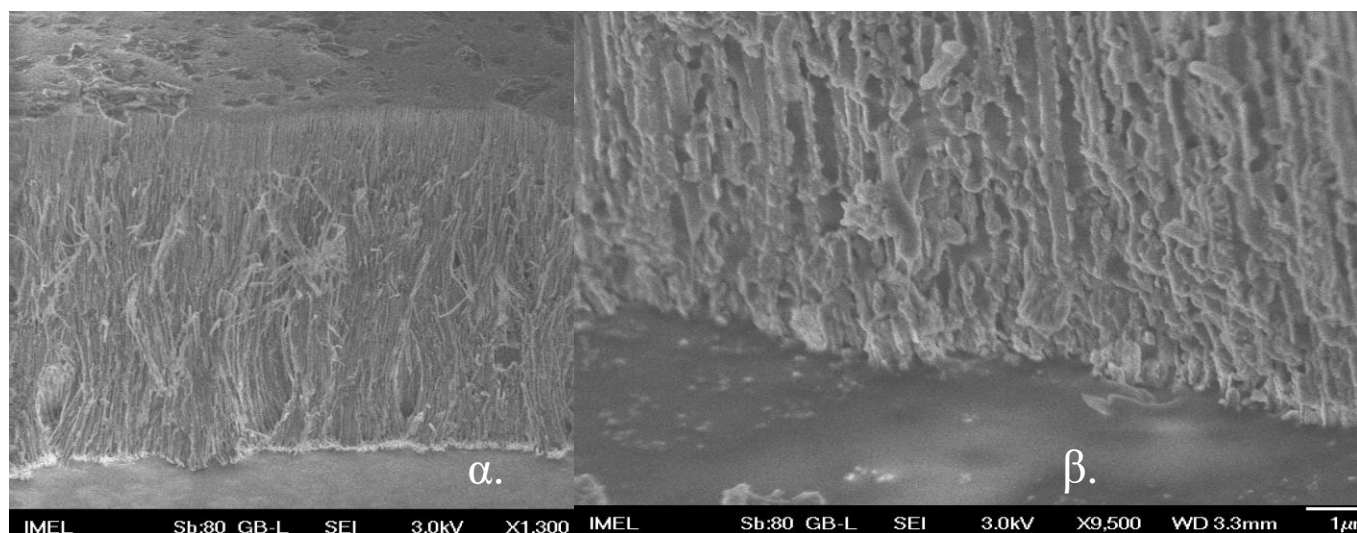
Σχήμα 62: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό ύ $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl.

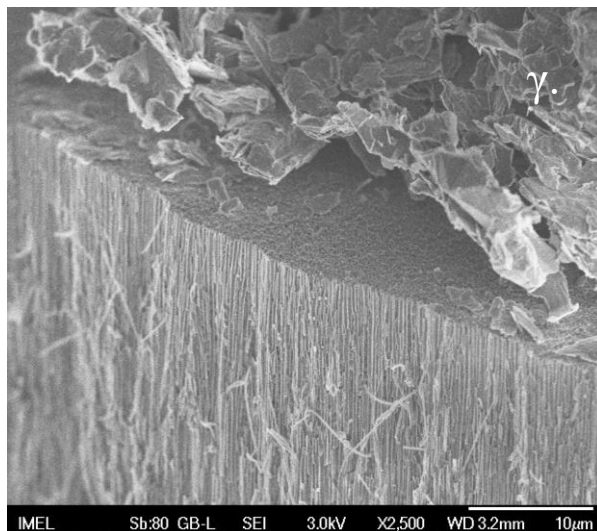
Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl, θεωρώντας τις κορυφές (101) και (321) ως κορυφές κύριας έντασης και ίσες με το 100% αντίστοιχα για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 26: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (1500s)	Σχετική ένταση (3500s)
200	30.645	13.2%	-
101	32.019	100%	-
220	43.872	6.5%	98.5%
321	64.578	16.7%	100%

Οι διαφορές των σχετικών εντάσεων στα δύο δείγματα είναι σημαντικές καθώς παρουσιάζουν διαφορετικές κορυφές κύριας έντασης και δεν εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές. Στο δείγμα των 3500 s δεν εμφανίζονται οι κορυφές (200) και (101), ενώ για το δείγμα των 1500 s η κορυφή (101) είναι ίση με 100%. Τέλος, η κορυφή (321) είναι κύριας έντασης για το δείγμα των 3500 s και ίση με το 100%, ενώ για το άλλο δείγμα είναι το 16,7 % με βάση την κορυφή κύριας έντασης (101).

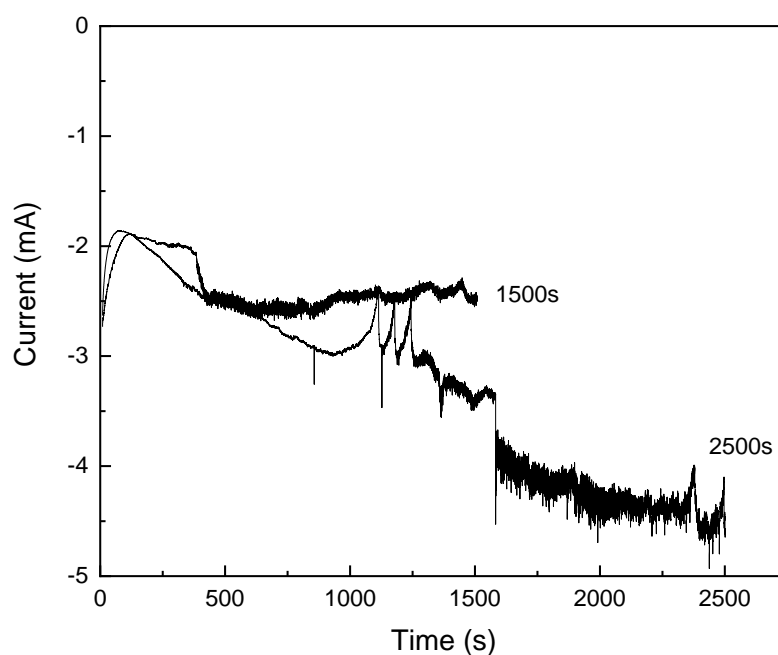




Σχήμα 63: Μικρογραφίες FESEM μετά από ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.7V$ vs Ag/AgCl . α .Σύνολο μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, β. Κάτω μέρος μεμβράνης, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

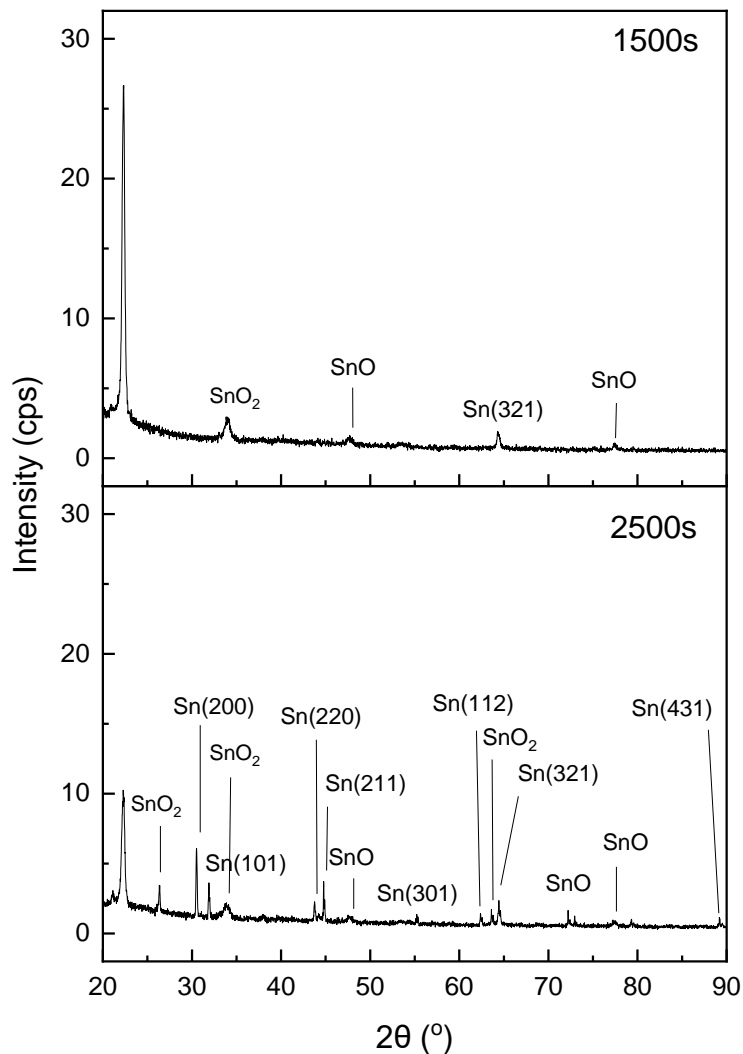
Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 63α,β) και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι το επάνω μέρος τους, ενώ στην επιφάνεια της μεμβράνης δημιουργήθηκε ένα συμπαγές στρώμα κασσιτέρου (Σχήμα 63γ). Τα νανοσύρματα δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην έκλυση υδρογόνου και δεν παρουσιάζουν τον ίδιο ρυθμό ανάπτυξης. Τα νανοσύρματα με τον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης φτάνουν στο τέλος του πόρου και αναπτύσσεται ένα φιλμ από μεταλλικό κασσίτερο. Η ανομοιόμορφη αυτή ανάπτυξη αποδεικνύεται και από την ανομοιογένεια των σχηματισμών στο υμένιο κασσιτέρου που αναπτύχθηκε στην επιφάνεια.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε δυναμικό ίσο με $-1.8V$ vs Ag/AgCl. Παρατίθενται τα διαγράμματα ρεύματος – χρόνου και τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού.



Σχήμα 64: Καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl .

