



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ
ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ
ΜΕΘΥΛΙΟΥ) (ΡΜΜΑ) ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ
ΟΞΥΓΟΝΟΥ (O₂ PLASMA)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΩΜΑΪΣ Κ. ΝΤΑΛΛΑΧΑΝΗ

Χημικός, Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

**ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ
ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ
ΜΕΘΥΛΙΟΥ) (ΡΜΜΑ) ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ
ΟΞΥΓΟΝΟΥ (O₂ PLASMA)**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΩΜΑΪΣ Κ. ΝΤΑΛΛΑΧΑΝΗ

Χημικός, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

...Όποιος τα μεγάλα κοιτάζει,
χάνει τα μικρά, τα εδώ της ζωής.....

«Βάκχες» Ευριπίδης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο: «**Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Επιφανειακά Κατεργασμένου Πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) με Πλάσμα Οξυγόνου (O_2 Plasma).**» εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Νανομηχανικής και Νανοτεχνολογίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011 σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτου.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνετέλεσαν στο να πραγματοποιηθεί και να ολοκληρωθεί η παρούσα μελέτη. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για τη συνεχή καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Αμαλία Σκαρμούτσου για την πραγματοποίηση των πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης, για τις παρατηρήσεις, τις υποδείξεις και τις συμβουλές της, οι οποίες ήταν καθοριστικές για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστήσω, επίσης, τον Δρ. Ευαγ. Γογγολίδη, ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για τη διάθεση των δοκιμών PMMA και για την βοήθειά του με τις υποδείξεις του.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω την ομάδα του εργαστηρίου Νανομηχανικής και Νανοτεχνολογίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την αμέριστη βοήθειά τους και το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που βρίσκονται πάντα δίπλα μου στη ζωή μου και πρωτίστως την οικογένειά μου, που με υποστήριξε και συνεχίζει να με υποστηρίζει με κάθε τρόπο σε όλες μου τις αποφάσεις.

Αθήνα, Ιούλιος 2011

Θωμαΐς Κ. Νταλαχάνη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι **η μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου) (PMMA) ύστερα από κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου (O_2 plasma)**. Η κατεργασία με O_2 plasma είναι μια διαδικασία η οποία μπορεί να τροποποιήσει τη χημεία και την τοπογραφία μιας πολυμερικής επιφάνειας, να δημιουργήσει επιφανειακή νανοδομή και να επηρεάσει τις οπτικές ιδιότητες καθώς και τις ιδιότητες διαβροχής του υλικού. Το PMMA χαρακτηρίζεται ως άμορφο θερμοπλαστικό πολυμερές, το οποίο βρίσκεται εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως στην ιατρική, οδοντιατρική, μικροηλεκτρονική κτλ. Οι χρόνοι κατεργασίας του, στην παρούσα μελέτη, ποικίλλουν (1, 2, 10 και 20 min). Επιπλέον, μελετώνται οι **νανομηχανικές ιδιότητες του PMMA** (κατεργασμένου και μη) όταν σε αυτό έχει **εναποτεθεί φθοράνθρακας (CF)**, ο οποίος επηρεάζει την επιφάνεια του υλικού ως προς τη διαβρεξιμότητά του, μετατρέποντάς τη από υδρόφιλη σε υδρόφοβη.

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης στα διάφορα δείγματα που μελετήθηκαν. Από τα πειράματα ελήφθησαν καμπύλες φορτίου-βάθους διείσδυσης (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης), από όπου με τη μέθοδο του Oliver & Pharr προσδιορίζονται η ακαμψία (S), η σκληρότητα (H) και το μέτρο ελαστικότητας (E). Η μορφολογία των δειγμάτων παρατηρήθηκε από σαρώσεις της προς μέτρηση επιφάνειας (SPM εικόνες). Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκαν οι **δείκτες πλαστικότητας**, όπως: εκθετικός παράγοντας n , % πλαστικότητα, και οι λόγοι H/E και H^3/E^2 . Από τους παραπάνω δείκτες προσδιορίστηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων (ελαστική ή πλαστική), η αντίσταση των δοκιμίων στη φθορά, η πλαστική παραμόρφωση τους στα επιβαλλόμενα φορτία καθώς και η συνάφεια της επικάλυψης CF με το υπόστρωμα.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, έδειξαν ότι οι τιμές H και E του καθαρού PMMA είναι ίσες με 0.29 GPa και 5.5 GPa, αντίστοιχα. Με βάση αυτές τις τιμές παρατηρήθηκε ότι για μικρούς χρόνους κατεργασίας (1 και 2 min) οι τιμές αυξάνονται σε σχέση με το καθαρό PMMA στην επιφάνεια του υλικού ($H \sim 0.60$ GPa, $E \sim 10-12.5$ GPa σε βάθος 50 nm), ενώ παραμένουν περίπου ίδιες μετά τα 50 nm και έως τα 1000 nm. Για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (20 min) οι τιμές H και E είναι μειωμένες στον κύριο όγκο του πολυμερούς ($H \sim 0.04$ GPa, $E \sim 1.8$ GPa σε βάθος 50-1000 nm), ενώ παραμένουν περίπου ίσες πολύ κοντά στην επιφάνεια (~ 50 nm). Επιπλέον, για τα δείγματα με επικάλυψη CF, παρατηρείται ότι το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζει αυξημένες τιμές H και E στη διεπιφάνεια του ($H \sim 0.50$ GPa,

$E \sim 7.0$ GPa στα 50 nm), ενώ για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) οι τιμές είναι μειωμένες ($H \sim 0.15$ GPa, $E \sim 3.4$ GPa σε βάθος 50 nm) σε όλο το βάθος διεύθυνσης έως τα 1000 nm.

Όσον αφορά την πλαστικότητα των δειγμάτων, μέσω του εκθετικού παράγοντα n , βρέθηκε ότι πολύ κοντά στην επιφάνεια όλα τα δείγματα έχουν ιξώδη συμπεριφορά, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη και έως τα 1000 nm παρουσιάζουν πλαστική συμπεριφορά, με εξαίρεση το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma, το οποίο εμφανίζει μόνο ιξώδη συμπεριφορά. Η % Πλαστικότητα των δειγμάτων κατέδειξε ότι όσο αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας με O_2 plasma τόσο αυξάνει η πλαστικότητα των δοκιμών, ενώ η εναπόθεση CF στο κατεργασμένο για 20 min PMMA μαλακώνει ακόμα περισσότερο το υλικό σε σχέση με το αντίστοιχο δοκίμιο χωρίς επικάλυψη.

Επιπρόσθετα, μέσω των λόγων H/E και H^3/E^2 , βρέθηκε ότι η επικάλυψη CF έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα (~ 50 nm) τόσο στα κατεργασμένα δείγματα αλλά και στο καθαρό PMMA. Επίσης, η επικάλυψη CF προσδίδει στο μη κατεργασμένο PMMA ελαστικότερη συμπεριφορά στην επιφάνεια και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά. Για τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min), παρατηρήθηκε μικρή πτώση της ελαστικότητας του υλικού σε μικρά βάθη (85 nm έως 470 nm), η οποία όμως ανακτάται σε μεγαλύτερα βάθη (έως 1000 nm), ενώ για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) το πολυμερές, μετά τα 50 nm, χάνει την ελαστικότητα του, η αντοχή του στη φθορά μειώνεται και συμπεριφέρεται ακόμα πιο πλαστικά μετά την εναπόθεση του CF.

Τέλος, μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων σε συνεργασία με τον Δρ. Ευαγ. Γογγολίδη, ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος μέσω εικόνων SPM, AFM και SEM. Παρατηρήθηκε η δημιουργία τραχύτητας στην επιφάνεια των δοκιμών PMMA που έχουν κατεργαστεί με πλάσμα οξυγόνου, η οποία αυξάνεται από 35 nm έως 11 μ m όσο ο χρόνος κατεργασίας μεγαλώνει από 1 min σε 20 min.

ABSTRACT

Plasma processing modifies the chemistry and topography of polymers' surface, creates nano-scale surface roughness (nanotexturing) and is used for controlling optical, wetting and flow properties as well as surface adsorption. This surface treatment is used in polymer-based micro devices, such as micro optics, micro/nano filters, flexible electronics and bio MEMS.

The present study aims to investigate the nanomechanical properties of a glass polymer -poly(methyl methacrylate) (PMMA)- treated with O₂ plasma for various times (1, 2, 10 & 20 min). Treated and untreated samples were coated with a thin layer of fluorocarbon (CF) (thickness 50nm).

The nanomechanical properties of the samples are tested by using a nanoindentation test instrument. Stiffness (S) values are obtained through Oliver–Pharr model and hardness (H) and elastic modulus (E) values are calculated subsequently. The plastic behavior of the samples was studied by various plasticity indexes, such as indentation index n , % plasticity and the ratios H/E and H^3/E^2 . Surface topography is studied using scanning probe microscope (SPM).

The results reveal that H and E values of plain PMMA are equal to 0.29 GPa and 5.5 GPa, respectively. Plain PMMA coated with CF has higher E and lower H values and as the indentation depth in the CF coating is increased, H and E values reach those of plain PMMA. For 1 and 2 min O₂ plasma treated samples without CF coating, H and E values are higher in the near surface (50 nm), but after a certain indentation depth they reach the values of plain PMMA. As far as the 10 min O₂ plasma etched coated with CF sample is concerned, H & E values are lower (0.1GPa & 3.5GPa, respectively). Furthermore, the treated for 20min with O₂ plasma and coated with CF sample has lower H values in every depth and higher E values in the near surface but above that threshold the values decreased (~2.5GPa).

Moreover, the indentation index showed that all the samples have viscoplastic behavior apart from the PMMA etched for 20 min with O₂ plasma, which has viscous behavior. The % *Plasticity* revealed that the plasticity of the samples increases as the treatment time increases. The ratios H/E and H^3/E^2 revealed good adhesion of the CF coating to the substrate of the samples and exposed reduction of wear resistance and elasticity of the samples which have been treated for 10 and 20 min with O₂ plasma with and without CF coating.

In conclusion, surface topography studied in cooperation with E. Gogolides researcher of Institute of Microelectronics, NCSR Demokritos. As a result, SPM,

AFM, SEM images revealed that plasma treatment of short times induced nanoroughness, while higher etching times led to pillar formations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή	1
2. Πολυμερή	4
2.1 Κατηγορίες πολυμερών.....	4
2.1.1 Κατηγοριοποίηση βάσει της δομής τους.....	4
2.1.2 Κατηγοριοποίηση βάσει των ιδιοτήτων τους.....	5
2.2 Ακρυλικά πολυμερή.....	7
2.3 Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA).....	7
3. Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών	13
3.1 Συμπεριφορά Τάσης- Παραμόρφωσης.....	13
3.2 Ελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών.....	15
3.3 Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών	17
4. Ηλεκτρική Εκκένωση Πλάσματος	20
4.1 Κατηγορίες της ηλεκτρικής εκκένωσης πλάσματος.....	21
4.1.1 Εγχάραξη (plasma etching)	22
4.1.2 Εναπόθεση μέσω πλάσματος (plasma deposition).....	22
4.1.3 Τροποποίηση μέσω πλάσματος (plasma treatment).....	23
4.1.4 Νανοδόμηση (nanotexturing).....	23
5. Η Μέθοδος Της Νανοδιείσδυσης	25
5.1 Βασικές Αρχές Της Τεχνικής Της Νανοδιείσδυσης.....	26
5.2 Αδυναμίες και Περιορισμοί της Νανοδιείσδυσης.....	33
5.3 Νανοδιείσδυση Πολυμερικών Υλικών.....	37
5.3.1 Διορθώσεις Για Την Ανάλυση Ιξωδοελαστικών Υλικών.....	38
5.3.2 Επίδραση Της Τραχύτητας Του Δείγματος.....	39
5.3.3 Επιλογή Ακίδας.....	40

5.4 Πρόσφυση Ακίδας- Δείγματος.....	41
6. Βιβλιογραφική Επισκόπηση των ιδιοτήτων του PMMA	46
<u>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	
7. Προετοιμασία Δειγμάτων	51
8. Πειραματική Διάταξη Νανοδιείσδυσης	53
9. Αποτελέσματα- Συζήτηση Αποτελεσμάτων	57
9.1 Καμπύλες Φόρτισης- Αποφόρτισης.....	57
9.2 Εικόνες Μικροσκοπίου Σάρωσης (SPM).....	60
9.3 Τιμές Σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E).....	64
9.3.1 Τιμές Σκληρότητας (H).....	65
9.3.2 Τιμές Μέτρου Ελαστικότητας (E).....	69
9.4 Δείκτες Πλαστικότητας.....	73
9.4.1 Εκθετικός Παράγοντας και Ποσοστιαία Πλαστικότητα.....	73
9.4.2 Αντοχή Στη Φθορά (H/E) και στην Πλαστική Παραμόρφωση (H^3/E^2).....	87
9.5 Συγκριτικά Αποτελέσματα.....	94
9.5.1 Σύγκριση τιμών Σκληρότητας (H) και Μέτρου Ελαστικότητας.....	94
9.5.1.1 Σύγκριση τιμών Σκληρότητας (H).....	94
9.5.1.2 Σύγκριση τιμών Μέτρου Ελαστικότητας (E).....	98
9.5.2 Σύγκριση τιμών Δείκτη Πλαστικότητας και Ποσοστιαίας Πλαστικότητας.....	103
9.5.4 Σύγκριση των λόγων H/E και H^3/E^2	108
10. Συμπεράσματα	114

1. Εισαγωγή

Μια από τις πιο βασικές κατηγορίες υλικών αποτελεί η μαλακή ύλη ή μαλακή συμπυκνωμένη ύλη, στην οποία περιλαμβάνονται τα εξής υλικά: τα πολυμερή, τα κολλοειδή, τα αμφίφιλα μόρια, οι μεμβράνες, τα μικύλια, τα γαλακτώματα, τα δενδριμερή, οι υγροί κρύσταλλοι, οι πολυηλεκτρολύτες και τα μίγματά τους. Οι δομικές μονάδες των συστημάτων μαλακής ύλης συνήθως είναι τάξης μεγέθους που κυμαίνεται από ένα έως μερικές εκατοντάδες νανόμετρα και γι'αυτό εμπίπτουν στον τομέα της Νανοτεχνολογίας [1,2].

Η μαλακή ύλη συμπεριφέρεται ως ρευστό αλλά και ως στερεό και χαρακτηρίζεται ως ένα ρευστό στο οποίο μεγάλες ομάδες στοιχειωδών μορίων έχουν με κάποιο τρόπο περιοριστεί και έχουν χάσει την ελευθερία κίνησής τους [3]. Η ρευστή και η στερεά κατάσταση ελέγχονται από την εντροπία και από τις διατομικές αλληλεπιδράσεις και από την συνεργασία ελκτικών και απωστικών αλληλεπιδράσεων και ενώ τα μόρια του υγρού μετακινούνται ελεύθερα και μπορούν να αλλάζουν θέσεις, τα μόρια ενός ιδανικού στερεού σταθεροποιούνται στις θέσεις που έχουν καταλάβει [4].

Τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα μαλακά υλικά είναι [5]:

- Η τάξη μεγέθους κυμαίνεται μεταξύ ατομικής και μακροσκοπικής κλίμακας. Τα κολλοειδή έχουν τυπικό μέγεθος μικρότερο από ένα μικρόμετρο, οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν συνολικές διαστάσεις της τάξης των δεκάδων νανομέτρων και οι αυτοοργανωμένες δομές που σχηματίζονται από αμφίφιλα μόρια έχουν διαστάσεις σε παρόμοιο εύρος. Το γεγονός αυτό, για τα πολυμερή, σημαίνει ότι η συμπεριφορά τους δεν εξαρτάται μόνο από τη χημεία των δομικών μονάδων της αλυσίδας, αλλά και από την τοπολογία του μορίου
- Η σημασία των διακυμάνσεων και της κίνησης Brown. Οι δομές της μαλακής ύλης είναι αρκετά μικρές για την κίνηση Brown και οι τυπικές ενέργειες που συνδέονται με τους δεσμούς μεταξύ των δομών και με τις παραμορφώσεις αυτών των δομών είναι συγκρίσιμες σε μέγεθος με τις θερμικές ενέργειες. Τα συστήματα μαλακής ύλης πρέπει να απεικονίζονται να βρίσκονται σε σταθερή κατάσταση τυχαίας κίνησης. Οι πολυμερικές αλυσίδες σε διάλυση συνεχώς κινούνται και περιστρέφονται.