Από το Σχήμα 64, παρατηρείται ότι η καμπύλη των 1500 s αποτελείται από χαμηλές τιμές ρεύματος, που ξεκινούν από τα $-2.75mA$, παρουσιάζουν μείωση μέχρι τα 500 s και στη αυξάνονται μέχρι την αρχική τους τιμή, όπου και παραμένουν σταθερές. Όσον αφορά στην καμπύλη των 2500 s παρουσιάζει χαμηλές τιμές ρεύματος, ξεκινώντας από τα $-2.75 mA$ και αυξάνονται σταδιακά, κατ' απόλυτη τιμή, από τα πρώτα δευτερόλεπτα καταλήγοντας στα $-5 mA$ περίπου. Και οι δύο καμπύλες δείχνουν ότι η πυρηνογέννεση έχει ξεκινήσει και πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου εντός των πόρων με αργό ρυθμό. Η διαφορά στις τιμές των ρευμάτων ανάμεσα στις δύο καμπύλες, καθώς σε αυτή των 2500 s λαμβάνονται μεγαλύτερες τιμές, οφείλονται, ίσως, στην κοντινότερη απόσταση του ηλεκτροδίου εργασίας με την άνοδο σε αυτό το δείγμα.



Σχήμα 65 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl.

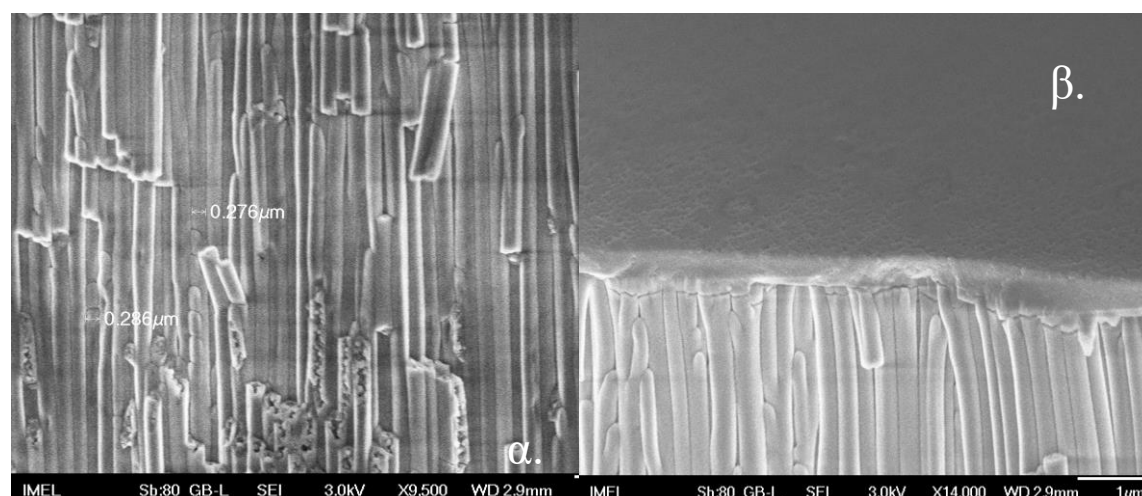
Από τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 65) για απόθεση με διάρκεια 1500s ταυτοποιείται μόνο η κορυφή του κασσιτέρου στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (321). Ενώ για απόθεση διάρκειας 2500s ταυτοποιούνται οχτώ κορυφές με κύριας έντασης την (200) και ακολουθούν οι (101), (220), (211), (301), (112), (321) και (431). Είναι σημαντική η διαφοροποίηση που παρατηρείται καθώς μεταβάλλεται ο χρόνος της ηλεκτροαπόθεσης. Για χρόνο 1500s, δηλαδή στα πρώτα 20μm της ανάπτυξης των νανοσυρμάτων φαίνεται πως ευνοείται περισσότερο η ανάπτυξη οξειδίων παρά μεταλλικού κασσιτέρου. Όσο αυξάνεται ο χρόνος της ηλεκτροαπόθεσης εμφανίζονται περισσότερες κορυφές κασσιτέρου παράλληλα με την εμφάνιση των οξειδίων. Αυτό δείχνει πως η μεταβολή των συνθηκών της

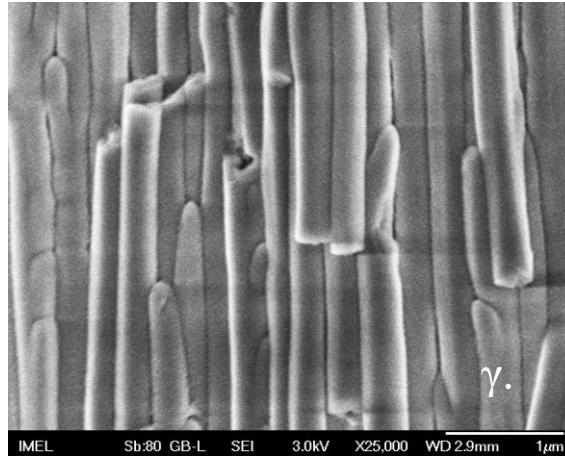
ηλεκτροαπόθεσης (συγκέντρωση ιόντων Sn, pH -κένωση του πόρου από ηλεκτρολύτη) καθώς πλησιάζουμε στο πάνω μέρος της μεμβράνης διαφοροποιούνται αρκετά σε σχέση με το κάτω μέρος του πόρου, οδηγώντας σε σχηματισμό νανοσυρμάτων με διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά.

Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου, για τα δείγματα που αποτέθηκαν με τη χρήση δυναμικού -1.8V vs Ag/AgCl θεωρώντας την κορυφή (200) κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100% .

Πίνακας 27: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για το δείγμα των 2500s.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση (2500s)
200	30.645	100%
101	32.019	48.8%
220	43.872	25.9%
211	44.903	31.8%
301	55.332	13.4%
112	62.540	16%
321	64.578	32.5%
431	89.412	12.8%





Σχήμα 66: Μικρογραφίες FESEM μετά από παλμική ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl με d.c.=10% και 50%. α .Εγκάρσια τομή, β. Κάτω μέρος μεμβράνης, γ .Εγκάρσια τομή.

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως αναπτύχθηκαν νανοσύρματα μεγαλύτερου πάχους από αυτό των πόρων της μεμβράνης (Σχήμα 66α). Τα νανοσύρματα αναπτύσσονται ομοιόμορφα και παρουσιάζουν τον ίδιο ρυθμό ανάπτυξης (Σχήμα 66α,γ). Πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι το τέλος τους χωρίς τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου στην επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 66β).

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με χρήση συνεχούς ρεύματος σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου $d=200\text{ nm}$ προέκυψαν για δυναμικό -1.8 V vs Ag/AgCl και διάρκειας 2500 s . Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπαγών και ομοιογενών νανοσυρμάτων. Η παρουσία οξειδίων παρόλα αυτά είναι έντονη όπως και στην περίπτωση μεμβρανών με μικρότερη διάμετρο πόρων $d=100\text{ nm}$.

5.4. Αποτελέσματα παλμικής ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων κασσιτέρου

5.4.1. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm

Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων κασσιτέρου με χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC ηλεκτροαπόθεση) σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 100 nm. Ειδικότερα,

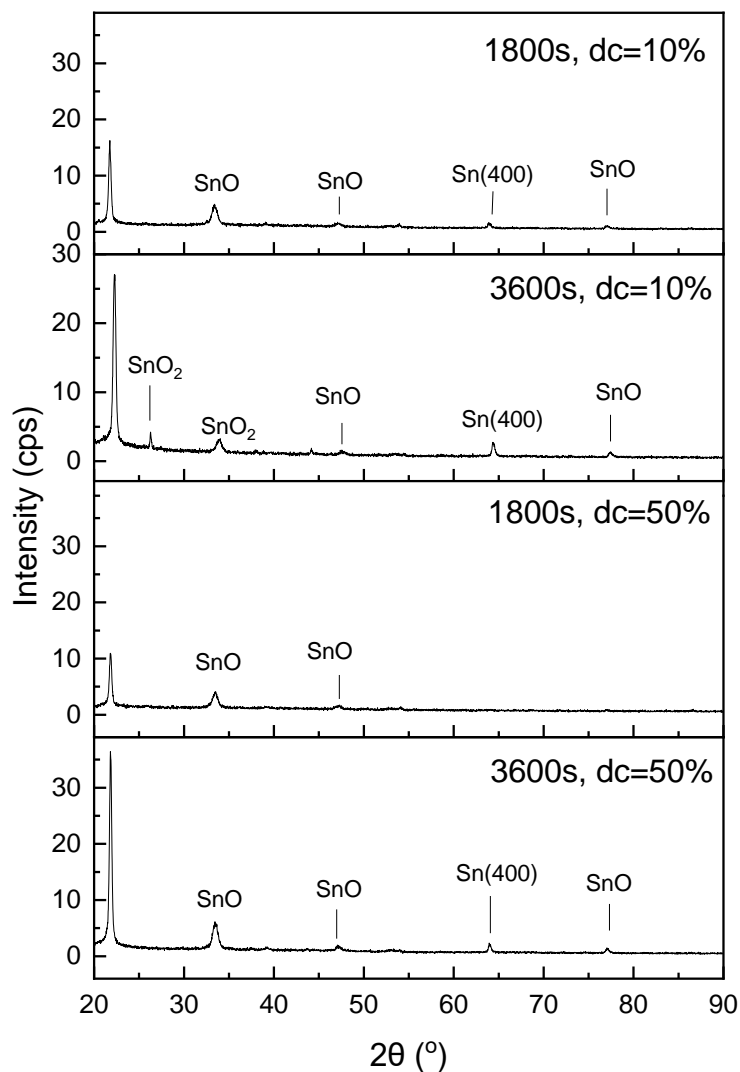
επιλέχθηκαν τα δυναμικά ηλεκτροαπόθεσης $V_{on} = -1.6V$ και $-1.8V$ vs Ag/AgCl, όπως προέκυψαν από την ηλεκτροαπόθεση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και το δυναμικό χαλάρωσης $V_{off} = -0,6 V$ vs Ag/AgCl. Για κάθε δυναμικό δοκιμάστηκαν διαφορετικού χρόνου κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης παλμών (d.c.).