- Η τάση της μαλακής ύλης να αυτοοργανώνεται.

Τα μόρια μπορούν να ενώνονται και να σχηματίζουν υπερμοριακές δομές (όπως τα μικύλλια), οι οποίες αυτοοργανώνονται σε πολύ υψηλό βαθμό. Με αυτό τον τρόπο, δομές τεράστιας πολυπλοκότητας ενώνονται χωρίς εξωτερική παρέμβαση, καθοδηγούμενες από το 2^ο νόμο της θερμοδυναμικής.

Οι εφαρμογές των μαλακών υλικών, και στην προκειμένη εργασία του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου, επεκτείνονται σε αρκετούς τομείς και κατά συνέπεια εντείνεται η προσπάθεια τροποποίησης των ιδιοτήτων τους για τη δημιουργία προηγμένων υλικών (advanced materials), “έξυπνων” πολυμερικών επιφανειών (smart surface polymers) [6,7] και υλικών που θα προσαρμόζονται στις εκάστοτε ανάγκες (tailoring). Οι ιδιότητες που τροποποιούνται μπορεί να αφορούν την διαβρεξιμότητά και τις οπτικές τους ιδιότητες [8], δηλαδή τη δημιουργία υπερυδρόφιλης επιφάνειας με καλές οπτικές ιδιότητες και μικρή ανακλαστικότητα ή τη δημιουργία αυτοκαθαριζόμενης (self-cleaning) υπερυδρόφοβης (SH) επιφάνειας [9] καθώς και επιφανειών με καλές μηχανικές ιδιότητες που θα συνδυάζουν τις κατάλληλες οπτικές ιδιότητες και την κατάλληλη διαβρεξιμότητα [10].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Gompper, G.; Schick, M. *Soft Matter* Vol. 1: Polymer Melts and Mixtures. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30500-9, **2006**.
- [2]. Borsali, R.; Pecora, R. *Soft-Matter Characterization*. Springer ISBN: 978-1-4020-4464-9, **2008**.
- [3]. Witten, T. A. *Insights from Soft Condensed Matter*. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 5367, **1999**.
- [4]. Kleman, M.; Lavrentovich, O. L. *Soft Matter Physics: An Introduction*. Springer-Verlag ISBN: 978-0-387-95267-3, **2003**.
- [5]. Jones, R. A. L. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press New York ISBN: 0-19-850590-6, **2004**.
- [6]. Qing G, Wang X, Fuchs H, Sun T. *J Am Chem Soc.*: 131(24):8370-1, **2009**.
- [7]. Qing G, Wang X, Jiang L, Fuchs H and Sun T, *Soft Matter*, **5**, 2759-2765, **2009**.
- [8]. Gogolides E, Vlachopoulou M., Tsougeni K., Vourdas N., Tserepi A., *Int. J. Nanomanufacturing*, Vol. 6, Nos. 1/2/3/4, **2010**.
- [9]. Ha Soo Hwang, Duck Soo Yuk, So Hee Ko, *Advanced Materials Research (Volumes 93 - 94)*, **2010**.
- [10]. Qinzhuo Liao, Jianyong Huang, Tao Zhua, Chunyang Xiong and Jing Fang/ *Mechanics of Materials* Volume 42, Issue 12, p. 1043-1047, **2010**.

2. Πολυμερή

Ως πολυμερές κατά την IUPAC ορίζεται μια ουσία, που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων [1]. Τα περισσότερα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες χημικά βασίζονται στο στοιχείο του άνθρακα, καθώς και στο υδρογόνο και άλλα αμέταλλα.

Η χρήση των πολυμερών είναι ευρεία δεδομένου των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Είναι εύκαμπτα και εύπλαστα, μπορούν να δημιουργήσουν προϊόντα πολύπλοκων σχημάτων, είναι ανθεκτικά σε διάβρωση και χημική προσβολή, έχουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και σχετικά χαμηλό κόστος. Ως μειονέκτημά τους θεωρείται η ρύπανση που δημιουργούν στο περιβάλλον λόγω δυσκολίας στην ανακύκλωσή τους, η χαμηλή θερμοκρασία τήξεώς τους που τα καθιστά ανεπαρκή για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και οι χαμηλές μηχανικές ιδιότητες (σε σχέση με τα μέταλλα). Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν αξιοσημείωτη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (~ 400 °C) και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αραμιδικές ίνες).

Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την προέλευσή τους, σε φυσικά πολυμερή, τα οποία προέρχονται από τη φύση (όπως φυσικό καουτσούκ, πρωτεΐνες) και σε συνθετικά, τα οποία παράγονται από μικρά μόρια, τα μονομερή, με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση, τον πολυμερισμό, με τον οποίο σχηματίζονται τα μακρομόρια [2]. Επίσης, κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη μικροδομή τους (άμορφα, κρυσταλλικά) και τις ιδιότητές τους (θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ελαστομερή).

2.1 Κατηγορίες πολυμερών

2.1.1 Κατηγοριοποίηση βάσει της δομής τους

Τα πολυμερή, ως προς τη δομή τους, κατηγοριοποιούνται σε κρυσταλλικά, άμορφα και ημικρυσταλλικά [1].

Κρυσταλλικά θεωρούνται τα πολυμερή, όπου τα μακρομόριά τους είναι τοποθετημένα με τάξη ή οργάνωση σε ιδανικούς κρυστάλλους. Στη θερμοκρασία τήξεώς (T_m) τους οι κρύσταλλοι μετατρέπονται σε ένα πλήρως ανοργάνωτο τήγμα.

Τα *άμορφα πολυμερή*, χαρακτηρίζονται και ως υαλώδη πολυμερή, μετατρέπονται σε τήγμα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και μπορούν να θεωρηθούν ως «παγωμένα τήγματα πολυμερών». Τα *ημικρυσταλλικά πολυμερή* είναι συνδυασμός των κρυσταλλικών και άμορφων πολυμερών και αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές.

Καθοριστικής σημασίας για την τελική δομή είναι ο ρυθμός ψύξης τήγματος πολυμερούς. Για μεγάλες ταχύτητες απόψυξης, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να διευθετηθούν και στερεοποιούνται δίνοντας υλικό άμορφο. Γενικά, με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης, αυξάνεται το κλάσμα άμορφων περιοχών, στη μάζα του πολυμερούς. Όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός, οι αλυσίδες έχουν το χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις παράλληλες μεταξύ τους και με τη στερεοποίηση να δώσουν κρυσταλλικό πολυμερές. Ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται μεταξύ 80-90%. Πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, κατά την ελεύθερη στερεοποίησή τους δίνουν κρυσταλλίτες υπό τη μορφή σφαιρών που ονομάζονται σφαιρουλίτες. Η κρυσταλλικότητα ευνοείται από:

- (α) την ύπαρξη δευτερευόντων δεσμών, καθώς προκύπτουν ισχυρές δυνάμεις στο πλέγμα,
- (β) τη συμμετρική δόμηση των μονομερών, καθώς έτσι διευκολύνεται ο σχηματισμός ενός κανονικού πλέγματος,
- (γ) το μικρό μοριακό βάρος που διευκολύνει τη διεύθετηση των μακρομορίων.

2.1.2 Κατηγοριοποίηση βάσει των ιδιοτήτων τους

Βάσει των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τα πολυμερή διαχωρίζονται σε ελαστομερή, θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά [3].

Ελαστομερή ή Ελαστικά είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, ενώ όταν παύσει να εξασκείται η εφελκύουσα δύναμη, έχουν ταχεία και πλήρη επαναφορά που συνοδεύεται από μικρή απώλεια ενέργειας. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά, όμως, οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κύριων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Κατά συνέπεια οι διασταυρώσεις δεν επιτρέπουν καμιά

πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. Παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας υπό συνθήκες πλήρους εκτάσεως [3]. Οι χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυισοπρένιο, το ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, το πολυχλωροπρένιο και τα πολυσιλοξάνια (σιλικόνες).

Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση της επεξεργασίας τους με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα (ή θερμοσκληρυμένα) πολυμερή είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη σκληρότητα, δε μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες. Τα κυριότερα θερμοσκληρυμένα πολυμερή είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίες ή μελαμίνης με φορμαλδεΰδη) και οι πολυεστέρες.

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμιά χημική μεταβολή. Επίσης, τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσης περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα πολυαμίδια (Nylon), το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) καθώς επίσης και η οικογένεια των φθοροπολυμερών.

2.2 Ακρυλικά πολυμερή

Τα ακρυλικά πολυμερή χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες που φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

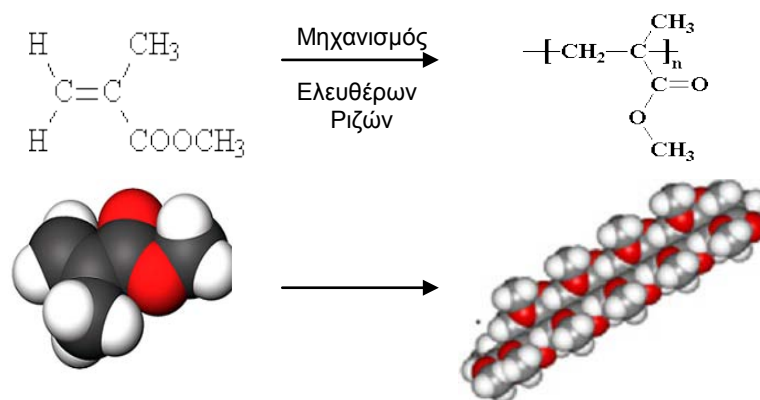
Πίνακας 2.1: Κατηγορίες ακρυλικών πολυμερών

✓ Πολύ(ακρυλικό εστέρα)	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_n\text{---} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$
✓ Πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{---C}]_n\text{---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
✓ Πολυακρυλονιτρίλιο	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_n\text{---} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$

Ως προς την πολικότητά τους το πολυακρυλονιτρίλιο χαρακτηρίζεται ως πολικό πολυμερές, λόγω του μεγάλου αριθμού ισχυρά πολικών ομάδων CN, ενώ ο πολύ(ακρυλικός εστέρας) και το PMMA χαρακτηρίζονται από μικρή πολικότητα, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη της εστερικής ομάδας ως υποκαταστάτη που καθιστά το μόριο ηλεκτρονιόφιλο (προσλαμβάνει ηλεκτρόνια) [1].

2.3 Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA)

Το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) με εμπορική ονομασία “Plexiglas” είναι ένα άμορφο, διαφανές, θερμοπλαστικό πολυμερές, όπου κατά τη χρήση του δεν μεταβάλλονται οι διαστάσεις και ως εκ τούτου εμφανίζει εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Χαρακτηρίζεται ως οργανικό γυαλί καθότι κατέχει 92% διαπερατότητα φωτός, πράγμα που του προσδίδει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές του γυαλιού (ανόργανων γυαλιών). Το μονομερές του είναι το μεθακρυλικό μεθύλιο (MMA) και ο πολυμερισμός του γίνεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών και τεχνική μάζας, διαλύματος, γαλακτώματος και αιωρήματος. Στο Σχήμα 2.1 δίνεται ο συντακτικός και ο στερεοχημικός τύπος του MMA και του PMMA.



Σχήμα 2.1: Συντακτικός και στερεοχημικός τύπος του πολυμερισμού του PMMA.

Το μοριακό βάρος (M.B.) του PMMA εξαρτάται από την ταχύτητα αντίδρασης του πολυμερισμού (μεγαλύτερη ταχύτητα ελαττώνει το M.B. και αντίθετα). Αναφέρεται ότι οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ των 1.0×10^5 και 1.0×10^6 [4, 6].

Οι φυσικές ιδιότητες του PMMA είναι πιθανό να ποικίλουν ανάλογα με το εμπορικό είδος από όπου προέρχεται, καθότι επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τον πολυμερισμό (πίεση, θερμοκρασία κλπ). [4, 5] Στον παρακάτω Πίνακα 2.2 παρατίθενται συνοπτικά οι φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα (ρ), υδατοαπορροφητικότητα, θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), διαλυτότητα στο νερό, οριακή θερμοκρασιακή περιοχή, συντελεστής θερμικής διαστολής, θερμοχωρητικότητα, θερμικός συντελεστής, ηλεκτρική αγωγιμότητα, πορώδες) του PMMA [1, 4, 7-10].

Πίνακας 2.2 : Φυσικές ιδιότητες του PMMA

ρ (g/cm ³)	1.17-1.20	Υδατοαπορροφητικότητα μετά από 24h (%)	0.3-0.4
T_g (°C)	104-106	Διαλυτότητα στο νερό (mg/cm²)	0.03-0.04
Οριακή Θερμ. Περιοχή (°C)	70-100	Συντελεστής θερμικής διαστολής (K ⁻¹)	(2.0-3.0) × 10 ⁻⁴ (<T _g)
Θερμοχωρητικότητα (0-100°C) (kJkg ⁻¹ K ⁻¹)	1.255-1.720	Θερμικός συντελεστής (0-50°C) (Wm⁻¹K⁻¹)	0.193
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	-	Πορώδες (%)	0.8-16

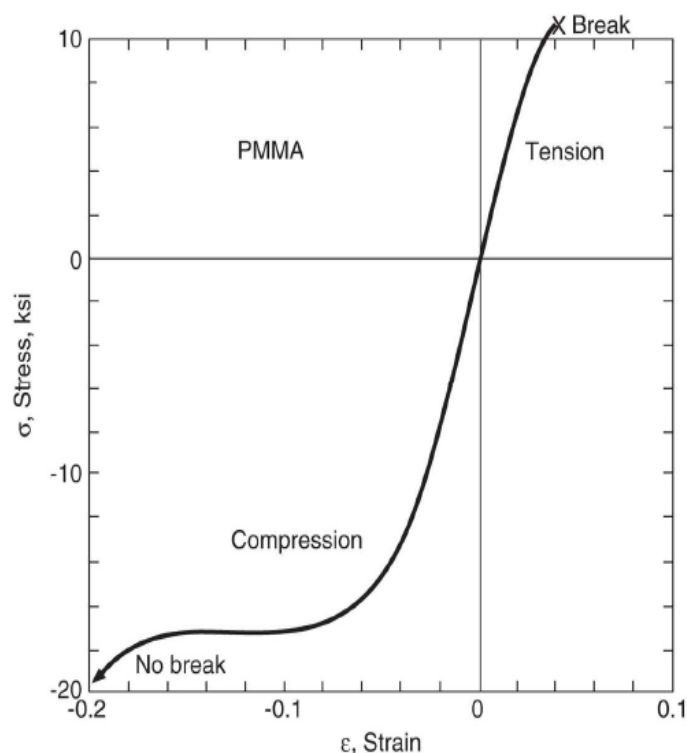
Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το PMMA έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και αντοχή σε ασθενή οξέα, αλκάλια και διαλύματα αλάτων.

Όσον αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες, το PMMA εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά, δηλαδή, η μηχανική του συμπεριφορά μεταβάλλεται ανάλογα με την ταχύτητα φόρτισης ή παραμόρφωσης του [11]. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας (E), του ορίου θραύσης (σ_b) και παραμόρφωσης (ϵ_b) και στο Εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης (stress)- παραμόρφωσης (Strain) του PMMA.

Πίνακας 2.3 : Μηχανικές ιδιότητες του PMMA [12].

E (GPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	IS (J/m)
2.5-3.3	55-75	3-5	10-20

Βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με μείωση του πορώδους και αύξηση της πυκνότητας του πολυμερούς, το οποίο μπορεί να προκληθεί μέσω καλής μηχανικής ανάμιξης κατά τον πολυμερισμό, ελάττωσης του χρόνου ανάδευσης και επιβολή πίεσης [13, 14]. Επίσης, επιτυγχάνεται με προσανατολισμό των φύλλων χυτεύσεως, καθώς και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά [3].