Στον Πίνακα 28 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης χαλκού σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 100 nm.

Πίνακας 28: PC ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 100nm

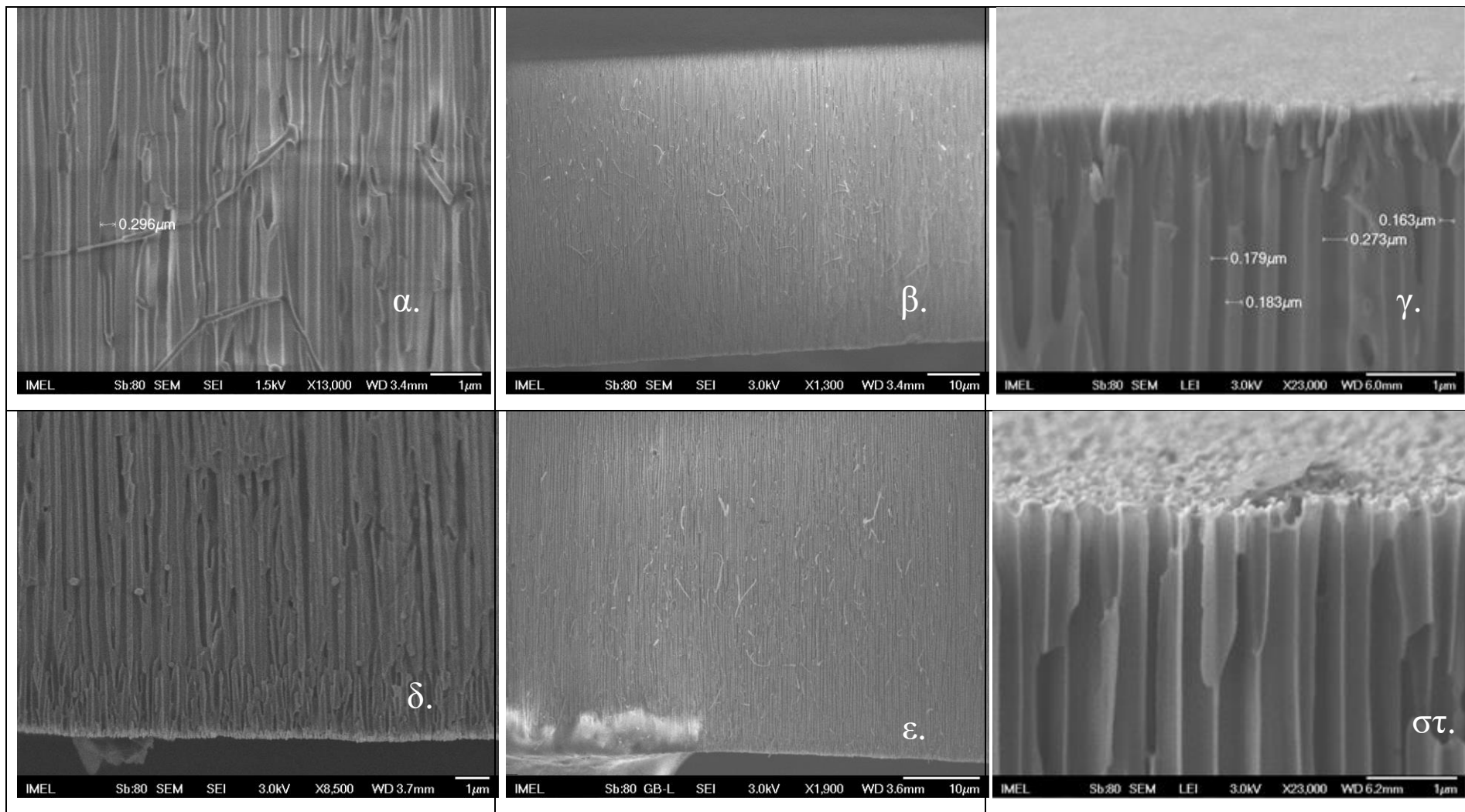
Κασσίτερος-PC-100nm-100Hz	
$V_{on} = -1.6V$ vs Ag/AgCl	$V_{on} = -1.8V$ vs Ag/AgCl
S1, dc=50%, toλ=3600s	R1, dc=50%, toλ=3000s
S2, dc=10%, toλ=3600s	R2, dc=10%, toλ=3000s
Z1, dc 50%, toλ=1800s	A1, dc 50%, toλ=2500s
Z2, dc=10%, toλ=1800s	A2, dc=10%, toλ=2500s

Αρχικά, εφαρμόστηκε το δυναμικό **-1.6V** vs Ag/AgCl. Παρατίθενται τα διαγράμματα XRD και ακολουθούν οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού και για d.c.=10% και 50%.



Σχήμα 67: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm και με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 67 θα συγκριθούν για τον ίδιο κύκλο d.c.s, αλλά για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Για απόθεση με διάρκεια 1800 s και d.c.=10% ταυτοποιήθηκε η κορυφή του κασσιτέρου στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (400), όπως και για την απόθεση με διάρκεια 3600s. Για απόθεση διάρκειας 1800s και d.c.=50% δεν ταυτοποιήθηκε καμία κορυφή κασσιτέρου, ενώ για απόθεση με διάρκεια 3600 s ταυτοποιήθηκε η κορυφή (400). Η παρουσία των οξειδίων κασσιτέρου ήταν εμφανής σε όλα τα δείγματα και πιο έντονη από ότι στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροαπόθεση συνεχούς ρεύματος.

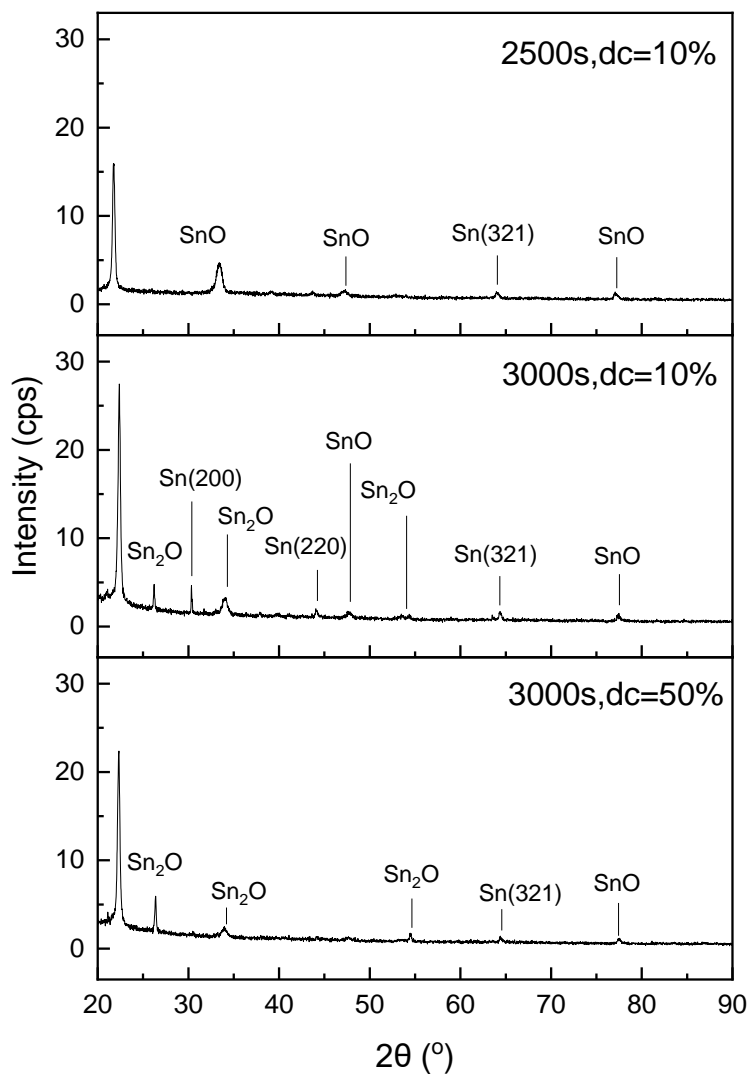


Σχήμα 68: Μικρογραφίες FESEM μετά από παλμική απόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.6V$ vs Ag/AgCl με d.c.=50%. α Εγκάρσια τομή, β. Σύνολο μεμβράνης-Εγκάρσια τομή, γ .Πάνω μέρος μεμβράνης. και 10% δ.Κάτω μέρος μεμβράνης ε.Κάτω μέρος μεμβράνης Εγκάρσια τομή στ. Πάνω μέρος μεμβράνης

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως για d.c.=50% και χρόνο 3000s αναπτύχθηκαν νανοσύρματα μεγαλύτερου πάχους από αυτό των πόρων της μεμβράνης (Σχήμα 68α). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 68β) χωρίς τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου (Σχήμα 68α). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ομοιόμορφη. Για dc= 10% η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά επίσης από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 68δ), όμως δεν πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης και λόγω της ανομοιόμορφης ανάπτυξης των νανοσυρμάτων κάποια αναπτύχθηκαν γρηγορότερα με αποτέλεσμα τη δημιουργία, σε ορισμένα σημεία, στρώματος κασσιτέρου (Σχήμα 68ε). Τα νανοσύρματα είναι συμπαγή και αναπτύσσονται ομοιόμορφα (Σχήμα 68στ).

Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε δυναμικό ίσο με **-1.8V** vs Ag/AgCl για κύκλους d.c.=10% και 50%. Παρατίθενται τα διαγράμματα XRD και οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 69 θα συγκριθούν για τον ίδιο κύκλο d.c. αλλά για διαφορετικούς χρόνους. Για απόθεση με διάρκεια 2500s και dc=10% ταυτοποιήθηκε η κορυφή του κασσιτέρου στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (321), ενώ για απόθεση διάρκειας 3000s ταυτοποιήθηκε η κύριας έντασης κορυφή (200) και οι κορυφές (220) και (321). Τέλος, για απόθεση με διάρκεια 3000s και dc=50% ταυτοποιήθηκε η κορυφή του (321). Η παρουσία οξειδίων ήταν έντονη σε όλα τα δείγματα.



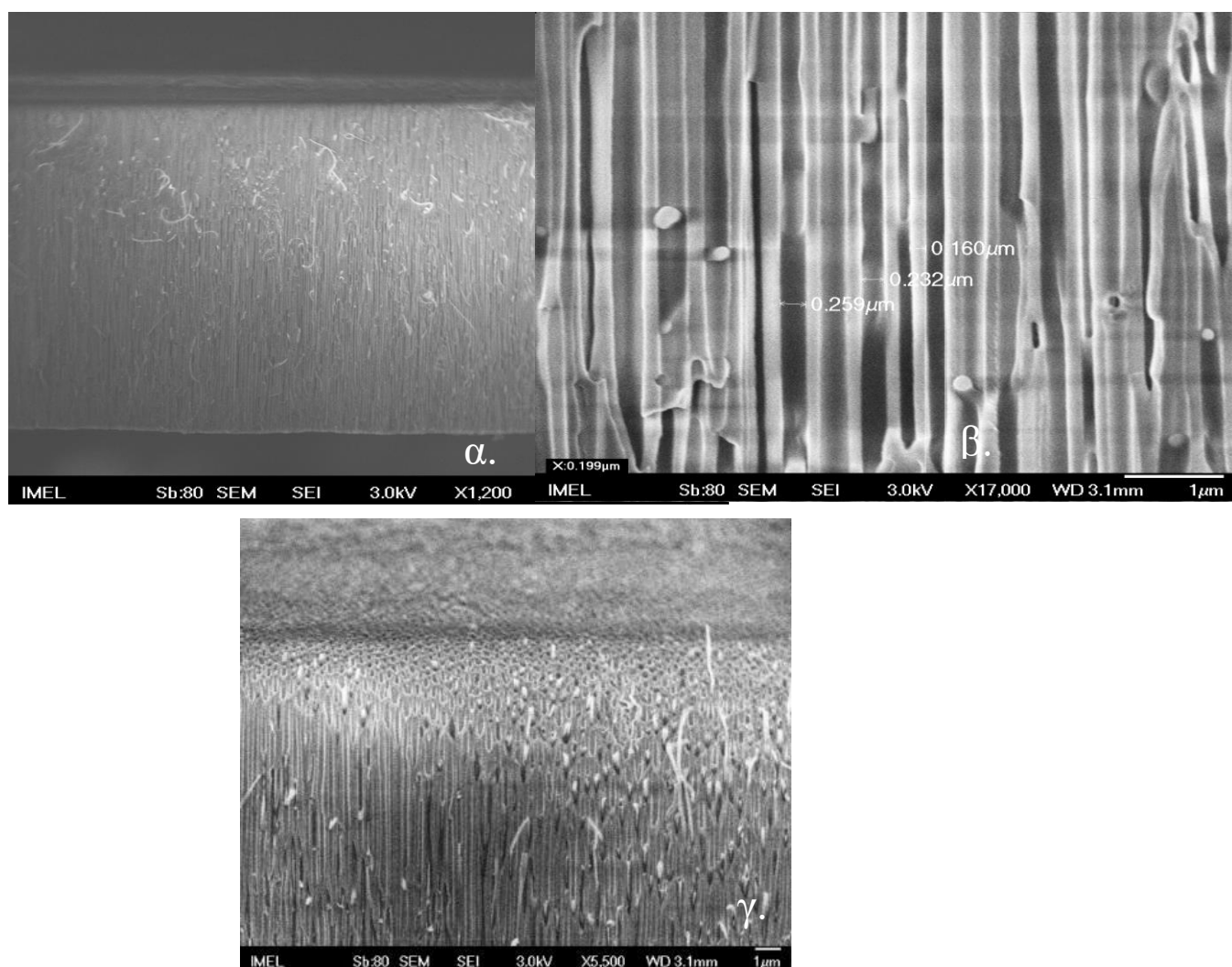
Σχήμα 69: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 100 nm σε δυναμικό $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl και με dc=10%,50%.

Στον Πίνακα 29 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl και dc=10%, θεωρώντας τις κορυφές (200) και (321) ως κορυφές κύριας έντασης και ίσες με το 100%.

Πίνακας 29: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgC και $dc=10\%$.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση dc=10%, 2500s	Σχετική ένταση dc=10%, 3000s
200	30.645	-	100%
220	32.019	-	36.5%
321	64.578	100%	45.3%

Παρατηρείται ότι στα δύο δείγματα εμφανίζονται μεγάλες διαφορές, καθώς εμφανίζουν ως κύριας έντασης κορυφή διαφορετικές κορυφές. Επιπλέον, η κύρια έντασης κορυφή (200) και ίση με 100%, όπως και η δευτερεύουσα κορυφή (220) του δείγματος των 3000 s δεν εμφανίζονται στο δείγμα των 2500 s.



Σχήμα 70: Μικρογραφίες FESEM μετά από παλμική ηλεκτροαπόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 100 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl με d.c.=10%. α. Σύνολο μεμβράνης, γ. Εγκάρσια τομή, και γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως για d.c.=10% και χρόνο 3000s η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 70α) και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 70α,γ) χωρίς τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου (Σχήμα 70γ). Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων είναι ομοιόμορφη και σχηματίζονται συμπαγείς δομές (Σχήμα 70β).

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με παλμικό ρεύμα σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 100 nm προέκυψαν για δυναμικό $-1.8 V$ vs Ag/AgCl και $dc=10\%$ για 3000 s. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και παρήχθησαν ομοιογενή και συμπαγή νανოსύματα που έφτασαν μέχρι το πάνω μέρος των πόρων, μεμβράνης, χωρίς το σχηματισμό φιλμ κασσιτέρου στην επιφάνεια της μεμβράνης και έχουν μήκος όσο και το μήκος της μεμβράνης. Τα νανοςύματα που παρήχθησαν είναι μικτά νανοςύματα κασσιτέρου και οξειδίων του κασσιτέρου.

5.4.2. Παλμική (PC) ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm

Αυτή η σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο την παρασκευή νανοσυρμάτων κασσιτέρου με χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC ηλεκτροαπόθεση) σε πορώδεις μεμβράνες ανοδιωμένης αλούμινας με διάμετρο πόρων 200 nm. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων επιλέχθηκαν τα δυναμικά απόθεσης $V_{on} = -1.6V$ και $-1.8V$ vs Ag/AgCl, όπως προέκυψαν από την ηλεκτροαπόθεση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και το δυναμικό χαλάρωσης $V_{off} = -0.6 V$ vs Ag/AgCl. Για κάθε δυναμικό δοκιμάστηκαν διαφορετικού χρόνου κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης παλμών.

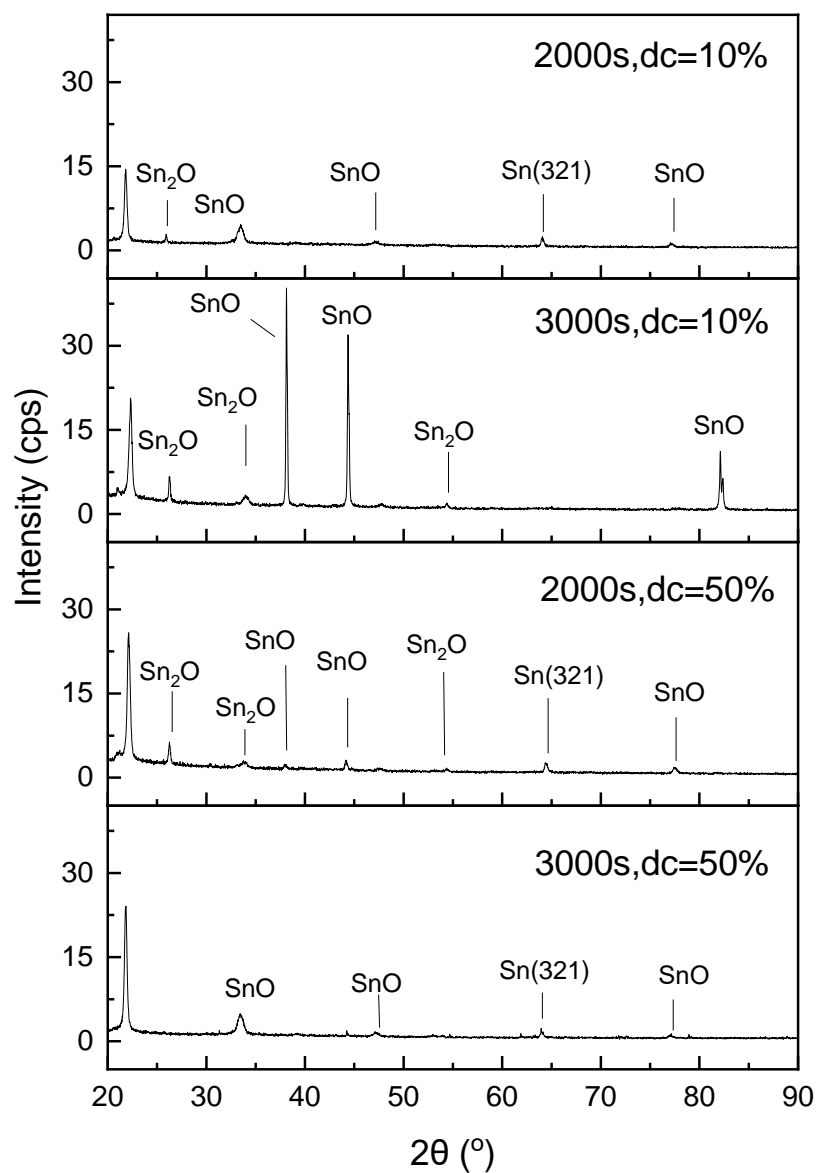
Στον Πίνακα 30 γίνεται συνοπτική παρουσίαση των πειραμάτων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης κασσιτέρου σε μεμβράνη ανοδιωμένης αλούμινας με πόρους διαμέτρου 200nm.