Σχήμα 2.2: Καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης του PMMA σε εφελκισμό (tension) και θλίψη (compression) [15].

Τέλος, το PMMA, λόγω των ιδιοτήτων του, βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς (Σχήμα 2.3). Χρησιμοποιείται στους αγωγούς φωτός (οπτικές ίνες), σε υπαίθριες εφαρμογές, σε λάμπες, σε παράθυρα αεροπλάνων κτλ. Επίσης, λόγω της βιοσυμβατότητάς του χρησιμοποιείται σε ιατρικές και οδοντιατρικές εφαρμογές ως βιοϋλικό σε μορφή νήματος, ράβδου, ιξώδους υγρού και υμενίου, ως οστικό τσιμέντο, στα εμφυτεύματα λόγω ευκολίας μορφοποίησής του, στη γναθοπροσωπική προσθετική για την αποκατάσταση οστικών ελλειμμάτων, στα αρτηριακά μοσχεύματα και σε φακούς επαφής. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε μικροηλεκτρονικά συστήματα και σε βιο-ηλεκτρονικά συστήματα (BioMEMS) [16-25].



Σχήμα 2.3: Χρήση του PMMA σε διάφορους τομείς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Σιμιτζής Ι., Πολυμερή, Σημειώσεις για το μάθημα του 1^{ου} εξαμήνου του ΔΠΜΣ των χημικών μηχανικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα **1994**.
- [2]. Καλφόγλου Ν., Δομή και ιδιότητες μακρομορίων, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα **2002**.
- [3]. Σιμιτζής, Ι.; Τσαγκάρης, Γ.; Ζουμπουλάκης, Λ. Πολυμερή και Σύνθετα υλικά, Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8^{ου} εξαμήνου Χημικών Μηχανικών/Κατεύθυνση Υλικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα, **2009**.
- [4]. Hass S.S, Brauer G.M., Dickson G.: J.B.J.S., 57-A, No. 3, 380-391, **1975**.
- [5]. Lazansky M.G.: Materials for THR- Instructional Course Lecturers. The Amer. Academy of Orthop. Surg., Vol. XXIII, 164-169, **1974**.
- [6]. Eyerer P., Jin R., J. Blom. Mat. Res., 20 (8), 1057- 1094, **1986**.
- [7]. Palacio M., Bhushan B., Ferrell N., Hansford D., Sensors and Actuators A 135, 637–650, **2007**.
- [8]. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), Polymer Handbook, Wiley, New York, **1999**.
- [9]. J.E. Mark, Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [10]. F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, Wiley, New York, **1984**.
- [11]. Pelletier H., Mendibide C, Riche A., Progress in Organic Coatings 62, 162–178, **2008**.
- [12]. James E. Mark editor, Physical properties of polymers handbook second edition, Springer.
- [13]. Davies J. P., O' Connor D. O., Burke D., Jasty M., Harris W.H. Clin. Orthop. R.R., No. 229, Apr., 156-161, **1988**.
- [14]. Boger A, Bisig A, Bohner M, Heini P, Schneider E. J Biomater Sci Polym Ed.; 19(9):1125-42, **2008**.
- [15]. Dowling E. N. "Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue" Third Edition, Pearson Education, **2007**.
- [16]. Palacio M., Bhushan B., Ferrell N., Hansford D., Sensors and Actuators A 135, 637–650, **2007**.
- [17]. Bhushan B. *Adhesion and striction: mechanisms, measurement techniques and methods for reduction*. J Vac Sci Technol B; 21:2262-96, **2003**.
- [18]. Bhushan B. "Springer handbook of nanotechnology". 2nd ed. Heidelberg, Germany: Springer; **2007**.
- [19]. Bushan B. "Nanotribology and nanomechanics- an introduction". 2nd ed. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag; **2008**.
- [20]. Bhushan B. "Tribology and mechanics of magnetic storage systems". 2nd ed. New York: Springer- Verlag; **1996**.
- [21]. Bhushan B. "Tribology issues and opportunities in MEMS". Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers; **1998**.

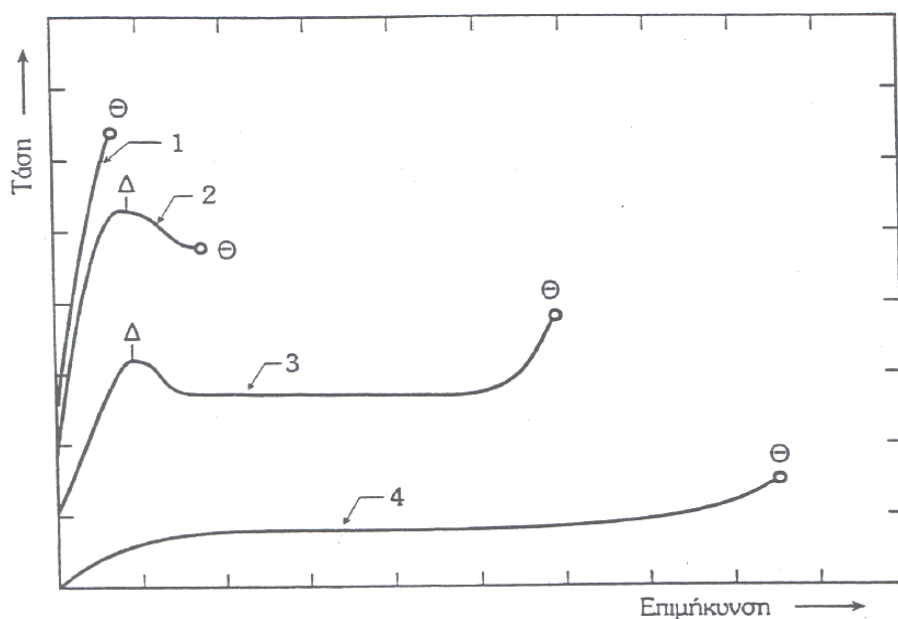
- [22]. Bhushan B. "Modern tribology handbook, vol. 1- Principles of tribology, vol. 2- Materials, coating and industrial applications". Boca Raton, FL: CRC Press Inc.; **2001**.
- [23]. Schmalenberg K. E, Buettner H. M., Uhrich K. E., *Biomaterials* 25 (2004) 1851–1857
- [24]. Park J. H., Lee S. H., Choi K. H., Noh H. S., Lee J. W., Pearton S. J., *Thin Solid Films* 518, 6465–6468, **2010**.
- [25]. Palacio M., Bhushan B., Ferrell N., Hansford D., *Sensors and Actuators A* 135, 637–650, **2007**.

3. Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι μια από τις βασικότερες προϋποθέσεις για την κατασκευή πολυμερικών εξαρτημάτων. Κατά την κατασκευή τους εφαρμόζονται τεχνικές διαμόρφωσης, οι οποίες στηρίζονται στην πλαστική παραμόρφωση του υλικού, ενώ κατά την χρήση τους υφίστανται μηχανικές καταπονήσεις με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η γνώση των μηχανικών ιδιοτήτων τους.

3.1 Συμπεριφορά Τάσης - Παραμόρφωσης

Ανάλογα με τη κατηγορία που ανήκουν τα πολυμερή παρουσιάζουν και την αντίστοιχη συμπεριφορά κατά τον εφελκυσμό τους. Οι καμπύλες που λαμβάνονται (Σχήμα 3.1) είναι καμπύλες τάσης-επιμήκυνσης (σ - ϵ) και για κάθε πολυμερές τα όρια θραύσης (Θ) ποικίλουν.



Σχήμα 3.1: Τυπικές καμπύλες σ-ε ψαθурών, όλκιμων και ελαστομερών πολυμερών [1].

Στο Σχήμα 3.1 η καμπύλη 1 παριστά την καμπύλη σ-ε πολυμερών, (όπως το πολυστυρένιο, στις συνήθεις θερμοκρασίες χρήσης του), όπου αρχικά παρουσιάζει μια αύξηση της παραμόρφωσης με ταχεία αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης, μέχρι τη θραύση του υλικού. Τα υλικά που εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά χαρακτηρίζονται ως ψαθурά. Η αύξηση της τάσης συναρτῆσει της παραμόρφωσης είναι γραμμική και ακολουθεί το νόμο του Hooke: $\sigma = E \cdot \epsilon$, όπου E το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό που προσδιορίζεται από την κλίση της καμπύλης στο

αρχικό της τμήμα. Οι καμπύλες 2 και 3 αντιπροσωπεύουν μηχανολογικά πολυμερή (π.χ. πολυαμίδια), στα οποία η τάση φτάνει μια μέγιστη τιμή, το όριο διαρροής (Δ). Μετά το όριο διαρροής, η τάση ελαττώνεται. Σε αυτό το σημείο το υλικό μπορεί να θραύεται (καμπύλη 2) ή να σχηματίζεται «λαιμός» στο δοκίμιο με αποτέλεσμα τη συνεχόμενη πλαστική παραμόρφωση του υλικού, που τελικά οδηγεί στη θραύση του (καμπύλη 3). Κατά τον εφελκυσμό του πολυμερούς στην περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης, οι μακρομοριακές αλυσίδες ξεμπλέκονται και ευθυγραμμίζονται σταδιακά παράλληλα στη διεύθυνση εφελκυσμού, με αποτέλεσμα το υλικό να επιμηκύνεται και να ελαττώνεται η διατομή του. Μόλις εκταθεί όλο το υλικό, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της τάσης που απαιτείται για τη θραύση του, λόγω του ότι ο πλήρης προσανατολισμός των μακρομορίων του φέρνει πιο κοντά τις μοριακές αλυσίδες μεταξύ των οποίων ισχυροποιούνται οι δεσμοί Van der Waals, με αποτέλεσμα την ενδοτράχυνση του πολυμερούς. Τα υλικά που επιδεικνύουν τη συμπεριφορά των καμπυλών 2 και 3 χαρακτηρίζονται ως όλκιμα. Το μέτρο ελαστικότητας των όλκιμων υλικών είναι συνήθως χαμηλότερο από αυτό των ψαθυρών υλικών. Η ενέργεια όμως που απαιτείται για παραμορφωθεί το δοκίμιο μέχρι τη θραύση (εκφράζεται με βάση την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη σ - ϵ) είναι πολύ μεγαλύτερη στα όλκιμα υλικά. Κατά συνέπεια, υλικά που εμφανίζουν παρόμοιες καμπύλες με τις 2 και 3 είναι ικανά να απορροφούν περισσότερη ενέργεια κατά την κρούση.

Τέλος, η καμπύλη 4 αντιπροσωπεύει τα ελαστομερή, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ εμφανίζονται υψηλές επιμηκύνσεις της τάξεως πολλών εκατοντάδων %. Πριν από τη θραύση του ελαστομερούς, μπορεί να εμφανιστεί μια αύξηση της τάσης, η οποία οφείλεται γενικά στην κρυστάλλωση που προκαλείται από τη μεγάλη επιμήκυνση του υλικού, καθώς η επιμήκυνση διευκολύνει την παράλληλη σύνταξη των αλυσίδων. Αν η τάση αφαιρεθεί πριν τη θραύση, τότε η κρυσταλλική δομή τήκεται και το ελαστομερές επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση [1].

3.2 Ελαστική συμπεριφορά πολυμερών

Τα πολυμερή συμπεριφέρονται ελαστικά με δύο τρόπους, με τη γραμμική ελαστική συμπεριφορά και τη μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά. Στη γραμμική ελαστική συμπεριφορά, κατά τη μηχανική φόρτιση του υλικού στην ελαστική περιοχή, οι ομοιοπολικοί δεσμοί των αλυσίδων τεντώνονται και παραμορφώνονται, ενώ κατά την αποφόρτιση του επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Στη μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά, το υλικό υφίσταται μεγαλύτερη μηχανική φόρτιση και ως συνέπεια το πολυμερές μπορεί να παραμορφωθεί τόσο, ώστε κατά την αποφόρτιση να χρειάζεται κάποιο χρόνο για να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.

Το μέτρο ελαστικότητας (E) των πολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 1-4 GPa για θερμοπλαστικά πολυμερή και 1-22 GPa για θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκαμψία από τα μέταλλα ($E \sim 70$ GPa για το αλουμίνιο). Επιπλέον, το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εξαρτάται από τον χρόνο επιβολής φορτίου, ενώ το μέτρο ελαστικότητας στα μέταλλα και στα κεραμικά παραμένει σταθερός. Ο λόγος στον οποίο οφείλονται οι μικρότερες τιμές του E είναι η ύπαρξη δευτερευόντων ασθενών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών είναι η δομή τους και η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες του περιβάλλοντος, όπου το μέτρο ελαστικότητας τους σταδιακά μειώνεται και από εύθραυστα μεταβαίνουν σε πλαστικά και τέλος σε ιξωδοπλαστικά, τα πολυμερικά υλικά διακρίνονται σε:

α) Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Τα κρυσταλλικά πολυμερή συμπεριφέρονται σαν μέταλλα και παραμένουν άκαμπτα ως το σημείο τήξης. Τα άμορφα πολυμερή, μεταβάλλουν το μέτρο ελαστικότητας με τη θερμοκρασία παρουσιάζοντας τρεις περιοχές:

1. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και μέχρι τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , το μέτρο ελαστικότητας παραμένει σταθερό και τα πολυμερή εμφανίζονται εύθραυστα (συμπεριφορά υαλώδους στερεού).
2. Σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες της T_g , το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται και το υλικό γίνεται πιο εύκαμπτο (συμπεριφορά ελαστομερούς).

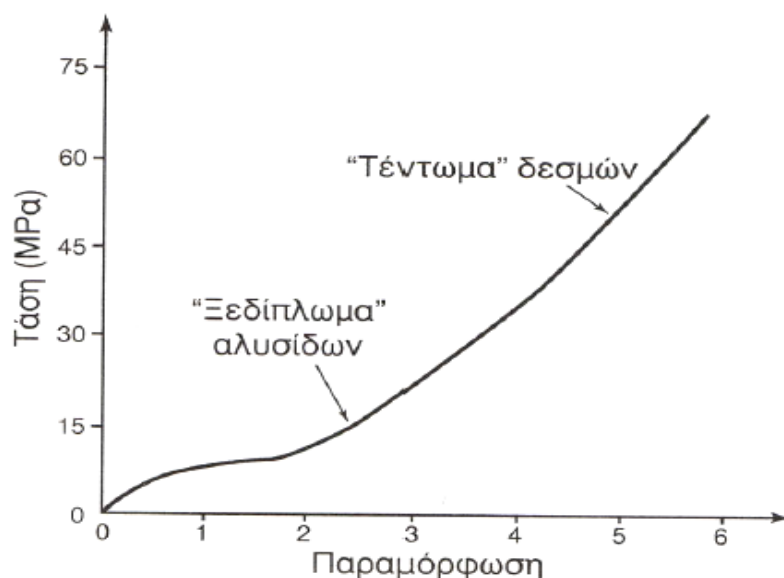
3. Σε θερμοκρασίες λίγο πριν το σημείο τήξεως T_m , οι δεσμοί χαλαρώνουν και οι διακλαδώσεις των αλυσίδων αποκόπτονται. Το πολυμερές συμπεριφέρεται ως παχύρευστο υγρό και μπορεί να μορφοποιηθεί με χύτευση.

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά, η οποία εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους.

β) Ελαστομερή

Τα ελαστομερή εμφανίζουν εκτεταμένη ελαστική περιοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τους είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Παρουσιάζουν σταθερές τιμές μέτρου ελαστικότητας μεταξύ της T_g και της T_m , λόγω του ότι δεν ξεμπλοκάρονται οι κόμβοι των διακλαδώσεων στις αλυσίδες τους στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών.

Η ελαστικότητα των ελαστομερών είναι η ιδιότητα βάσει της οποίας το ελαστομερές μπορεί να υποστεί ελαστικές επιμηκύνσεις από 300 έως 700% και οφείλεται στο ότι κατά τη φόρτιση, τα μόρια τείνουν να διευθετηθούν κανονικά μέσα στο υλικό. Πρώτα «ξεδιπλώνονται» οι αλυσίδες των μακρομορίων, και στη συνέχεια, «τεντώνονται» οι μεταξύ τους δεσμοί (Σχήμα 3.2). Η επιβολή της τάσης τείνει να ευθυγραμμίσει τα μακρομόρια και να προσδώσει τάξη στο υλικό. Σταματώντας τη φόρτιση, το υλικό επανέρχεται στην αρχική του μορφή, λόγω της αρχιτεκτονικής της δομής του.



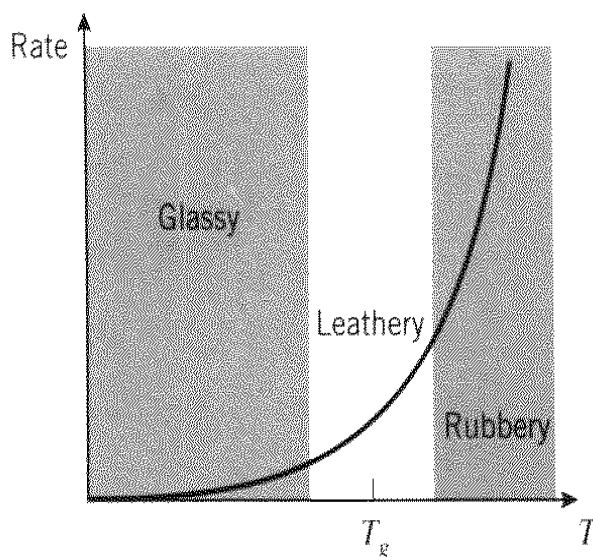
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για ελαστομερές υλικό [2].

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα θερμοσκληρυνόμενα και μερικά θερμοπλαστικά, έντονα διακλαδισμένα και τυχαίας κατανομής [2].

3.3 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά πολυμερών

Ιξωδοελαστικότητα είναι η εξάρτηση της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών όχι μόνον από τη παρούσα (σε χρόνο t) παραμόρφωση ή από τον παρόντα ρυθμό παραμόρφωσης αλλά και από την προϊστορία τους, σε χρόνους $t' \leq t$. Η ιξωδοελαστικότητα στα πολυμερή οφείλεται κατά κύριο λόγο στο πεπερασμένης διάρκειας αλλά και συνεχώς ανανεούμενο πλέγμα αλύσων, που σχηματίζεται λόγω της ύπαρξης μακρομοριακών εμπλοκών. [3]

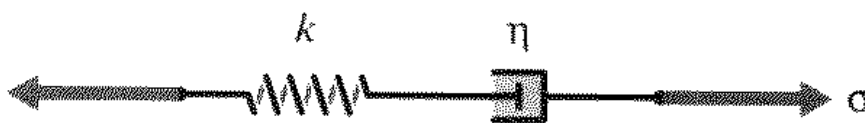
Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η μετάβαση ενός πολυμερούς από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστική περιοχή σε σχέση με τη θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι μεταξύ των δύο αυτών περιοχών παρεμβάλλεται μια περιοχή σε θερμοκρασιακό εύρος της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), η οποία είναι η ιξωδοελαστική. Στη περιοχή αυτή το υλικό συνδυάζει τη συμπεριφορά ιξώδους υγρού και στερεού ελαστικού [4].



Σχήμα 3.3: Μετάβαση του πολυμερούς από την υαλώδη (glassy) στην ιξωδοελαστική (leathery) και ελαστική (rubbery) περιοχή σε σχέση με τη θερμοκρασία [4].

Συνεπώς, η ιξωδοελαστικότητα μπορεί να περιγραφεί από το απλό Νευτονικό ρεολογικό μοντέλο σε συνδυασμό με το ελαστικό μοντέλο του Hooke (Σχήμα 3.4). Ο

συνδυασμός αυτός αναφέρεται ως το μαθηματικό μοντέλο του Maxwell και ισχύει για πολυμερή που συμπεριφέρονται γραμμικά.



Σχήμα 3.4: Συνδυασμός του μοντέλου του Hooke (k , σταθερά του Hooke) και του Νευτονικού μοντέλου (η , το ιξώδες) για την περιγραφή της ιξωδοελαστικότητας (Maxwell model). [4]

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι όπως και στην ελαστικότητα έτσι και στην ιξωδοελαστικότητα τα υλικά συμπεριφέρονται γραμμικά και μη γραμμικά. Η γραμμική συμπεριφορά παρατηρείται όταν στο πολυμερές ασκούνται πολύ μικρές δυνάμεις και τα μόρια διαταράσσονται ελάχιστα από τη θέση ισορροπίας τους. Η παραμόρφωση είναι πολύ αργή και δημιουργείται χαλάρωση (λόγω της κίνησης Brown), επειδή υπάρχει αρκετός χρόνος που τείνει να φέρει τα μόρια στην κατάσταση ισορροπίας τους. Κατά συνέπεια η κίνηση Brown, η οποία επαναφέρει τα μόρια στη θέση ισορροπίας, δρα ανταγωνιστικά σε σχέση με την επιβαλλόμενη παραμόρφωση. Αντίθετα, η μη γραμμική παραμόρφωση λαμβάνει χώρα όταν στο υλικό επιβάλλονται μεγαλύτερες και ταχύτερες παραμορφώσεις και ισχύει για τα περισσότερα είδη πολυμερών [4-6].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Σιμιτζής, Ι.; Τσαγκάρης, Γ.; Ζουμπουλάκης, Λ. Πολυμερή και Σύνθετα υλικά, Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8^{ου} εξαμήνου Χημικών Μηχανικών/Κατεύθυνση Υλικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα, **2009**.
- [2]. Παντελής, Δ. Ι. Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά: Δομή-Ιδιότητες-Τεχνολογία-Εφαρμογές, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα **1996**.
- [3]. Τσενόγλου Χρ., ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εαρ.Εξάμηνο. ΕΜΠ **2003**.
- [4]. Roylance D., Engineering Viscoelasticity, Cambridge, MA 02139, **2001**.
- [5]. Norman Jones, Int. J. mech. Sci. Pergamon Press. Vol. 16, pp. 679- 687, **1974**.
- [6]. Meyers M., Chawla K.K, Mechanical behavior of materials, Prentice Hall, pp. 98-103, **1999**.

4. Ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που εφαρμόζονται για την *κατεργασία* μιας επιφάνειας:

- (α) μηχανικές (π.χ. λείανση, αμμοβολή),
- (β) υγροχημικές (π.χ. εγχάραξη με διαλύτες),
- (γ) ξηρές (π.χ. laser, plasma αερίων).

Οι μηχανικές μέθοδοι εφαρμόζονται κυρίως σε μεγάλες επιφάνειες (έως μερικές εκατοντάδες μm), οι υγροχημικές χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα με μειονέκτημα την παραγωγή υγρών αποβλήτων, οι ξηρές, αντίθετα, χρησιμοποιούνται στη γραμμή παραγωγής μικροσυστημάτων, παρέχοντας υψηλή καθαρότητα χωρίς χημικά απόβλητα.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατεργασία της πολυμερικής επιφάνειας με στόχο τη μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων (διαβροχή, χημικές ιδιότητες, πρόσφυση κτλ) είναι η ξηρή διεργασία με χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης πλάσματος.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Το πλάσμα επηρεάζει μόνο τις επιφανειακές ιδιότητες του υλικού, χωρίς να μεταβάλλει τις ιδιότητες του κύριου όγκου του υλικού.
- Κατεργάζονται υλικά ευαίσθητα στην παρουσία υγρών ή διαλυτών.
- Θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον, λόγω του ότι δεν παράγει χημικά απόβλητα.
- Δεν αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες (εκκένωση χαμηλής πίεσης).
- Ευελιξία στο είδος της επεξεργασίας που θα πραγματοποιηθεί με μεταβολή των χαρακτηριστικών της αέριας φάσης (π.χ. εγχάραξη, εναπόθεση).
- Κατά την εγχάραξη επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός ανισοτροπίας.
- Χρήση για μικρές επιφάνειες και για μεγάλο όγκο παραγωγής.

Μειονεκτήματα της μεθόδου:

- Οι συνθήκες της αέριας φάσης εξαρτώνται από το είδος, τη γεωμετρία και την ιστορία του αντιδραστήρα.
- Η χρήση συστήματος υψηλού κενού, για την διεργασία ψυχρού πλάσματος, αυξάνει το κόστος της διεργασίας.
- Δυσκολία στη μετάβαση από έναν μικρό εργαστηριακό σε έναν μεγάλο βιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα.

Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή στην μικροηλεκτρονική, στα υλικά συσκευασίας και στη αυτοκινητοβιομηχανία. [1-4]

4.1 Κατηγορίες της ηλεκτρικής εκκένωσης πλάσματος

Οι βασικές κατηγορίες των κατεργασιών της ηλεκτρικής εκκένωση πλάσματος είναι [5]:

- (α) η εγχάραξη (plasma etching), δηλαδή η απομάκρυνση κάποιας ποσότητας υλικού,
- (β) η απόθεση (plasma deposition), δηλαδή η δημιουργία υμενίου υλικού πάνω σε ένα άλλο υλικό
- (γ) η τροποποίηση (plasma treatment), δηλαδή η μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών/ ιδιοτήτων ενός υλικού.
- (δ) η νανοδόμηση (nanotexturing), δηλαδή η δημιουργία νάνο-δομών στην επιφάνεια είτε με εγχάραξη είτε με απόθεση.

Το είδος της κατεργασίας που πραγματοποιείται τελικά εξαρτάται από τη χημεία της αέριας φάσης, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της εκκένωσης και από την κατάσταση του προς κατεργασία υλικού (π.χ. θερμοκρασία). Επίσης, τα είδη των κατεργασιών μπορούν να γίνονται ταυτόχρονα ή διαδοχικά πάνω στο ίδιο υλικό.

4.1.1 Εγχάραξη (*plasma etching*)

Η εγχάραξη με πλάσμα γίνεται από αντιδρώντα άτομα και ιόντα (όπως το οξυγόνο, το χλώριο, το φθόριο), τα οποία δημιουργούνται σε εκκένωση αερίου. Στην παρούσα εργασία η εγχάραξη του πολυμερούς προκαλείται από το ατομικό οξυγόνο (O), το μοριακό οξυγόνο (O₂) και από ιόντα οξυγόνου (O₂⁺). Τα αντιδρώντα ιόντα (*reactive ion etching*) επιταχύνονται με μεγάλη κατευθυντικότητα μεταξύ του πλάσματος και του υποστρώματος, με αποτέλεσμα να προκαλούν αλλαγή στην επιφανειακή δομή, δημιουργώντας βαθιά αυλάκια και απότομα τοιχώματα, που οφείλονται στην ανισοτροπική εγχάραξη των επιφανειών. Οι βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης είναι:

- α) η ιοντοβολή ή φυσική εγχάραξη (δηλαδή, η «απομάκρυνση» ποσότητας υλικού από την επιφάνεια στόχο), η οποία προκαλείται από την κρούση των ιόντων της αέριας φάσης με τα μόρια της επιφάνειας του προς μορφοποίηση υλικού,
- β) η θερμική ή χημική κατεργασία (*chemical etching*), η οποία οφείλεται κυρίως στις ελεύθερες ρίζες (ενεργά ουδέτερα συστατικά) όπου, λόγω της χημικής δραστηριότητάς τους, αντιδρούν εύκολα με τα μόρια της επιφάνειας του υλικού και
- γ) η υποβοηθούμενη από ιόντα κατεργασία (*ion-enhanced etching*), η οποία οφείλεται στη συνεργατική δράση των ιόντων και των ουδέτερων συστατικών.

4.1.2 Εναπόθεση μέσω πλάσματος (*plasma deposition*)

Η εναπόθεση μέσω πλάσματος είναι η διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πολυμερισμός με την βοήθεια πλάσματος. Το αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία λεπτών πολυμερικών υμενίων πάνω σε υπόστρωμα. Στην παρούσα εργασία γίνεται εναπόθεση φθορανθρακικού πολυμερούς με τη χρήση αερίου C₄F₈ πάνω σε πολυμερική επιφάνεια [6,7].

Τα **πλεονεκτήματα** της μεθόδου έναντι άλλων τεχνικών είναι ότι:

- Δεν χρησιμοποιούνται υγρά χημικά ή οργανικοί διαλύτες και κατά συνέπεια πρόκειται για ξηρή διεργασία
- Είναι ψυχρή διεργασία
- Μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα πολυμερή, υπό κατάλληλες συνθήκες για τη δημιουργία τραχύτητας και εναπόθεσης υμενίου CF

- ο Είναι γρήγορη.

4.1.3 Τροποποίηση μέσω πλάσματος (*plasma treatment*)

Ως τροποποίηση επιφανειών θεωρείται η μεταβολή των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός δείγματος, χωρίς να μεταβάλλεται η μάζα του υποστρώματος (όπως συμβαίνει στην εγχάραξη και στην εναπόθεση). Επιτυγχάνεται λόγω της ποικιλίας χημείας αέριας φάσης (π.χ. οξυγόνο, φθόριο) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και των χαμηλών θερμοκρασιακών συνθηκών. Στη παρούσα εργασία, η κατεργασία της επιφάνειας του PMMA με O₂ πλάσμα αυξάνει την υδροφιλικότητα της επιφάνειας, ως αποτέλεσμα της οξειδωσης των πολυμερικών αλυσίδων (δημιουργία καρβονιλίων και αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου). [6]

4.1.4 Νανοδόμηση (*nanotexturing*)

Η νανοδόμηση στοχεύει στη δημιουργία ανάπτυξης επιφανειακών χαρακτηριστικών (π.χ. τραχύτητα, προσρόφηση, υπερυδροφιλικότητα/ υδροφοβικότητα) με ελεγχόμενο τρόπο, χωρίς τη χρήση λιθογραφικών πρακτικών και παράγεται απευθείας από την αλληλεπίδραση του πλάσματος με την πολυμερική επιφάνεια. Διαφέρει από την ιοντοβολή στο ότι δεν στοχεύει στη αφαίρεση υλικού από την επιφάνεια και από την τροποποίηση στο ότι δεν στοχεύει στη μεταβολή της επιφανειακής χημείας [8].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Tsougeni K., Vourdas N., A. Tserepi A., Gogolides E, Langmuir, 25(19), 11748–11759, **2009**.
- [2]. Arefi F., Tchoubineh F., Amouroux. J., Goldman M. EDF French Patent No 8803821, **1998**.
- [3]. Arefi F., Andre V., Montazer- Rahamati P., Amoroux J., Pure & Appl. Chem. 64 (5), 715-23, **1992**.
- [4]. Gredic T., Zlatanovic M., Popovic N., Bogdanov Z., Thin Sol. Films 228, 28-38, **1994**.
- [5]. Favia, P.; d'Agostino. R., Surface & Coatings Technology, 98, (1-3), 1102-1106, **1998**.
- [6]. N. Inagaki, "Plasma surface modification and plasma polymerization", Technomic Inc, Basel, Switzerland, **1996**.
- [7]. P. Favia, 'Process control in plasma-deposition and plasma-treatments of polymeric biomaterials", in Plasma Processing of Polymers, Kluwer, R.d'Agostino et al Eds. p. 487-502, **1997**.
- [8]. Tserepi D. A., Vlachopoulou M-E, Gogolides E., Nanotechnology, Vol. 17, No 15, 3977, **2006**.