Πίνακας 30: PC ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου σε ΑΑΟ με πόρους διαμέτρου 200 nm

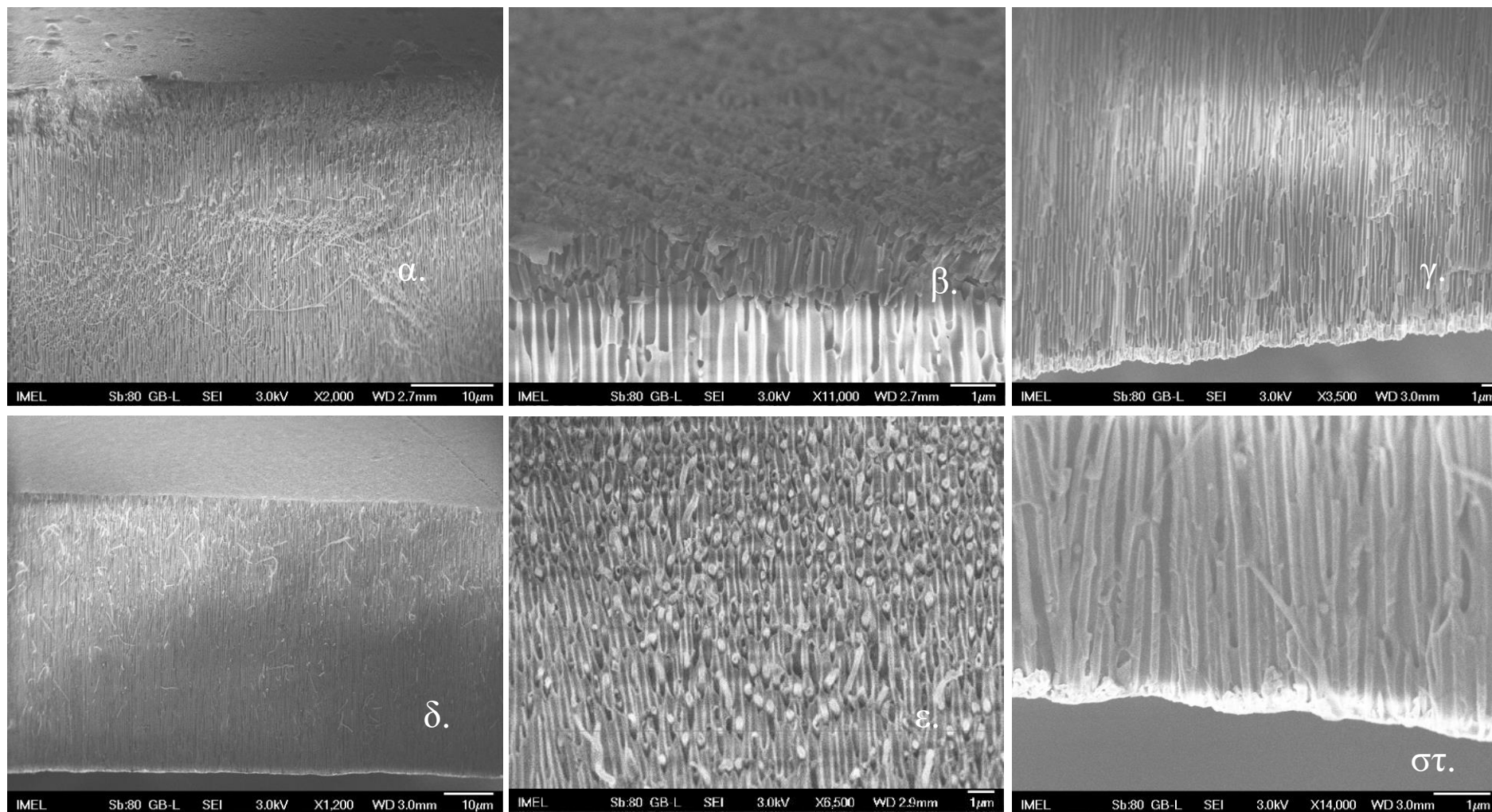
Κασσίτερος-PC-200nm-100Hz	
V_{on} =-1.6V vs Ag/AgCl	V_{on} =-1.8V vs Ag/AgCl
T1, dc=50%, toλ=2000s	U1, dc=50%, toλ=3000s
T2, dc=10%, toλ=2000s	U2, dc=10%, toλ=3000s
B1, dc 50%, toλ=1000s	C1, dc 50%, toλ=1700s
B2, dc=10%, toλ=1000s	C2, dc=10%, toλ=1700s

Χρησιμοποιήθηκε δυναμικό ίσο με **-1.6V** vs Ag/AgCl για κύκλους d.c= 10% και 50%. Παρατίθενται τα διαγράμματα XRD και οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση του δυναμικού αυτού.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 71 θα συγκριθούν για τον ίδιο d.c., αλλά για διαφορετικούς χρόνους. Για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 2000s και dc=10% ταυτοποιήθηκε η κορυφή του κασσιτέρου στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (321), ενώ για διάρκεια 3000 s δεν ταυτοποιήθηκε καμία κορυφή. Για ηλεκτροαπόθεση με διάρκεια 2000s και κύκλο d.c.=50% ταυτοποιήθηκε η κορυφή (321), όπως και για διάρκεια 3000s. Η παρουσία των οξειδίων σε όλα τα δείγματα ήταν έντονη.



Σχήμα 71: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με παλμικό ρεύμα PC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200 nm σε δυναμικό $V_{\text{app}} = -1.6\text{V}$ vs Ag/AgCl και dc=10%,50%.

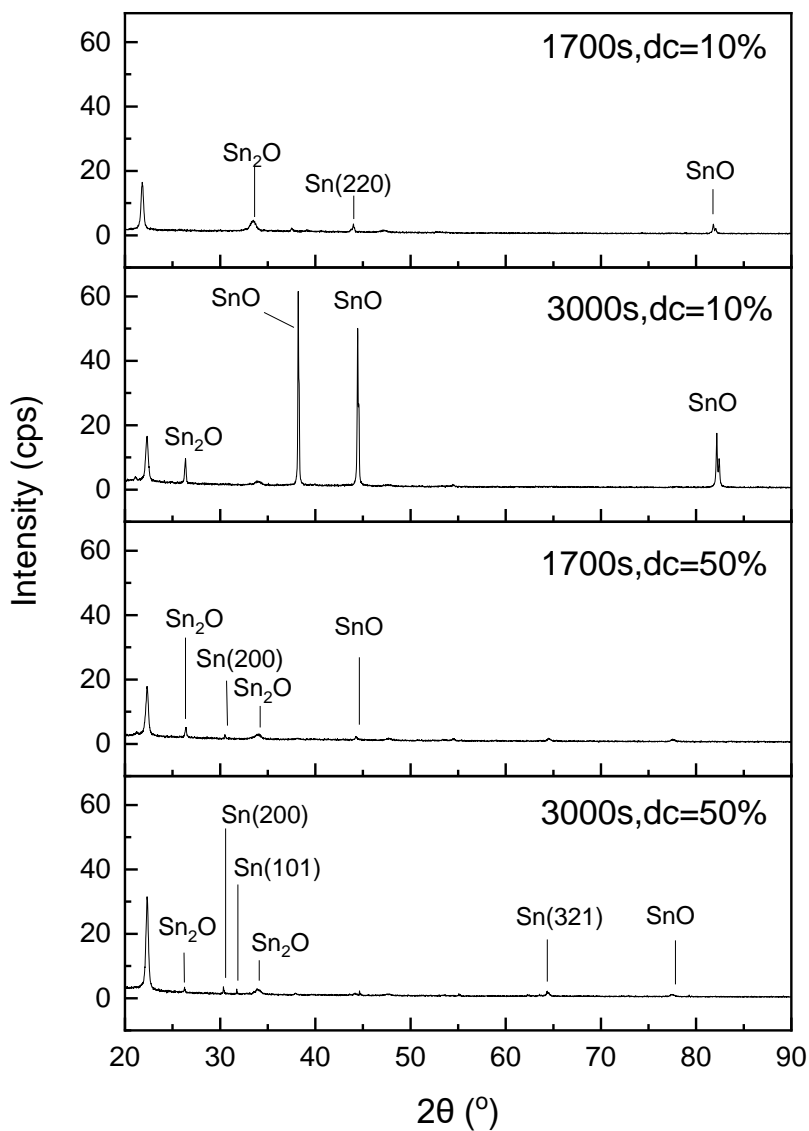


Σχήμα 72: Μικρογραφίες FESEM μετά από παλμική απόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1,6V$ vs Ag/AgCl με d.c.=50%. α. Πάνω μέρος – Εγκάρσια τομή, β. Πάνω μέρος μεμβράνης, γ. Κάτω μέρος μεμβράνης, και 10% δ. Σύνολο μεμβράνης ε. Κάτοψη μεμβράνης στ. Κάτω μέρος μεμβράνης

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως για χρόνο απόθεσης 2000s και d.c.=50% αναπτύχθηκαν συμπαγή και ομοιόμορφα νανοσύρματα. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 72γ) και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 72β). Λόγω της ανομοιόμορφης ανάπτυξης κάποια νανοσύρματα αναπτύχθηκαν γρηγορότερα, με συνέπεια τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου σε ορισμένα σημεία της μεμβράνης (Σχήμα 72α). Για χρόνο απόθεσης 2000s και κύκλο 10% η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 72ε), και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης χωρίς τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου (Σχήμα 72γ,στ).