5. Η Τεχνική Της Νανοδιείσδυσης

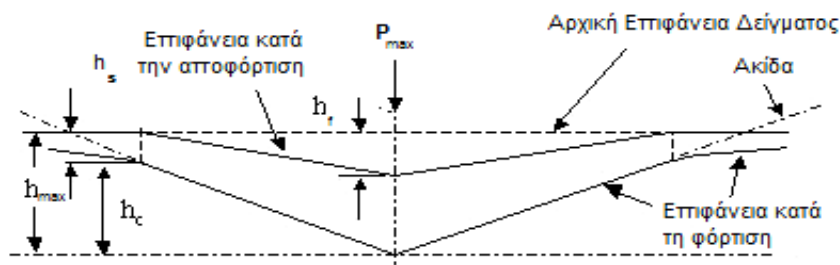
Η τεχνική της νανοδιείσδυσης για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών στη νανοκλίμακα αναπτύχθηκε, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών σε βάθη μικρότερα του 1μm [1-3]. Οι συμβατικές μέθοδοι σκληρομέτρησης (Vickers, Brinell και άλλες) υπολογίζουν τη σκληρότητα των υλικών από το λόγο του εφαρμοζόμενου φορτίου προς την επιφάνεια της εναπομένουσας στο δείγμα εντύπωσης, η οποία καθορίζεται με οπτικές μεθόδους. Η νανοσκληρομέτρηση, ωστόσο, έχει την ικανότητα να λαμβάνει τις τιμές σκληρότητας χωρίς οπτική απεικόνιση της εντύπωσης στο δείγμα και επιπλέον να υπολογίζει μέσω κατάλληλου μοντέλου το μέτρο Ελαστικότητας του μελετώμενου υλικού. Οι Oliver και Pharr [4], το 1992, περιέγραψαν την κατάλληλη προσέγγιση ώστε να κάνουν την νανοδιείσδυση μια ευρέως αποδεκτή μέθοδο για τον υπολογισμό της σκληρότητας και το μέτρου ελαστικότητας κάθε είδους επιφάνειας και να μπορούν να μελετηθούν είτε δομικά χαρακτηριστικά, όπως όταν σκληρομετρούνται μεμβράνες κυττάρων [5], είτε ιδιότητες του υλικού.

Πλεονεκτήματα που κατέστησαν τη νανοδιείσδυση μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών είναι [6]:

- α) Κατά την νανοδιείσδυση, το φορτίο και το βάθος διείσδυσης της ακίδας καταγράφονται διαρκώς καθώς η ακίδα διεισδύει στο δείγμα, καθιστώντας τη μέθοδο ιδανική για την ανίχνευση ετερογενειών στα υλικά και για την εξέταση των ιεραρχικών δομών.
- β) Δεν απαιτείται εκτενής προετοιμασία του δείγματος πριν τη δοκιμή της νανοσκληρομέτρησης, σε αντίθεση με τις μηχανικές δοκιμές, όπως ο εφελκυσμός, όπου απαιτούνται δοκίμια συγκεκριμένου σχήματος και διαστάσεων.
- γ) Τα περισσότερα όργανα νανοδιείσδυσης παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου, που επιτρέπει τη μελέτη ποικίλων διαφορετικών τρόπων παραμόρφωσης ενός υλικού επιλέγοντας πειραματικές συνθήκες, όπως ρυθμό φόρτισης και γεωμετρία της ακίδας.

5.1 Βασικές Αρχές Της Τεχνικής Της Νανοδιείσδυσης

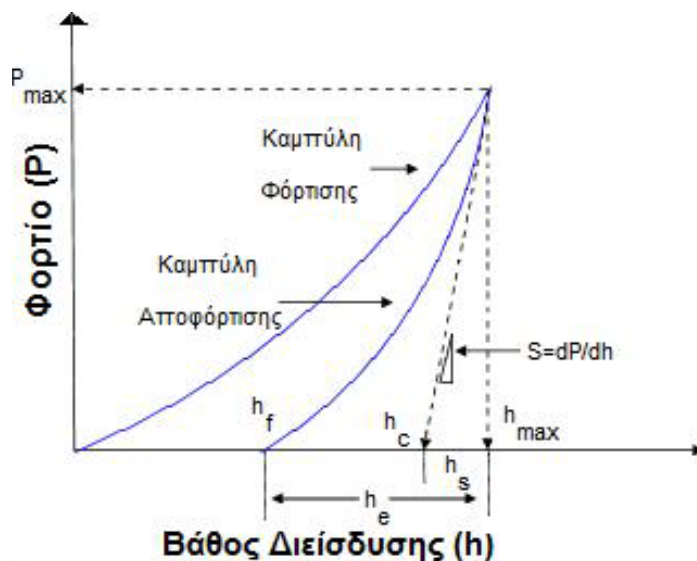
Η διαδικασία της νανοδιείσδυσης και οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν την γεωμετρία της ακίδα, αποτυπώνονται σχηματικά στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση νανοδιείσδυσης.

Η ακίδα εντύπωσης, κατά τη φόρτιση, διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού ενώ κατά την αποφόρτιση απομακρύνεται από το δείγμα, αφήνοντας, ανάλογα με το προς μέτρηση υλικό, αποτύπωμα.

Οι καμπύλες που λαμβάνονται κατά τη νανοσκληρομέτρηση είναι αυτές του εφαρμοζόμενου φορτίου (P) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης (h) της ακίδας εντύπωσης στο δείγμα (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) (Σχήμα 5.2), μέσω των οποίων προσδιορίζονται η ακαμψία (S) των δειγμάτων, δηλαδή, η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας (E), ενώ από την επιφάνεια εντύπωσης υπολογίζεται η σκληρότητα (H) των υλικών.



Σχήμα 5.2: Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοσκληρομέτρησης.

Τα μεγέθη που διακρίνονται στις καμπύλες φόρτισης–αποφόρτισης είναι τα εξής:

h_{\max} : Μέγιστο βάθος διείδυσης της ακίδας εντύπωσης

P_{\max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση

h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Το μέγεθος h_c μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα και είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της σκληρότητας του υλικού διότι μέσω αυτού υπολογίζεται η επιφάνεια επαφής της ακίδας με το δείγμα, δηλαδή ισχύει η σχέση $A = f(h_c)$.

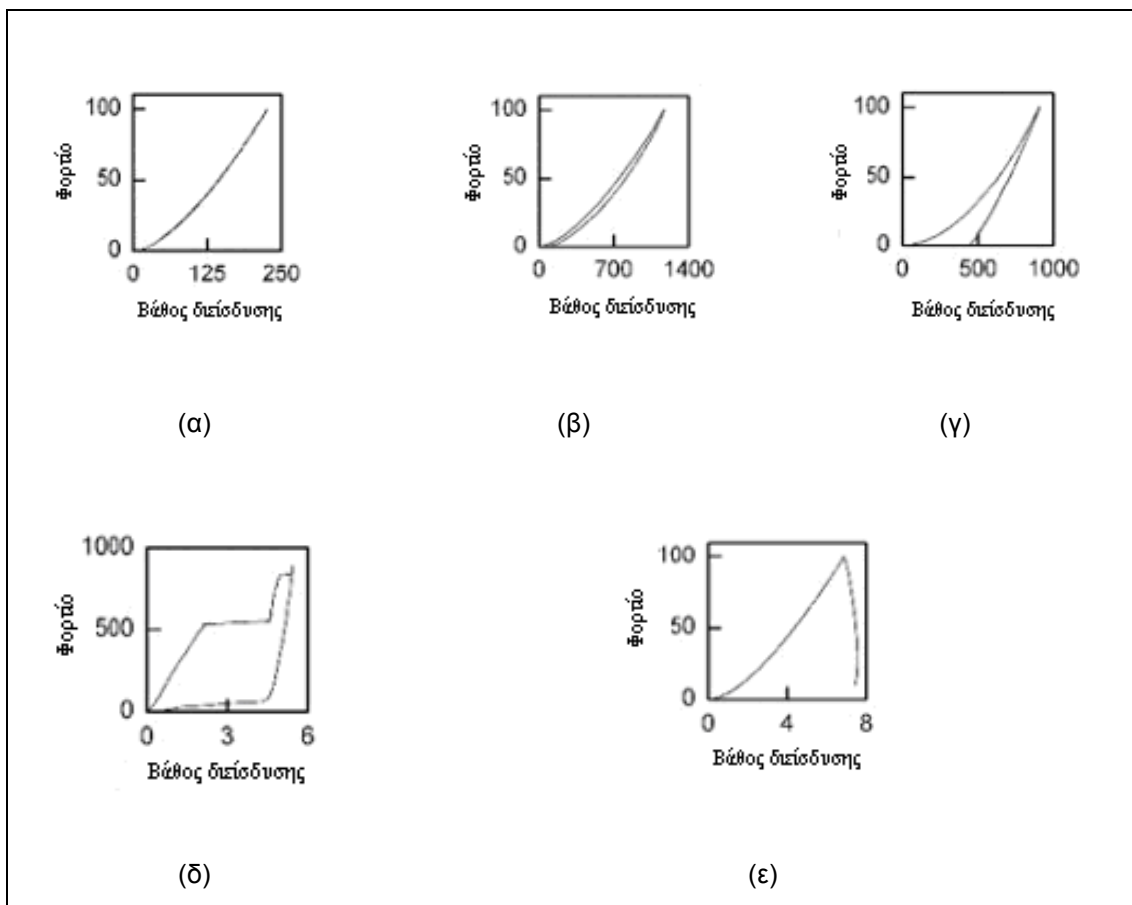
Σε μια καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο παραμορφώνεται ένα υλικό. Οι τρόποι μηχανικής παραμόρφωσης είναι η ελαστική, η πλαστική, η ιξώδης και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση.

Η **ελαστική** παραμόρφωση (Σχήμα 5.3α) είναι ανεξάρτητη του χρόνου και του ρυθμού φόρτισης, είναι ακαριαία αντιστρεπτή και ακόμα και σε πολύ μικρής έκτασης παραμορφώσεις, υπάρχει έστω και σε μικρό ποσοστό. Το μέτρο ελαστικότητας (E) ενός γραμμικά ελαστικού υλικού είναι η σταθερά αναλογίας μεταξύ τάσης (σ) και παραμόρφωσης (ϵ), σύμφωνα με το νόμο του *Hooke*: $\sigma = E \cdot \epsilon$. Σε ένα μη γραμμικά ελαστικό υλικό, το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από την παραμόρφωση.

Η **ιξώδης** παραμόρφωση (Σχήμα 5.3β), ή ροή, είναι ισχυρά χρονοεξαρτώμενη, μη αντιστρεπτή και δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός για την εκδήλωσή της. Συχνά συνυπάρχει με την ελαστική παραμόρφωση, έτσι ώστε να προκύπτει ιξωδοελαστική απόκριση του υλικού (Σχήμα 5.3γ).

Η **πλαστική** παραμόρφωση και η παραμόρφωση που οδηγεί στη **θραύση** είναι μη αντιστρεπτές και δεν εξαρτώνται ούτε από το χρόνο ούτε από το ρυθμό φόρτισης (ή εξαρτώνται ασθενώς). Η πλαστική παραμόρφωση, σε αντίθεση με την παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση, δεν αλλάζει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση συνδέεται με τη δημιουργία νέων επιφανειών και οι μακροσκοπικές ατέλειες που δημιουργούνται μειώνουν την ακαμψία του δείγματος. Η πλαστική παραμόρφωση προκαλεί πολύ μικρές ατέλειες στο δείγμα και δε μειώνει την ακαμψία του δείγματος. Τόσο η πλαστική παραμόρφωση όσο και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση του δείγματος

προκαλούν ασυνέχειες στην καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης. Οι ασυνέχειες λόγω πλαστικής παραμόρφωσης (Σχήμα 5.3δ) παρατηρούνται συνήθως σε πολύ χαμηλά φορτία, ενώ οι ασυνέχειες λόγω παραμόρφωσης που οδηγεί σε θραύση (Σχήμα 5.3ε) παρατηρούνται μόνο σε πολύ μεγάλα φορτία και βάθη διείδυσης [6].



Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης από τις οποίες εξακριβώνεται η παραμόρφωση που έχει υποστεί ένα υλικό [6].

Οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων προσδιορίζονται μέσω του μοντέλου των Oliver & Pharr κατά την αποφόρτιση, από την καμπύλη φορτίου - βάθους διείδυσης [4]. Αρχικά, υπολογίζεται η ακαμψία (S) από την κλίση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης αποφόρτισης, (Εικόνα 5.2), σύμφωνα με τη σχέση 5.1 [7-9].

$$S = \frac{dP}{dh} \quad 5.1$$

Από την ακαμψία των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελασικότητας και η σκληρότητά τους με τον εξής τρόπο:

Το βάθος επαφής h_c υπολογίζεται από τη σχέση 5.2:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad 5.2$$

Η ελαστική μετατόπιση h_s του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα εντύπωσης, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon [10].

Έτσι έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi - 2}{\pi} (h_{\max} - h_f) \\ 2\varepsilon &= \frac{\pi - 2}{\pi} \\ h_{\max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad 5.3$$

όπου ε είναι ένας συντελεστής, ο οποίος εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας (για την ακίδα Berkovich $\varepsilon=0,75$). Επομένως, από τη Σχέση 5.3 είναι δυνατόν να υπολογιστεί το βάθος επαφής h_c και συνεπώς, της επιφάνειας επαφής A μεταξύ ακίδας και δείγματος, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής $A=f(h_c)$.

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος δίνεται από τη σχέση 5.4 [4]:

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E \quad 5.4$$

όπου S είναι η ακαμψία, A είναι η επιφάνεια επαφής και E_r το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας του συστήματος ακίδα-δείγμα. Η σχέση αυτή προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό.

Η Σχέση 5.4 συνδέει την ακαμψία με το E_r . Η βασική υπόθεση πάνω στην οποία βασίζεται η εξαγωγή της Σχέσης 5.4 είναι ότι κατά την έξοδο της ακίδας από το δείγμα, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα παραμένει σταθερή και, επομένως, η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να προσεγγισθεί με την ανάλυση του Sneddon για διεισδύσεις σε ελαστικό δείγμα από κυλινδρική ακίδα.

Η ανάλυση του Sneddon οδηγεί στην εξαγωγή μιας απλής σχέσης ανάμεσα στη φόρτιση P και το βάθος διείσδυσης h , τη σχέση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot a}{1 - \nu} \cdot h \quad 5.5$$

όπου a : ακτίνα της κυλινδρικής ακίδας

μ : το μέτρο διάτμησης

ν : ο λόγος Poisson

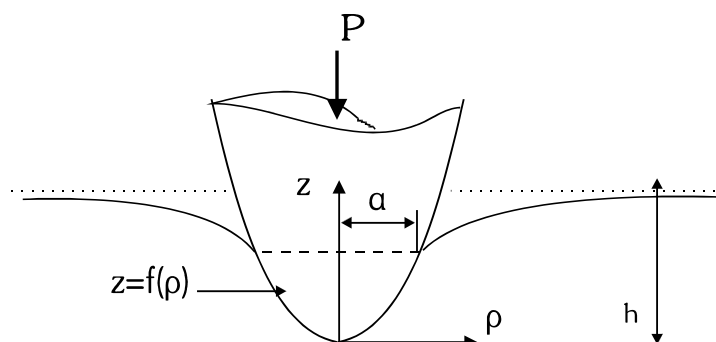
Δεδομένου ότι η επιφάνεια επαφής είναι πa^2 και ότι το μέτρο διάτμησης συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας μέσω της σχέσης:

$$E = 2 \mu (1 + \nu) \quad 5.6$$

διαφορίζοντας τη φόρτιση P ως προς το βάθος διείσδυσης h , προκύπτει η σχέση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad 5.7$$

Το επόμενο βήμα είναι να αποδειχθεί ότι η Σχέση 5.7, που προέκυψε θεωρώντας μια κυλινδρική ακίδα, ισχύει γενικότερα για ακίδες με αξονική συμμετρία. Η απόδειξη έγινε από τους G. M. Pharr και W.C. Oliver [4] και F.R. Brotzen [7] και προκύπτει άμεσα από την ανάλυση των διεισδύσεων στη γραμμικά ελαστική απόκριση του δείγματος από άκαμπτη ακίδα μη συμμετρικής γεωμετρίας (Sneddon). Η γεωμετρία της διαδικασίας σκληρομέτρησης για την παραπάνω απόδειξη δίνεται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Ανάλυση των διεισδύσεων στη γραμμικά ελαστική απόκριση του δείγματος από άκαμπτη ακίδα μη συμμετρικής γεωμετρίας.

Η ακίδα περιγράφεται με μια αυθαίρετη συνάρτηση $z = f(\rho)$ που περιστρέφεται γύρω από το άξονα z για την παραγωγή του στερεού. Η συνάρτηση επιλέγεται έτσι ώστε $f(0)=0$ και με μόνο περιορισμό η συνάρτηση να είναι ομαλή.