Τέλος, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD και οι μικρογραφίες FESEM για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl και κύκλους d.c.=10% και 50%.

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X του Σχήματος 73 θα συγκριθούν για τον ίδιο κύκλο d.c., αλλά για διαφορετικούς χρόνους. Για απόθεση με διάρκεια 1700s και d.c.=10%, ταυτοποιήθηκε η κορυφή του κασσιτέρου στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (220), ενώ για διάρκεια 3000 s δεν ταυτοποιήθηκε καμία κορυφή κασσιτέρου. Για απόθεση διάρκειας 1700 s και d.c.=50% ταυτοποιήθηκε η κορυφή (200), ενώ για διάρκεια 3000 s με dc= 50% ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές του κασσιτέρου με κορυφή κύριας έντασης στο κρυσταλλικό επίπεδο με προσανατολισμό (200) και οι κορυφές (101) και (321). Η παρουσία των οξειδίων σε όλα τα δείγματα ήταν έντονη.



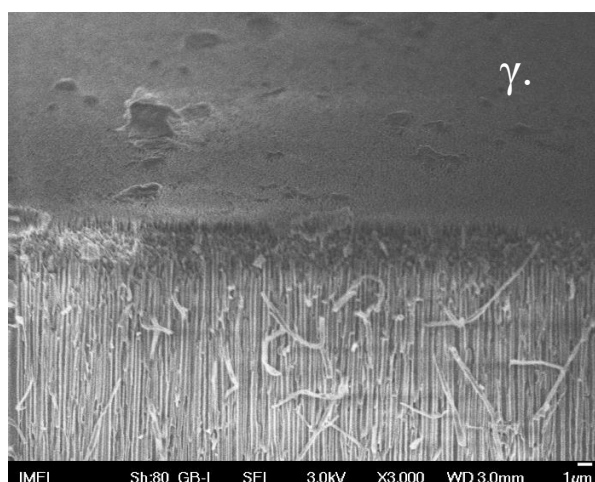
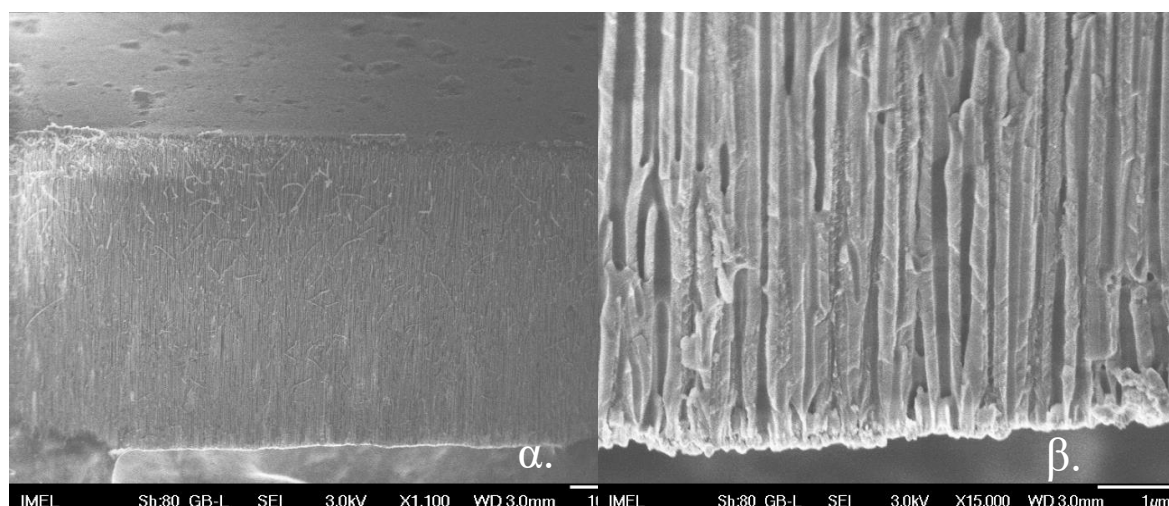
Σχήμα 73: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, μετά την ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου με συνεχές ρεύμα DC σε μεμβράνη με διάμετρο πόρων 200nm σε δυναμικό $V_{\text{app}} = -1.8\text{V}$ vs Ag/AgCl με dc=10%,50%.

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζονται οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του κασσιτέρου, για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{\text{app}} = -1.8\text{V}$ vs Ag/AgCl και dc=50% θεωρώντας την κορυφή (200) ως κορυφή κύριας έντασης και ίση με το 100% .

Πίνακας 31: Σχετικές εντάσεις των κορυφών του χαλκού για τα δείγματα που αποτέθηκαν με χρήση δυναμικού $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgC και $dc=50\%$.

Κορυφή	2θ (°)	Σχετική ένταση $dc=10\%$, 1700s	Σχετική ένταση $dc=10\%$, 3000s
200	30.645	100%	100%
101	32.019	-	54.1%
321	64.578	-	54%

Παρατηρείται ότι οι κορυφές (101) και (321) δεν εμφανίζονται για το δείγμα των 1700 s. Οι διαφοροποιήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν σε επιταξιακά φαινόμενα, λόγω του στρώματος χρυσού που αποτέθηκε κατά την προετοιμασία της μεμβράνης ή στον τυχαίο προσανατολισμό που ίσως ευνοείται στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης.



Σχήμα 74: Μικρογραφίες FESEM μετά από παλμική απόθεση χαλκού σε μεμβράνες AAO με πόρους διαμέτρου 200 nm σε δυναμικό απόθεσης $V_{app} = -1.8V$ vs Ag/AgCl με κύκλο d.c.=10%. α. Σύνολο μεμβράνης, β. Κάτω μέρος μεμβράνης, γ. Πάνω μέρος μεμβράνης.

Οι μικρογραφίες FESEM έδειξαν πως για χρόνο απόθεσης 3000s και κύκλο 10% αναπτύχθηκαν συμπαγή νανοσύρματα. Η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ξεκινά από το κάτω μέρος του πόρου (Σχήμα 74α,β) και φαίνεται να πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων μέχρι την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 74γ). Ωστόσο, λόγω της ανομοιόμορφης ανάπτυξης, κάποια νανοσύρματα αναπτύχθηκαν γρηγορότερα, με συνέπεια τη δημιουργία συμπαγούς στρώματος κασσιτέρου σε ορισμένα σημεία της μεμβράνης (Σχήμα 74α,γ).

Τα βέλτιστα αποτελέσματα για την ηλεκτροπόθεση κασσιτέρου με χρήση παλμικού ρεύματος σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου $d=200\text{ nm}$ προέκυψαν για δυναμικό -1.6 V vs Ag/AgCl και $dc=10\%$ για $3000s$. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και παρήχθησαν ομοιογενή και συμπαγή νανοσύρματα που έφτασαν μέχρι το πάνω μέρος των πόρων, μεμβράνης, χωρίς τον σχηματισμό φιλμ κασσιτέρου στην επιφάνεια της μεμβράνης και έχουν μήκος όσο και το μήκος της μεμβράνης. Τα νανοσύρματα που παρήχθησαν είναι μικτά νανοσύρματα κασσιτέρου και οξειδίων του κασσιτέρου.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα των πειραμάτων της συνεχούς (DC) και παλμικής (PC) ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου, με χρήση εμπορικών μεμβρανών ανοδιωμένης αλούμινας σε μεμβράνες με πόρους διαμέτρου 100 και 200 nm. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού, η τιμή του κύκλου φόρτισης-εκφόρτισης (d.c) στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος, ο συνολικός χρόνος απόθεσης καθώς και η διάμετρος των μεμβρανών. Στόχος ήταν η παρασκευή ομοιόμορφων νανοσυρμάτων τόσο στο πλάτος όσο και στο μήκος και για τις δύο περιπτώσεις μεταλλικών νανοδομών.

Κατά την απόθεση σε συνεχές ρεύμα έγινε εφαρμογή των τιμών δυναμικών -0.1V,-0.3V και -0.6V vs Ag/AgCl για τον χαλκό και -1.6V, -1.7V και -1.8V vs Ag/AgCl για τον κασσίτερο.

Όσον αφορά στον χαλκό που ηλεκτροαποτέθηκε σε μεμβράνες με διάμετρο πόρων 100nm και 200nm καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν στην εφαρμογή παλμικού ρεύματος με δυναμικό -0.6 vs Ag/AgCl και dc=10%, με διάρκεια 2000 και 2200 s αντίστοιχα. Για την ηλεκτροαπόθεση σε μεμβράνη με πόρους 100nm ο ρυθμός ανάπτυξης των τυχαία προσανατολισμένων νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και δημιουργήθηκαν συμπαγή νανοςύρματα σε όλο το μήκος της μεμβράνης, χωρίς τη δημιουργία φιλμ χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης. Για την ηλεκτροαπόθεση σε μεμβράνη με πόρους 200 nm ο ρυθμός ανάπτυξής τους είναι ομοιόμορφος, ενώ παρατηρείται ενίσχυση της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών στο επίπεδο (311).

Για τον κασσίτερο που ηλεκτροαποτέθηκε σε μεμβράνες με διάμετρο πόρων 100nm πιο αποτελεσματικές συνθήκες ήταν αυτές του παλμικού ρεύματος με δυναμικό -1.8V vs Ag/AgCl και dc=10% με διάρκεια απόθεσης 3000 s, όπου ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και παρήχθησαν ομοιογενή και συμπαγή νανοςύρματα που έφτασαν μέχρι το πάνω μέρος των πόρων, μεμβράνης, χωρίς τον σχηματισμό φιλμ κασσιτέρου στην επιφάνεια της μεμβράνης. Τα νανοςύρματα που παρήχθησαν είναι μικτά νανοςύρματα κασσιτέρου και οξειδίων του κασσιτέρου.

Αντίστοιχα για τις μεμβράνες 200 nm τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος στα -1.8V vs Ag/AgCl διάρκειας 2500 s, όπου ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και πραγματοποιήθηκε πλήρωση των πόρων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπαγών και ομοιογενών νανοσυρμάτων. Η παρουσία οξειδίων παρόλα αυτά είναι έντονη όπως και στην περίπτωση μεμβρανών με μικρότερη διάμετρο πόρων $d=100\text{ nm}$. Επίσης, προέκυψαν πολύ καλά αποτελέσματα και με τη χρήση παλμικού ρεύματος -1.6V vs Ag/AgCl με $dc=10\%$ με διάρκεια 3000 s, όπου ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων ήταν ομοιόμορφος και παρήχθησαν ομοιογενή και συμπαγή νανοςύρματα που έφτασαν μέχρι το πάνω μέρος των πόρων, μεμβράνης, χωρίς τον σχηματισμό φιλμ κασσιτέρου στην επιφάνεια της μεμβράνης και έχουν μήκος όσο και το μήκος της μεμβράνης. Τα νανοςύρατα που παρήχθησαν είναι μικτά νανοςύρματα κασσιτέρου και οξειδίων του κασσιτέρου. Η περίθλαση ακτίνων X έδειξε πως τα παραγόμενα νανοςύρματα είναι πολυκρυσταλλικά, και η παρουσία οξειδίων στην περίπτωση του κασσιτέρου είναι έντονη, ειδικά στην ηλεκτροαπόθεση με παλμικό ρεύμα.

Η παράλληλη έκλυση υδρογόνου ήταν παρούσα σε όλα τα εφαρμοζόμενα δυναμικά αναγωγής, δημιουργώντας προβλήματα στην ομοιόμορφη ανάπτυξη των νανοσυρμάτων. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης δημιουργούνται φυσαλίδες που παγιδεύονται εντός του πόρου και εμποδίζουν την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων μέχρι το τέλος του πόρου. Επιπλέον, η κένωση των πόρων από ηλεκτρολύτη οδηγεί στη δημιουργία κενών και ασυνεχειών στην ανάπτυξη των νανοσυρμάτων λόγω της εξάντλησης των προς αναγωγή ιόντων του μετάλλου τόσο στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου. Προκύπτει, λοιπόν, ότι για τη σύνθεση νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου από τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος δεν ευνοείται η ανάπτυξη συμπαγών και ομοιόμορφων σε μήκος νανοσυρμάτων. Ειδικότερα, στην περίπτωση του διαλύματος κασσιτέρου λόγω της έκλυσης του υδρογόνου, καθώς και της μη πλήρωσης των πόρων από τον ηλεκτρολύτη και επομένως απουσία ιόντων μετάλλου, οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές στην τιμή του pH εντός των πόρων σε σχέση με την τιμή του κύριου όγκου του διαλύματος. Αυτή η μεταβολή είναι πιθανό να έχει ως αποτέλεσμα να μην αναχθεί ο κασσίτερος σε μεταλλικό κασσίτερο αλλά σε ενδιάμεσα προϊόντα όπως τα οξείδια.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος ωστόσο αποτελεί λύση στα παραπάνω προβλήματα καθώς η καθυστέρηση μεταξύ των εφαρμοζόμενων παλμών βοηθά την αναπλήρωση των πόρων με ηλεκτρολύτη και συνεπώς με ιόντα του μετάλλου και οι φυσαλίδες υδρογόνου που δημιουργούνται εντός των πόρων μπορούν να απελευθερωθούν αποτελεσματικά κατά τη διάρκεια του παλμού χαλάρωσης, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό ομοιογενών νανοσυρμάτων.

Οι χρόνοι ηλεκτροαπόθεσης που εφαρμόστηκαν είχαν ως στόχο τη διερεύνηση των μορφολογικών και δομικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων νανοσυρμάτων, όπως το μήκος, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών, καθώς και ο ρυθμός και η ομοιομορφία της ανάπτυξης. Εφόσον, παρήχθησαν συμπαγή νανοσύρματα με ομοιόμορφο ρυθμό ανάπτυξης σε ορισμένα δυναμικά και χρόνους απόθεσης, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών συνεχούς και παλμικού ρεύματος (Ton, Toff) μπορούν να παραχθούν συμπαγή νανοσύρματα με ελεγχόμενο και ομοιογενές μήκος. Επομένως, είναι εφικτό με τον έλεγχο του μήκους ανάλογα με τον χρόνο απόθεσης και το κατάλληλο δυναμικό να παραχθούν ακόμα και μικτά νανοσύρματα, με δύο ή περισσότερα υλικά.

Κεφάλαιο 7: Μελλοντικές κατευθύνσεις

Ως συνέχεια της παρούσας διερεύνησης για το δομικό χαρακτηρισμό νανοσυρμάτων χαλκού και κασσιτέρου που ηλεκτροαποτέθησαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος προτείνεται η αλλαγή ορισμένων παραμέτρων και συνθηκών, καθώς και η περαιτέρω μελέτη ορισμένων ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοσυρμάτων.

Ειδικότερα προτείνεται:

1. Χρήση διαφορετικού τύπου λουτρού χαλκού και κασσιτέρου, όσον αφορά στη σύσταση και τα πρόσθετα.
2. Χρήση διαφορετικών μεμβρανών απόθεσης, όσον αφορά στο υλικό και τη διάμετρο των πόρων.
3. Απόθεση νανοσυρμάτων με χρήση συνεχούς ρεύματος σε ενδιάμεσα δυναμικά από αυτά που ελέγχθησαν.
4. Απόθεση νανοσυρμάτων με χρήση παλμικού ρεύματος στα ίδια δυναμικά που δοκιμάστηκαν, αλλά με χρήση διαφορετικών κύκλων απόθεσης.
5. Μελέτη ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοσυρμάτων και η επίδραση του μήκους και της διαμέτρου σε αυτές.

Βιβλιογραφία

1. Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology - Bhushan Editor, 3rd edition, 2017
2. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004
3. Guozhong Cao, Nanostructures & Nanomaterials, Imperial College Press
4. George W. Hanson-Pearson Fundamentals of Nanoelectronics
5. Λούρου Σταυρούλα Νανοτεχνολογία και εφαρμογές, Λαμία 2012
6. Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan and A Basumallick, Bull. Mater. Sci., Vol.30, No.3, June 2007, 271-290
7. Abbash Hashim, Nanowires - Implementations and Applications (2011)
8. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed. Wiley 2006.
9. N. Kanani, Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice, 1st ed. Elsevier
10. M.A. Brimi, J.R. Luck, Electrofinishing, Elsevier, NY, 1965, pg.201-217
11. J. Horner, A. Kelite, Electroplating, in ECT (online), posting date: December 4, 2000
12. Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1994
13. L. Antropov, Theoretical Electrochemistry, 2nd ed, Mir Publishers, Moscow, 1977
14. T. Watanabe, Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, 1st ed. Elsevier, 2004
15. Ανδρομάχη Η. Μητροκόστα, Ηλεκτροχημική παρασκευή νανοσυρμάτων νικελίου σε πορώδεις δομές (templates) ανοδιωμένης αλούμινας, Μεταπτυχιακή εργασία ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», ΕΜΠ, 2011

16. C.C. Koch, Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications, 2nd ed. William Andrew, Inc. 2007
17. 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
18. 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.
19. Ali Eftekhari, Nanostructured Materials in Electrochemistry, Wiley VCH, Weinheim Germany 2008.
20. Sanjeev Kumar and S.K. Chakarvarti, Journal of Experimental Nanoscience Vol. 5, No. 2, April 2010, 126–133.
21. Jinxia Xu, Xinmin Huang, Materials Letters 62,(2008),1491-1494.
22. Kornelius Nielsch, Frank Müller, An-Ping Li, and Ulrich Gösele, Adv. Mater. 2000, 12, No. 8 582-586.
23. Thierry Djenizian, Ilie Hanzu, Marielle Eyraud, Lionel Santinacci Electrochemical fabrication of tin nanowires: A short review, C. R. Chimie 11 2008, 995-1003
24. C.L. Rinne, J.J. Hren, P.S. Fedkiw, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C150.
25. S. Nakanishi, K. Fukami, T. Tada, Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9556.
26. A.B. Mandal, B.U. Nair, D. Ramaswamy, Langmuir 4 (1988) 736.
27. A. Aragon, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 58
28. Junping Dong, Linxiao Ren, Yuan Zhang, Xiaoli Cui, Pengfei Hu, Jiaqiang Xu, Direct electrodeposition of cable-like $CuO@Cu$ nanowires array for non-enzymatic sensing, Talanta 132 (2015) 719–726
29. Abbash Hashim, ,Για μεθόδους παρασκευής Nanowires - Implementations and Applications (2011)
30. Pallavi Rana, R.P. Chauhan Size and irradiation effects on the structural and electrical properties of copper nanowires, Physica B 451 (2014) 26–33

31. T. Gao, G.W. Meng, J. Zhang, Y.W. Wang, C.H. Liang, J.C. Fan, L.D. Zhang, Template synthesis of single-crystal Cu nanowire arrays by electrodeposition, *Appl. Phys. A* 73, 251–254 (2001)
32. Y. Konishi ,1, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka,R. Ishii , Y. Ito, Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 149-153
33. Nathan J. Gerein and Joel A. Haber, Effect of ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates, , *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 17372-17385
34. Yueh-Hsun Lee, Ing-Chi Leu, Min-Tao Wu , Jung-Hsien Yen, Kuan-Zong Fung, Fabrication of Cu/Cu₂O composite nanowire arrays on Si via AAO template-mediated electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds* 427 (2007) 213–218
35. Xingmin Liu and Yanchun Zhoua, Electrochemical synthesis and room temperature oxidation behavior of Cu nanowires, *J. Materials Research Society* , Vol. 20, No. 9 (2005) 2371-2378
36. M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata,,Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 205–212
37. Florian Maurer, Joachim Brotz, Shafqat Karim, Maria Eugenia Toimil Molaes, Christina Trautmann and Hartmut Fuess, Preferred growth orientation of metallic fcc nanowires under direct and alternating electrodeposition conditions, , *Nanotechnology* 18 (2007) 135709
38. S. Thongmee , H.L. Pang , J. Ding , J.Y. Lin, Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2712–2716
39. Rosalinda Inguanta, Salvatore Piazza, Carmelo Sunseri, Influence of the electrical parameters on the fabrication of copper nanowires into anodic alumina templates, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8816–8823
40. C.-K. Chung, C.Y. Yang, M.W. Liao¹, S.L. Li, Fabrication of copper nanowires using overpotential electrodeposition and anodic aluminium oxide template, *Micro & Nano Letters*, 2013, Vol. 8, Iss. 10, pp. 579–581