Με την εφαρμογή μιας φόρτισης P στην ακίδα αυτή μετατοπίζεται ελαστικά στο δείγμα κατά h , ενώ η επιφάνεια επαφής στην επιφάνεια του δείγματος είναι ένας κύκλος ακτίνας α . Ορίζεται μια αδιάστατη μεταβλητή, $x = \frac{\rho}{\alpha}$, ώστε στη περιοχή επαφής $0 < x < 1$ η μορφή της ακίδας περιγράφεται από τη συνάρτηση $z = f(x)$. Βάσει των μετασχηματισμών Hankel, ο Sneddon εξήγαγε εκφράσεις για τα μεγέθη P και h σε όρους ακεραίων της συνάρτησης μορφής της ακίδας.

Η μετατόπιση δίνεται από την εξίσωση:

$$h = \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad 5.8$$

και η φόρτιση από την εξίσωση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad 5.9$$

όπου $f'(x)$ είναι η παράγωγος του $f(x)$ ως προς x . Για να αποδειχθεί ότι η ακαμψία είναι ανεξάρτητη του γεωμετρικού σχήματος της ακίδας η εξίσωση (Σχέση 5.9) γράφεται:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \left[\int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} - \int_{x=0}^{x=1} \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \right] \quad 5.10$$

Δεδομένου ότι ο πρώτος όρος στην παρένθεση είναι η μετατόπιση h η εξίσωση (Σχέση 5.10) μπορεί να γραφεί (με διαφορίση ως προς α):

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\alpha} &= \frac{4 \cdot \alpha \cdot \mu}{1-\nu} \cdot \frac{dh}{d\alpha} + \frac{P}{\alpha} - \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \cdot \frac{d}{d\alpha} \int \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \Rightarrow \\ \frac{dP}{dh} &= \frac{dP/d\alpha}{dh/d\alpha} = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \end{aligned} \quad 5.11$$

Θέτοντας $A=\pi a^2$ και $\mu = \frac{E}{2(1-\nu)}$ στην εξίσωση (Σχέση 5.11), προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad 5.12$$

Βάσει του τρόπου απόδειξης της εξίσωσης (Σχ.έση 5.12), αυτή ισχύει για ακίδες εντύπωσης των οποίων το σχήμα μπορεί να ταυτιστεί με το σχήμα ενός στερεού εκ περιστροφής. Το τελευταίο βήμα, λοιπόν, είναι η απόδειξη της δυνατότητας χρησιμοποίησης της εξίσωσης (Σχέση 5.9) σε ακίδες εντύπωσης διαφορετικής γεωμετρίας. Ο King έχει αποδείξει τη Σχέση 5.13:

$$\frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad 5.13$$

όπου β είναι μια σταθερά, η τιμή της οποίας είναι:

$\beta=1.000$ για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.034$ για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.012$ για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας λαμβάνει υπόψη του ότι η ελαστική παραμόρφωση που εμφανίζεται κατά τη νανοσκληρομέτρηση, εμφανίζεται τόσο στο δοκίμιο με μέτρο ελαστικότητας E και λόγο Poisson ν , όσο και στην ακίδα εντύπωσης με μέτρο ελαστικότητας E_i με λόγο Poisson ν_i και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 5.14$$

Η σκληρότητα H ενός υλικού υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad 5.15$$

όπου P_{\max} είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στο δείγμα και A είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής. Η τιμή της σκληρότητας που δίνεται από τη Σχέση 5.15 βασίζεται στην προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής υπό την επίδραση του φορτίου

P_{max} και μπορεί να διαφέρει από τη συμβατική σκληρότητα, η οποία υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια του εναπομένου αποτυπώματος. Η διαφορά νανοσκληρότητας και συμβατικής σκληρότητας είναι σημαντική για υλικά που παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ελαστική επαναφορά.

5.2 Αδυναμίες και Περιορισμοί Της Νανοδιείσδυσης

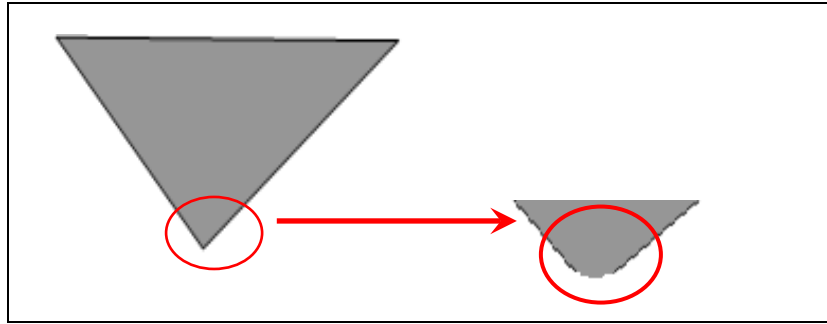
Οι αδυναμίες και οι περιορισμοί της νανοδιείσδυσης μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

α) Στη βαθμονόμηση της διάταξης και στον προσδιορισμό της επιφάνειας επαφής ακίδας δείγματος

Η σωστή βαθμονόμηση του συστήματος νανοδιείσδυσης είναι πολύ σημαντική και στοχεύει στη λήψη της ενδοτικότητας (compliance) (μέγεθος που ορίζεται ως το αντίστροφο της ακαμψίας) του συστήματος, η οποία για ένα ιδανικό σύστημα έχει πολύ χαμηλές τιμές. Κάθε σύστημα παρουσιάζει κάποια παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής νανοδιείσδυσης. Κατά συνέπεια, η ενδοτικότητα του συστήματος πρέπει να αφαιρεθεί από τη συνολική ενδοτικότητα που προκύπτει από την καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης, ώστε να υπολογιστεί η ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Το γεγονός αυτό πραγματοποιείται με νανοσκληρομέτρηση σε πολύ υψηλά φορτία, όπως προτείνεται από τους Oliver & Pharr [7]. Δείγματα με γνωστές μηχανικές ιδιότητες, όπως το αλουμίνιο και το διοξείδιο του πυριτίου, σκληρομετρούνται υπό την επίδραση πολύ υψηλών φορτίων, οπότε και η ακαμψία από την καμπύλη αποφόρτισης προσδιορίζεται με ακρίβεια. Δεδομένου ότι το σύστημα δεν είναι τελείως άκαμπτο, στην ακαμψία συνεισφέρουν οι ελαστικές αποκρίσεις τόσο του υπό εξέταση υλικού όσο και της διάταξης. Μια συνηθισμένη τιμή της ενδοτικότητας του συστήματος είναι περίπου 0.1 mm/mN, που αντιστοιχεί σε ακαμψία 10^7 N/m. Τέλος, η βαθμονόμηση δύναμης και μετατόπισης πραγματοποιείται μόνο κατά την εγκατάσταση ή τροποποίηση του συστήματος (βλέπε σελ. 36).

β) Στη βαθμονόμηση της εξίσωσης της επιφάνειας της ακίδας

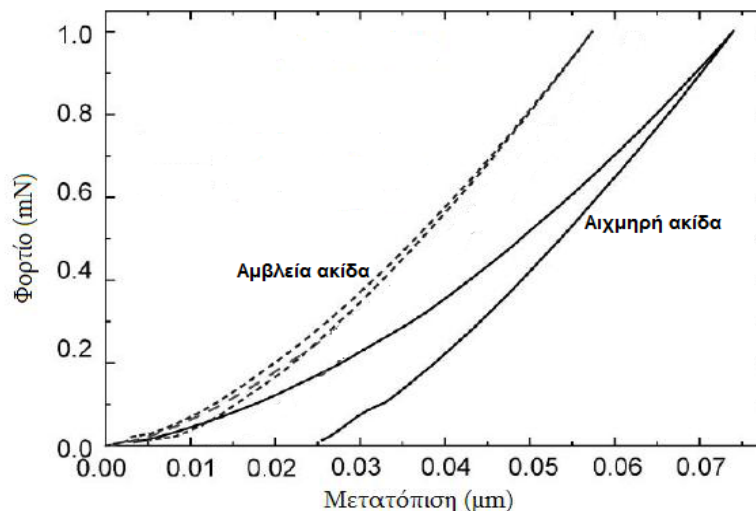
Πρακτικά, η ακίδα παρουσιάζει μια καμπυλότητα στο άκρο της και δεν είναι απόλυτα αιχμηρή (Σχήμα 5.5). Οι Mencik και Swain [11] περιέγραψαν μια σειρά σφαλμάτων που προκύπτει στα δεδομένα της νανοδιείσδυσης, τα οποία μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως στην επίδραση της αιχμηρότητας της ακίδας και στην τραχύτητα της επιφάνειάς της.



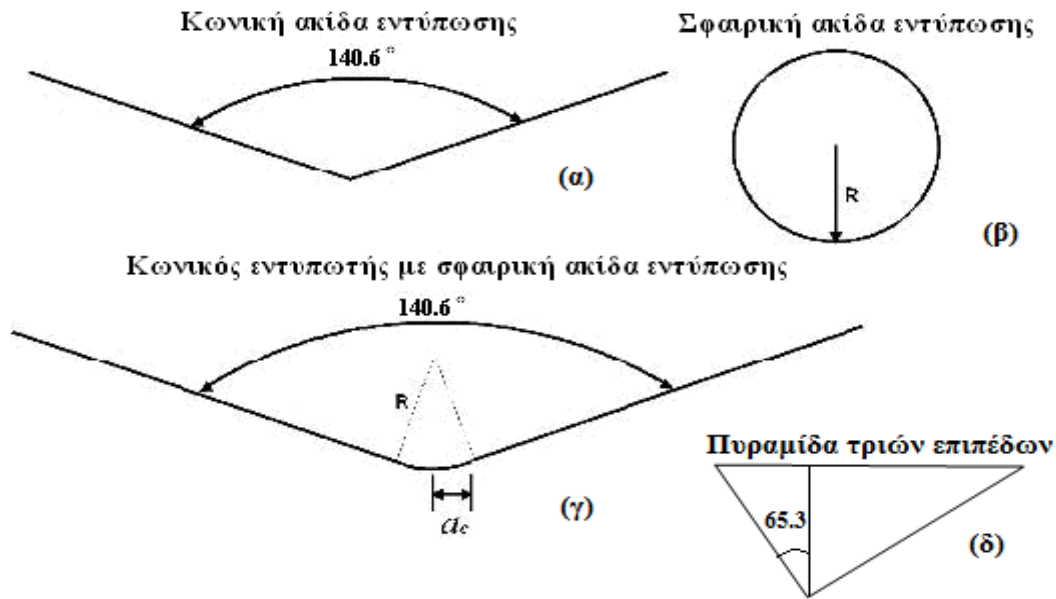
Σχήμα 5.5: Παρουσία καμπυλότητας στο άκρο μέρος αιχμηρής πυραμιδοειδούς ακίδας.

Ο σωστός προσδιορισμός της προβαλλόμενης επιφάνειας επαφής της ακίδας ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης είναι πολύ σημαντικός για τον υπολογισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Οι σφαιρικές ακίδες δεν είναι ποτέ απόλυτα σφαιρικές, ενώ οι πυραμιδοειδείς ακίδες παρουσιάζουν καμπύλο άκρο [12]. Μειώνοντας την οξύτητα της ακίδας, μπορεί να μειωθεί η απόκριση του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση ή θραύση και να επιτρέψει την ελαστική παραμόρφωσή του (Σχήμα 5.6). Έτσι, πρέπει η γεωμετρία της ακίδας να ταιριάζει με τις ιδιότητες του υλικού και τον τρόπο παραμόρφωσής του.

Στην Σχήμα 5.7 απεικονίζονται (α) ένας τέλειος κωνικός εντυπωτής με περιεχόμενη γωνία 140.6° , (β) ένας σφαιρικός εντυπωτής ακτίνας R και (γ) ένας κωνικός εντυπωτής με ακτίνα καμπυλότητας στο άκρο της ακίδας R .



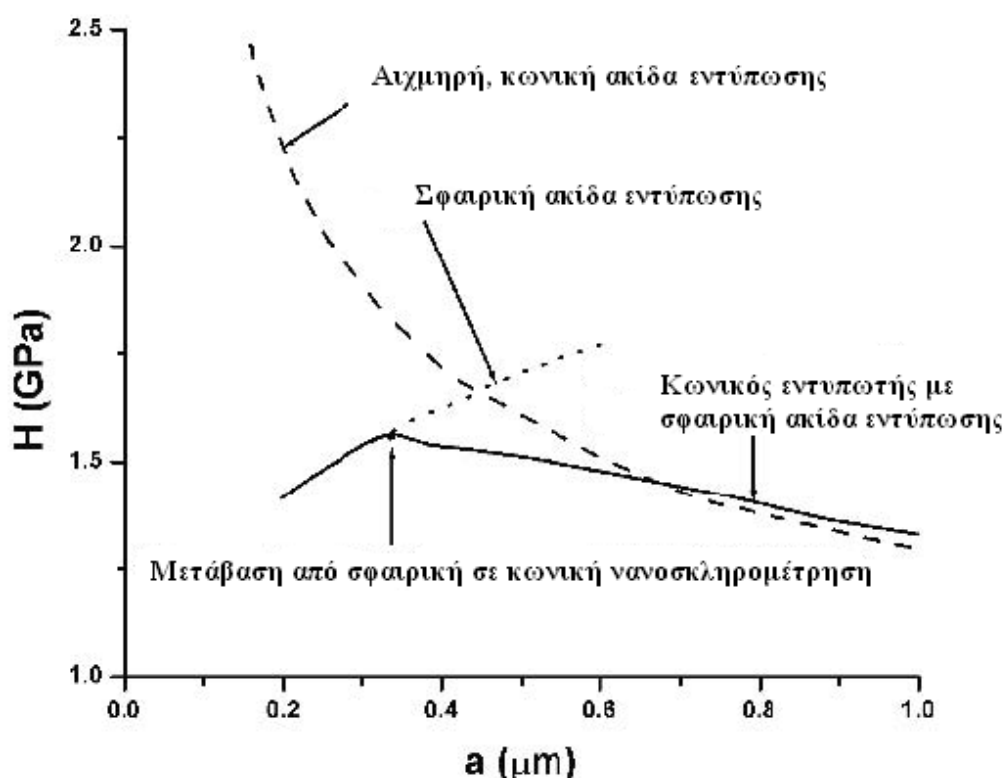
Εικόνα 5.6: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης αιχμηρής ακίδας (ελαστοπλαστική παραμόρφωση) και αμβλείας ακίδας (ελαστική παραμόρφωση) κατά τη νανοδιείσδυση [13].



Εικόνα 5.7: Σχηματικό διάγραμμα (α) τέλειας κωνικής ακίδας εντύπωσης με περιεχόμενη γωνία 140.6° (β) σφαιρικής ακίδας εντύπωσης ακτίνας R (γ) κωνικού εντυπωτή (περιεχόμενη γωνία 140.6°) με καμπυλότητα ακτίνας R και (δ) πυραμίδας τριών επιπέδων (Berkovich) με γωνία κεντρικού άξονα 65.3° .

Στην περίπτωση του κωνικού εντυπωτή με καμπυλότητα R υπάρχει μια κρίσιμη ακτίνα επαφής $a_c = R \cos 70.3^\circ = 0.34R$ η οποία χωρίζει τη διαδικασία της σκληρομέτρησης σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση, για ακτίνα επαφής $a < a_c$, η σκληρομέτρηση διεξάγεται ουσιαστικά με σφαιρικό εντυπωτή, αφού το κωνικό τμήμα του εντυπωτή δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Στη φάση αυτή αναμένεται να ισχύουν όσα και σε μια συμβατική σκληρομέτρηση με σφαιρικό εντυπωτή (σκληρομέτρηση Brinell). Στη δεύτερη φάση, για $a > a_c$, το τμήμα του εντυπωτή, όπου παρουσιάζεται η καμπυλότητα, είναι τόσο μικρό σε σχέση με το υπόλοιπο κωνικό τμήμα που ο εντυπωτής συμπεριφέρεται ως τέλειος κωνικός εντυπωτής. Ως εκ τούτου, αναμένεται για μικρά βάθη διείσδυσης, όπου $a < a_c$, μια αύξηση της μετρούμενης σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης, ενώ για μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης, όπου $a > a_c$, αναμένεται σύμφωνα με τη συμβατική θεωρία της σκληρομέτρησης η σταθεροποίηση της σκληρότητας σε μια συγκεκριμένη τιμή, ανεξάρτητη από κάθε περαιτέρω μεταβολή του βάθους διείσδυσης. Αυτό που παρατηρείται όμως σε πειράματα νανοσκληρομέτρησης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.8 [14], είναι αρχικά μια αναμενόμενη αύξηση της νανοσκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης, την οποία όμως ακολουθεί μια πτωτική

συμπεριφορά της νανοσκληρότητας, καθώς το βάθος διείσδυσης υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή.



Σχήμα 5.8: Επίδραση της καμπυλότητας a της ακίδας εντύπωσης στη μετρούμενη σκληρότητα. Φαίνεται η συμπεριφορά της σκληρότητας με τέλεια κωνική ακίδα εντύπωσης, με σφαιρική και με κωνικό εντυπωτή με καμπυλότητα [14].

Στο σημείο μετάβασης από σφαιρική σε κωνική σκληρομέτρηση συντελείται και μια αναστροφή της συμπεριφοράς της σκληρότητας. Η συμπεριφορά που παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο οφείλεται στο φαινόμενο μεγέθους που εμφανίζεται κατά τη νανοσκληρομέτρηση και αποτελεί φαινόμενο το οποίο όπως έχει τεκμηριωθεί τα τελευταία χρόνια [15] δε σχετίζεται με την ύπαρξη ή μη καμπυλότητας στην κορυφή του εντυπωτή.

Για να ληφθεί υπόψη η καμπυλότητα της ακίδας, οι Oliver και Pharr [4] πρότειναν μια σχέση της προβαλλόμενης επιφάνειας με το βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση και μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση:

$$A(h_c) = 24.5 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + C_3 \cdot h_c^{1/4} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/228}$$

όπου C_1 - C_8 είναι σταθερές και καθορίζονται από μαθηματική προσαρμογή της σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης υλικών που υποτίθεται ότι

παρουσιάζουν σταθερή σκληρότητα σε διαφορετικά βάθη διείδυσης, όπως στο διοξείδιο του πυριτίου. Η σκληρομέτρηση πραγματοποιείται σε διαφορετικά φορτία και στη συνέχεια οι συντελεστές της εξίσωσης της επιφάνειας προσαρμόζονται ώστε να ληφθεί σταθερή σκληρότητα συναρτήσει του βάθους διείδυσης. Αυτή η διαδικασία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη διόρθωση της ακτίνας καμπυλότητας της ακίδας Berkovich.

γ) Στις ιδιαιτερότητες των δειγμάτων

Ακόμα και στην περίπτωση ενός σωστά βαθμονομημένου συστήματος, δεν λαμβάνονται καλά αποτελέσματα αν το δείγμα παρουσιάζει υψηλή επιφανειακή σκληρότητα ή φαινόμενα συσσώρευσης (pile up), κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης. Τα φαινόμενα συσσώρευσης αυξάνουν την επιφάνεια επαφής, η οποία δεν προσδιορίζεται σωστά όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο των Oliver & Pharr, οπότε και οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας υποτιμούνται [16].

Άλλη μια πηγή που προκαλεί σφάλματα στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως θερμικές διακυμάνσεις και δονήσεις. Οι θερμικές διακυμάνσεις είναι αναγκαίο να περιοριστούν στο χώρο όπου βρίσκεται το όργανο και πραγματοποιούνται οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης, οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στις αλλαγές της θερμοκρασίας εξαιτίας των διαφορετικών τιμών των συντελεστών θερμικής διαστολής των διαφορετικών υλικών στη δομή του οργάνου. Η επίδραση των μηχανικών δονήσεων περιορίζεται με την τοποθέτηση του συστήματος σε αντικραδασμική τράπεζα και την εισαγωγή του σε θάλαμο αποσβέσεων των θορύβων. Ρυθμοί θερμικής μετατόπισης (thermal drift rates) χαμηλότεροι του 0.1 nm/s είναι απαραίτητοι όταν πραγματοποιούνται νανοδιεισδύσεις μικρής κλίμακας (μικρών εφαρμοζόμενων φορτίων).

Οι δοκιμές νανοδιεισδύσης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς η επίδραση της θερμικής μετατόπισης είναι μεγαλύτερη όταν είναι απαραίτητη η διατήρηση σταθερής υψηλής θερμοκρασίας και σε υγρασία ~45%.

5.3 Νανοδιείσδυση Πολυμερικών Υλικών

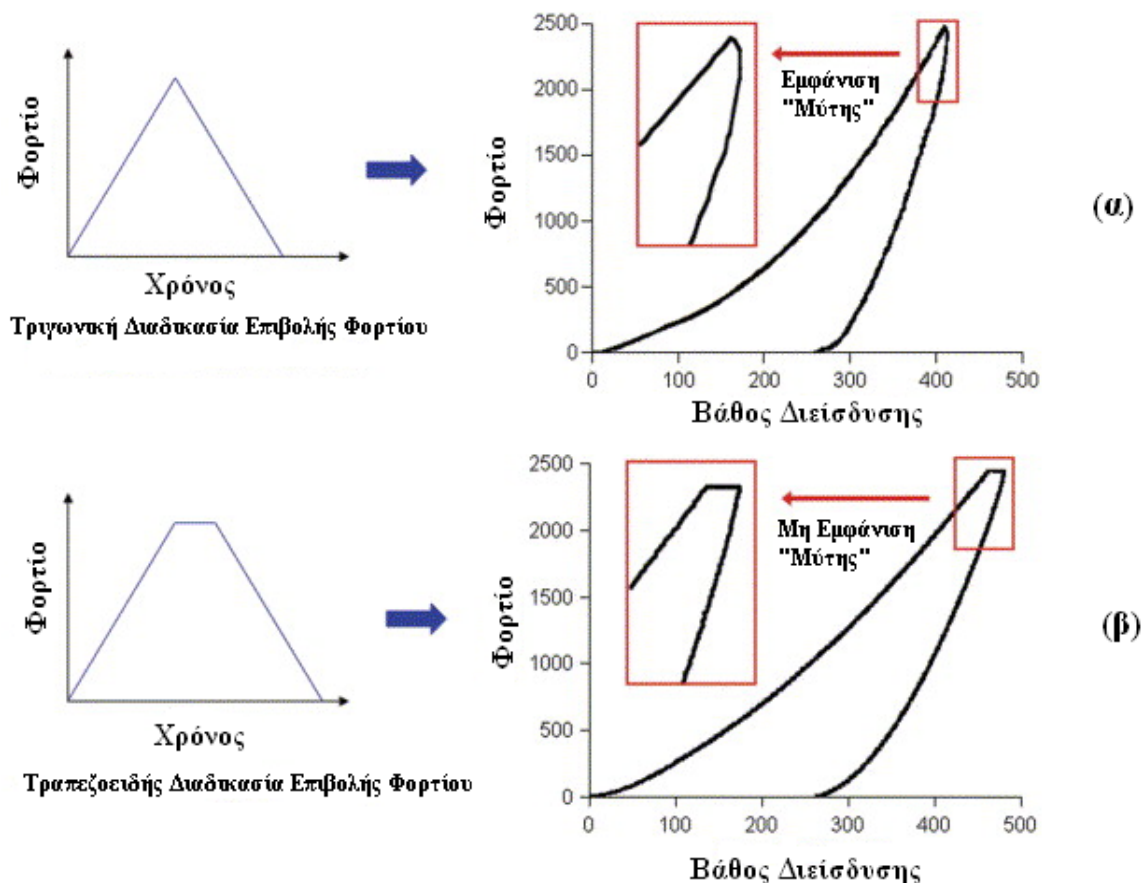
Οι ιδιότητες που συνήθως εμφανίζουν τα πολυμερικά υλικά είναι ιξωδοελαστικές, χρονοεξαρτημένες και υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις πρόσφυσης με την ακίδα [17]. Αυτές οι ιδιαιτερότητες των πολυμερών μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα στον προσδιορισμό των νανομηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Oliver και Pharr, καθώς η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην

υπόθεση ότι το υπό εξέταση δείγμα είναι ελαστικό ή ελαστοπλαστικό, οι ιδιότητες του οποίου δεν είναι χρονοεξαρτημένες και η πρόσφυσή του είναι αμελητέα. Τα σφάλματα αυτά αντιμετωπίζονται είτε με ερπυσμό, ώστε να περιοριστεί η ιξωδοελαστική συμπεριφορά ή με μοντελοποίηση της περιοχής της αποφόρτισης και τροποποίησης του μοντέλου Oliver & Pharr, ώστε να ληφθεί υπόψη η ιξωδοελαστική απόκριση [18-20]. Παρακάτω αναλύεται στο πως αντιμετωπίζονται οι ιδιότητες των πολυμερών κατά την νανοδιείσδυση.

5.3.1 Διορθώσεις για την Ανάλυση Ιξωδοελαστικών Υλικών

Ιξωδοελαστικά υλικά θεωρούνται εκείνα που παρουσιάζουν μηχανικές ιδιότητες μεταξύ αυτών ενός ελαστικού στερεού και ενός ιξώδους υγρού (π.χ. PMMA). Κατά την νανοσκληρομέτρηση, η ιξωδοελαστικότητα παρατηρείται μέσω του ερπυσμού, βυθίζοντας την ακίδα μέσα στο δείγμα με την επιβολή σταθερού φορτίου. Στις περιπτώσεις που ο ερπυσμός κυριαρχεί στην ελαστική απόκριση του υλικού, παρατηρείται η εμφάνιση «μύτης» (ιξωδοελαστική συμπεριφορά) στην καμπύλη αποφόρτισης της νανοσκληρομέτρησης (Σχήμα 5.9 α).

Στην Σχήμα 5.9α παρατηρείται ότι στο μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται ελαφρά στο αρχικό τμήμα της αποφόρτισης, επειδή ο ρυθμός ερπυσμού του υλικού είναι αρχικά υψηλότερος από τον επιβαλλόμενο ρυθμό αποφόρτισης. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε αρνητική κλίση που αλλάζει στο αρχικό τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης καθιστώντας αδύνατη την εφαρμογή της ανάλυσης Oliver & Pharr για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας. Οι Briscoe et al. [20] εξάλειψαν το φαινόμενο αυτό ενσωματώνοντας στη διαδικασία επιβολής φορτίου ένα χρόνο ερπυσμού 10 s στο μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο, ώστε να επιτραπεί στο υλικό να φτάσει σε ισορροπία πριν την αποφόρτιση (Σχήμα 5.9β). Επιπλέον διορθώσεις πρότειναν οι Ngan et al. [21] και Cheng et al. [22], χρησιμοποιώντας τη διαδικασία επιβολής φορτίου τραπεζοειδούς μορφής (Σχήμα 5.9β) ώστε να διασφαλιστεί ότι ο ερπυσμός δεν επηρεάζει τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας. Χρόνοι ερπυσμού που μπορούν να επιβληθούν είναι από 3 έως 120 s [23] και επιλέγονται ανάλογα με το προς μέτρηση υλικό.



Εικόνα 5.9: (α) Απεικόνιση της επίδρασης της «μύτης» που εμφανίζεται στην καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης όταν ακολουθείται τριγωνική διαδικασία επιβολής φορτίου (β) Απεικόνιση της απαλοιφής της «μύτης» στην περίπτωση που κατά τη νανοσκληρομέτρηση ενός ιξωδοελαστικού υλικού ακολουθείται τραπεζοειδής διαδικασία επιβολής φορτίου [20].

Τέλος, έχουν δημιουργηθεί ιξωδοελαστικά μοντέλα [6] και μοντέλα του χρονοεξαρτώμενου χαρακτήρα των πολυμερών [24], τα οποία περιλαμβάνουν ανάλυση των δεδομένων φορτίου-βάθους διεσόδου χρησιμοποιώντας εξισώσεις για την ενδοτικότητα ερπυσμού του υλικού.

5.3.2 Επίδραση της Τραχύτητας Του Δείγματος

Η τραχύτητα μιας επιφάνειας είναι πιθανό αίτιο για την ποικιλία στις αποκρίσεις των μαλακών υλικών, όπως και των πολυμερών, κατά τη νανοσκληρομέτρηση. Σε μικρές κλίμακες, διακρίνονται τοπικές κορυφές και κοιλάδες στην επιφάνεια των πολυμερών της τάξης μεγέθους της ακτίνας της ακίδας εντύπωσης. Έτσι, η ακαμψία που υπολογίζεται από την καμπύλη της νανοσκληρομέτρησης ποικίλει ανάλογα με το αν η ακίδα διεσόδου σε κορυφή ή

κοιλιάδα. Εξαιτίας της επίδρασης της τραχύτητας της επιφάνειας μπορεί επίσης να ποικίλει η επιφάνεια επαφής σε δεδομένο βάθος επαφής.

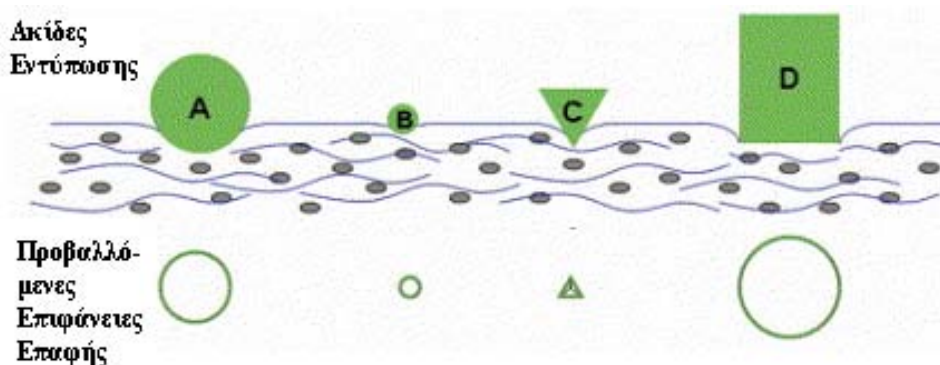
Όσον αφορά τα λεπτά υμένια, η επιφανειακή καμπυλότητα και τραχύτητα μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές αποκλίσεις των νανομηχανικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν λαμβάνοντας το μέσο όρο των δεδομένων από διάφορες μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης σε διαφορετικές θέσεις της επιφάνειάς τους. Επιπλέον, η δομή και η τραχύτητα της επιφάνειας είναι πιθανόν υπεύθυνες για τη μεγάλη διασπορά στις τιμές της σκληρότητας. Οι επιδράσεις αυτές είναι λιγότερο έντονες στην ελαστική αποφόρτιση, η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας. Τέλος, σημαντική επίδραση στην επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων ενδέχεται να προκαλεί το μέγιστο φορτίο και το μέγιστο βάθος επαφής, τα οποία δεν παρατηρούνται πάντα ταυτόχρονα εξαιτίας φαινομένων χαλάρωσης [25].

5.3.3 Επιλογή Ακίδας

Οι ακίδες που χρησιμοποιούνται κατά τη νανοδιείσδυση φτιάχνονται συνήθως από πολύ σκληρά και άκαμπτα υλικά, όπως το διαμάντι, ώστε η ενδοτικότητα του δείγματος να είναι μεγαλύτερη από αυτή της ακίδας. Το σχήμα τους μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το προς μέτρηση υλικό. Έτσι, οι πυραμιδοειδείς ακίδες με αιχμηρό άκρο, όπως η Berkovich και η κωνική χρησιμοποιούνται για νανοσκληρομετρήσεις μετάλλων, κεραμικών, αλλά και υαλωδών πολυμερών. Οι επίπεδες ή σφαιρικές ακίδες χρησιμοποιούνται, συνήθως, για τη σκληρομέτρηση μαλακών πολυμερών. Το μεγαλύτερο μέγεθος της ακίδας βοηθά στην αποφυγή της θραύσης του δείγματος κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης, ενώ η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής διασφαλίζει μικρότερα βάθη διείσδυσης σε δεδομένο φορτίο, ώστε να προληφθεί η μόνιμη παραμόρφωση του δείγματος. Το πλεονέκτημα της επίπεδης ακίδας είναι η σταθερή και γνωστή επιφάνεια επαφής συναρτήσει του βάθους επαφής, απαιτεί όμως μεγαλύτερα μεγέθη δειγμάτων και παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση τάσεων στην περίμετρο επαφής με το δείγμα. Άλλο ένα πλεονέκτημα της επίπεδης ακίδας είναι το μήκος της σε σύγκριση με το μήκος των σφαιρικών ακίδων [25].