41. Chien-Neng Liao, Yi-Cang Lu, and Di Xu, Modulation of Crystallographic Texture and Twinning Structure of Cu Nanowires by Electrodeposition, , Journal of The Electrochemical Society, 160 (6) D207-D211 (2013)
42. Tao Gao, Guowen Meng, Yewu Wang, Shuhui Sun and Lide Zhang Electrochemical synthesis of copper nanowires, , J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 355–363
43. M. I. Irshad, F. Ahmad, N. M. Mohamed, M. Z. Abdullah, Preparation and Structural Characterization of Template Assisted Electrodeposited Copper Nanowires, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 2548 – 2555
44. Wojciech J. Stepniowski, Marcin Moneta, Krzysztof Karczewski, Marta Michalska-Domanska, Tomasz Czujko, Johannes, M. C. Mol, Josephus, G. Buijnsters Fabrication of copper nanowires via electrodeposition in anodic aluminum oxide templates formed by combined hard anodizing and electrochemical barrier layer thinning, Volume 809, 15 January 2018, Pages 59-66
45. A. M. R. Elbasiony, S. Zein El Abedin, F. Endres, Electrochemical synthesis of freestanding tin nanowires from ionic liquids, , Journal of Solid State Electrochemistry April 2014, Volume 18, Issue 4, pp 951–957
46. Leszek Zaraska, Elżbieta Kurowska, Grzegorz D. Sulka, Marian Jaskuła, Template-assisted fabrication of tin and antimony based nanowire arrays, Volume 258, Issue 24, 1 October 2012, Pages 9718-9722
47. Narinder Kumar, Rajesh Kumar, Sushil Kumar, S.K. Chakarvarti, Structural and electrical studies of template synthesized copper nanowires, Current Applied Physics Volume 14, Issue 11, November 2014, Pages 1547-1552
48. Guojun Song, Xiaoru Li, Yiqian Wang, Zhi Peng, Yonming Yu, Peidong Li, Patterned procedure for template-synthesis and microstructural characterization of copper nanowires, Materials Characterization, Volume 61, Issue 3, March 2010, Pages 371-375
49. Philip, N. Bartlett, Richard Beanland, Jennifer Burt, Mahboba M. Hasan, Andrew L. Hector, Reza J. Kashtiban, William Levason, Andrew W. Lodge, Samuel Marks, Jay Naik, Akhtar Rind, Gillian Reid, Peter W. Richardson, Jeremy Sloan, and David C. Smith Exploration of the Smallest Diameter Tin Nanowires Achievable with Electrodeposition: Sub 7 nm Sn Nanowires

- Produced by Electrodeposition from a Supercritical Fluid, *Nano Lett.* 2018, 18, 941–947
50. Β. Παπάζογλου, *Ναυπηγική Τεχνολογία*, Αθήνα, ΕΜΠ, 1995
 51. Ν. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*, Αθήνα, ΕΜΠ, 1997
 52. J.P. Celis, J.R. Roos, *Surface Engineering-Surface Modification of Materials*, (1984), p.614-627
 53. Κωνσταντίνα Μίχα, *Ηλεκτρολυτική Παρασκευή νανοσυρμάτων Ni σε συνθήκες επιβολής συνεχούς και παλμικού ρεύματος*, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2013
 54. Ηλιόπουλος Ι., Καλαιτζίσης, Σ. (2015). Τεχνικές με μικροδέσμες ηλεκτρονίων.
 55. Καραμπάς, Ι. (2007). Ανάπτυξη μεθόδου για την ταυτοποίηση του πολύμορφου της ρισπεριδόνης σε εμπορικά δισκία, Διπλωματική εργασία.???
 56. Κυριακίδης Γ., & Μπίνας Β. (2014). Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.
 57. Sangwoo Shin, Hyung Hee Cho. 2014. *Electrochimica Acta*. Τόμος. 117: 120–126.
 58. Asep Bayu Dani Nandiyanto, Soon-Gil Kim, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 120, Issue 3, 15 April 2009, Pages 447-453
 59. ,T. Wagner, *Thin Films Science*, T. Wagner, Max-Planck Institute
 60. Χατζιωαννίδης Β., Κεσσόπουλος Ι., *Αναλυτική αναφορά στη νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές της*, 2008
 61. Χ. Γεωργίου Γιαννούλη, *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μαγνητικών κόνεων*, 2012
 62. Επιτροπή των Ευρωπαϊκών κοινοτήτων 2004, *Προς μία ευρωπαϊκή στρατηγική για τη νανοτεχνολογία*
 63. Γκούρας Β., Δούραλη Ι. Α , *Προσομοίωση ελαστοπλαστικής συμπεριφοράς μονοστρωματικού φύλλου νιτρίδιου του Γαλλίου*,., 2015
 64. Παπαμίχου Κλεοπάτρα, *Μαγνητικά Νανοςωματίδια: Σύνθεση, ιδιότητες και βιοϊατρικές εφαρμογές*, 2016

65. Sangwoo Shin, Hyung Hee Cho, *Electrochimica Acta*. Volume 117: 120-126, 2014
66. Information on the FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope), University Nijmegen, Classroom Biology
67. Guozhong Cao*, Dawei Liu, Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays, *Advances in Colloid and Interface Science* 136 (2008) 45–64
68. Ningning Zeng, Shuguang Fan, Jingyi Ma, Yujuan Zhang, Shengmao Zhang, Pingyu Zhang and Zhijun Zhang *Nanowires - New Insight*, Chapter: Synthesis and Application of Copper Nanowires and Silver Nanosheet-Coated Copper Nanowires as Nanofillers in Several Polymers, , IntechOpen , Edited by Khan Maaz, 2017

Βιογραφικό

Προσωπικά Στοιχεία

Διεύθυνση κατοικίας: Αγίου Δημητρίου Όπλων 54, Αθήνα, 10445, Αττική, Ελλάδα
Τηλέφωνο: +302108321879, **κινητό:**+306939039432
e-mail: valeriafounta@gmail.com
Ημερομηνία γέννησης: 14 Οκτωβρίου 1993
Υπηκοότητα: Ελληνική

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- 10/2017-7/2019** Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
ο Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών
- 9/2012-7/2017** Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών
Μεταλλείων - Μεταλλουργών
ο Κατεύθυνση: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών
ο Βαθμός πτυχίου 9,18/10
- 9/2005-6/2011** Λεόντειο Λύκειο Πατησίων, Αθήνα βαθμός: 19,2/20

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 1/2017-7/2017** Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Διπλωματική εργασία: 'Ανάπτυξη τριστρωματικού λεπτού υμενίου
Al-Al₂O₃-Al για τη μελέτη του κβαντομηχανικού φαινομένου της
σήραγγας'.
Επιβλέπων Καθηγητής: Ευάγγελος Χριστοφόρου, Διευθυντής του
Εργαστηρίου Αισθητήρων του Ε.Μ.Π.
- 1-31/7/2016** Πρακτική στο Ελληνικό Ερευνητικό Κέντρο Μετάλλων – ELKEME (R &
D Εταιρεία του Ομίλου Βιοχάλκο)
Εργαστήριο Μεταλλογραφίας και Οπτικής Μικροσκοπίας

ΒΡΑΒΕΙΑ & ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- 2016-2017** Βραβείο Limmat Stiftung, σειρά επιτυχίας κατά την αποφοίτηση: 2^η στο έτος
- 2016-2017** Θωμαΐδειο Βραβείο, λόγω συγκέντρωσης του μεγαλύτερου μέσου όρου
- 2015-2016** Κληροδότημα Ελ.Τσαντίλη, συγκέντρωση του μεγαλύτερου μέσου όρου
- 2012-2013** Κληροδότημα Ι.Ν. Κρητικού, εξαιρετικής επίδοσης στα Μαθηματικά
- 2012-2013** Κληροδότημα Χρ. Παπακυριακόπουλου, εξαιρετική επίδοση στα Μαθηματικά

2011-2006 Απονομή Αριστείου Προόδου και στα 6 έτη της δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

26/10/2017 Συμμετοχή ως ομιλήτρια στο συνέδριο eRA-12 Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο 2017. Πειραιάς, Αθήνα. Πανεπιστήμιο εφαρμοσμένων Επιστημών. ‘Development of an Al/Al₂O₃/Al Nanostructure for NVRAM based on Quantum Tunneling’. Συγγραφείς: Β. Φούντα, Μ. Ζάβαλη.

3/6-6/6/2019 Συμμετοχή με poster στο Συνέδριο ITC-MAM 2019. Βρυξέλλες, Βέλγιο. IEEE Electron Devices Society. ‘Molybdenum as an Alternative Metal: Thin film properties’. Συγγραφείς: Β. Φούντα

ΓΛΩΣΣΕΣ

Ελληνικά Μητρική

Αγγλικά: Εξαιρετική γνώση – προφορική και γραπτή (C2, Proficiency of Proficiency of Michigan, IELTS:7.5/9 , TOEFL iBT:101/120)

French: Πολύ καλή γνώση – προφορική και γραπτή (C1, Certificate Sorbonne C1)

ΓΝΩΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

- Microsoft Office Word,
- Microsoft Office Excel,
- Microsoft Power Point,
- AutoCAD,
- Origin