Στις περιπτώσεις που σκληρομετρούνται ίνες ή βιολογικά δείγματα μικρών διαστάσεων, η γεωμετρία και οι διαστάσεις της ακίδας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και είναι η χρήση σφαιρικής ακίδας μεγάλης διαμέτρου (>50 nm), ώστε η επιφάνεια επαφής να είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διάμετρο του μικροδομικού στοιχείου που

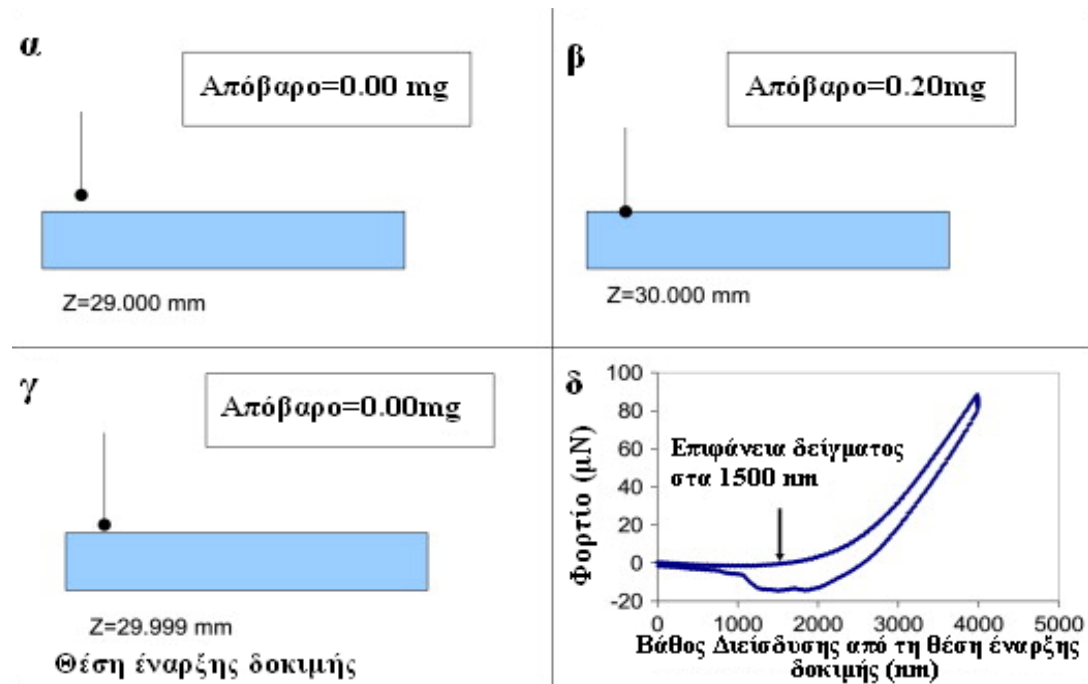
νανοσκληρομετρείται [26]. Αντίθετα, στην περίπτωση μέτρησης των νανομηχανικών ιδιοτήτων μικροδομικών στοιχείων, χρησιμοποιείται η ακίδα Berkovich για τη μεγιστοποίηση της χωρικής ανάλυσης και επιτρέπει τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων σε καθορισμένα σημεία της επιφάνειας του δείγματος. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.10) απεικονίζονται οι διάφοροι τύποι ακίδων.



Εικόνα 5.10: Σχηματική απεικόνιση της επολογής της ακίδας κατά τη νανοσκληρομέτρηση. Σύγκριση των μεγεθών επαφής χρησιμοποιώντας (A) μια μεγάλης διαμέτρου σφαιρική ακίδα, (B) μια μικρής διαμέτρου σφαιρική ακίδα, (C) μια ακίδα Berkovich και (D) μια επίπεδη κυλινδρική ακίδα [26].

5.4 Πρόσφυση Ακίδας- Δείγματος

Ο σωστός προσδιορισμός της επιφάνειας μεταξύ ακίδας και δείγματος και η πρόσφυση αυτών κατέχουν σημαντικό ρόλο για την ακριβή μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Με τη νανοσκληρομέτρηση των μαλακών πολυμερών, είναι απαραίτητη η τροποποίηση των πειραματικών πρωτοκόλλων μέτρησης των νανομηχανικών ιδιοτήτων των άκαμπτων υλικών ώστε να υπολογιστεί με ακρίβεια η επιφάνεια επαφής [27]. Μια μέθοδος για τον καθορισμό της επιφάνειας επαφής είναι η πραγματοποίηση πειραμάτων ελεγχόμενου βάθους διείδυσης [28], η οποία σχηματικά αναπαρίσταται στο Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση καθορισμού της επιφάνειας επαφής κατά τη νανοσκληρομέτρηση. (α) Η ακίδα εντύπωσης χαμηλώνει πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Το απόβαρο ρυθμίστηκε ώστε να έχει μηδενική τιμή. Το απόβαρο είναι ανάλογο του φορτίου που μετριέται από τον αισθητήρα. (β) Η ακίδα χαμηλώνει μέχρι να αυξηθεί το απόβαρο. Η θέση της ακίδας στον άξονα Z καταγράφεται. (γ) Η ακίδα σηκώνεται περίπου 1 μm πάνω από τη θέση αυξημένου απόβαρου μέχρι το απόβαρο να πάρει ξανά μηδενική τιμή. (δ) Πραγματοποίηση νανοσκληρομέτρησης στο δείγμα δείχνοντας την ακίδα να πλησιάζει στο δείγμα στα 1500 nm κάτω από τη θέση έναρξης νανοσκληρομέτρησης [28].

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο, (α) η ακίδα τοποθετείται χειροκίνητα (δηλαδή από το χρήστη του συστήματος) στην κατάλληλη θέση πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. (β) Η θέση Z πάνω στην επιφάνεια βρίσκεται καταγράφοντας το απόβαρο ενώ η ακίδα εντύπωσης κατεβαίνει. (γ) Η ακίδα σηκώνεται περίπου 1 μm πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, μέχρι το απόβαρο να πάρει ξανά την τιμή 0. Από αυτή τη θέση έναρξης, πραγματοποιείται η νανοσκληρομέτρηση ελεγχόμενου βάθους διείσδυσης.

Με τη μέθοδο αυτή, εκτός από την πρόσφυση της ακίδας με το δείγμα περιορίζεται και η θερμική μετατόπιση (thermal drift) επιτρέποντας πολύ μεγαλύτερους χρόνους ερπυσμού (μέχρι και 10 min), ενώ μέχρι τώρα μεγάλης έκτασης θερμικές μετατοπίσεις συνέβαιναν ύστερα από μεγάλης έκτασης πλευρικές μετατοπίσεις της ακίδας μεταξύ του μικροσκοπίου και των θέσεων της ακίδας [29].

Τέλος, οι Li και Bhushan [30] πρότειναν την ανίχνευση της επιφάνειας επαφής μεταξύ ακίδας και δείγματος με παρακολούθηση αλλαγών της ακαμψίας, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο συνεχούς μέτρησης της ακαμψίας (continuous stiffness measurements) σε μικροηλεκτρονικομηχανικά συστήματα, η οποία εξαλείφει πολλά από τα προβλήματα καθορισμού της επιφάνειας επαφής, αλλά δεν ενδείκνυται σε εύθραυστα υλικά.

BIBΛIOΓPAΦIA

- [1]. Tabor, D. The Hardness of Metals. Clarendon. Oxford U.K. **1951**.
- [2]. Pethica, J. B.; Hutchings, R.; Oliver, W. C. Phil. Mag. A, 48, 593, **1983**.
- [3]. Newey, D.; Wilkens, M. A.; Pollock, H. M. J. Phys. E: Sci. Instrum., 15, 119, **1982**.
- [4]. Pharr, G. M.; Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res., 7, 1564, **1992**.
- [5]. Zhao, M. et al. Rate- and depth-dependent nanomechanical behavior of individual living Chinese hamster ovary cells probed by atomic force microscopy. J. Mater. Res., 21, 1906, **2006**.
- [6]. Oyen, M. L.; Cook, R. F. A practical guide of nanoindentation data. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2, 396, **2009**.
- [7]. Pharr, G. M.; Oliver, W. C; Brontzen, F. R. J. Mater. Res., 7, 613, **1992**.
- [8]. Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation MRS Bull., 17, 28, **1992**.
- [9]. Tsui, T. Y.; Oliver, W. C.; Pharr G. M. J. Mater. Res., 11, 752, **1996**.
- [10]. Sneddon, I.N. Int.J.eng.Sci., 3, 47, **1968**.
- [11]. Menic, J.; Swain, M. V. J. Mater. Res., 10, 1491, **1995**.
- [12]. Lepienski, C. M.; Foerster, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Edited by H.S. Nalwa, Vol. 7.
- [13]. Chudoba T., *Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation*, in *Book Nanostructured Coatings*, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, pp.216-260, New York, **2006**.
- [14]. Qu, S.; Huang, Y.; Nix, W. D.; Jiang, H.; Zhang, F.; Wang, K. C. Indenter Tip Radius Effect on the Nix-Gao Relation in Micro- and Nanoindentation Hardness Experiments. J. Mater. Res., 19, 3423, **2004**.
- [15]. McElhaney, K. W.; Vlassak, J. J.; Nix, W. D. Determination of Indenter Tip Geometry and Indentation Contact Area for Depth-Sensing Indentation Experiments, J. Mater. Res., 10, 1300, **1998**.
- [16]. Thurn, J; Cook, R. F. J. Mater. Res., 17, 5, **2002**.
- [17]. Carrillo, F.; Gupta, S.; Balooch, M.; Marshall, S. J.; Marshall, G. W.; Pruitt, L.; Puttlitz, C. M. Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus. J. Mater. Res., 20, 2820, **2005**.
- [18]. Wei J.P., Shen X. W., Lin F. J., Journal of Non-Crystalline Solids 354, 3911-3918, **2008**
- [19]. Li H. W., Shin K., Lee G. C., Wei C. B., Zhang H. T., He Z. Y., Materials Science and Engineering A 478, 371-375, **2008**.
- [20]. Briscoe, B. J. et al. J. Phys. D, Appl. Phys. 31, 2395, **1998**.
- [21]. Tang, B.; Ngan, A. H. W. J. Mater. Res., 18, 1141, **2003**.
- [22]. Cheng, Y. T.; Cheng, C. M. Mater. Sci. Eng. R, 44, 91, **2004**.
- [23]. Rho, J. Y.; Pharr, G. M. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 10, 485, **1999**.

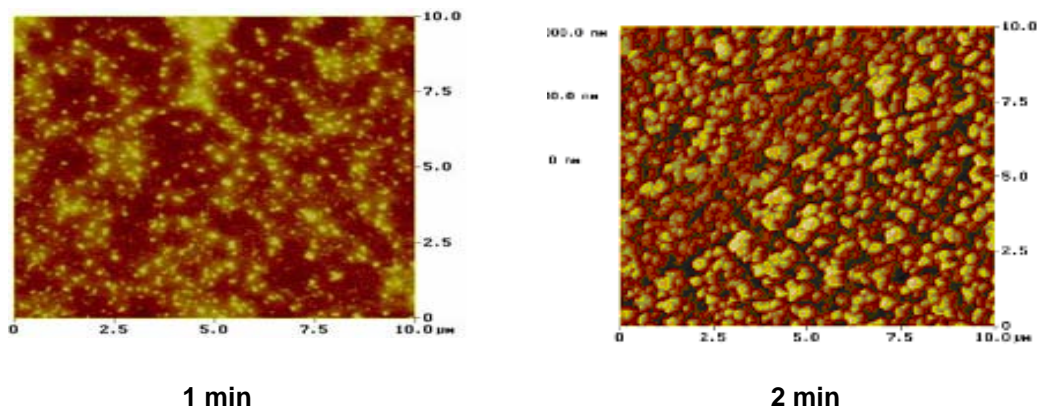
- [24]. Oyen, M. L. J. *Mater. Res.*, 20, 2094, **2005**.
- [25]. Kaufman, J.D.; Klapperich, C. M. Surface detection errors cause overestimation of the modulus in nanoindentation of soft materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, 2, 312, **2009**.
- [26]. Ebenstein, D. M.; and Pruitt, L. A. Nanoindentation of biological materials. *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 69A, 222, **2004**.
- [27]. VanLandingham et al. Nanoindentation of polymers: An overview. *Macromolecular Symposia*, 167, 15, **2001**.
- [28]. Cao Y. et al. Nanoindentation method for determining the initial contact and adhesion characteristics of soft polydimethylsiloxane. *J. Mater. Res.*, 20, 2004, **2005**.
- [29]. Zhou, J.; Komvopoulos, K. Surface and interface viscoelastic behaviors of thin polymer films investigated by nanoindentation. *Journal of Applied Physics*, 100, 114329, **2006**.
- [30]. Li, X.; Bhushan, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, 48, 11, **2002**.

6. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ιδιοτήτων του PMMA

Πριν από την πειραματική μελέτη των δοκιμών PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία με O_2 plasma (με ή χωρίς επικάλυψη CF), είναι σημαντική η καταγραφή σχετικών μελετών.

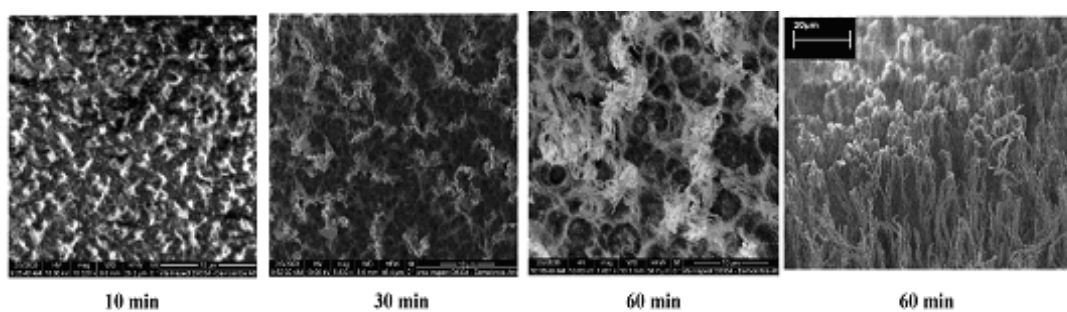
Σύμφωνα, λοιπόν, με τους Briscoe et al. [1] βρέθηκαν, μετά από πείραμα νανοδιείσδυσης σε δείγματα μη επεξεργασμένου PMMA, οι τιμές σκληρότητας (H) 0.18-0.36 GPa ενώ το μέτρο ελαστικότητας (E) του κύριου όγκου του υλικού 4.2 GPa. Ανάλογα αποτελέσματα εξήγαγαν οι Chien-Kuo & Sanboh και οι Li-Piin & Tinh [2], οι οποίοι ενώ υπολόγισαν ότι οι τιμές του E είναι ίσες με 4.2 GPa, οι τιμές της H βρέθηκαν υψηλότερες (1.58 - 3.28 GPa). Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές σκληρότητας με τη μέθοδο του Oliver & Pharr συνήθως εμφανίζονται χαμηλότερες, σε σχέση με άλλες μεθόδους μέτρησης, οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τη συνεισφορά του επιφανειακού στρώματος [3,4]. Οι Oyen & Cook [5] μέτρησαν ότι η H ισούται με 0.26 GPa, ενώ, οι Cho and Jun [6] μέτρησαν τις τιμές H και E του κύριου όγκου του υλικού ίσες με 0.29 GPa και 5.6 GPa, αντίστοιχα, οι οποίες συνάδουν με τις τιμές που υπολογίζονται και παρουσιάζονται στη μεταπτυχιακή εργασία στο Κεφάλαιο 9.3 αναλυτικά ($H \sim 0.29$ GPa και $E \sim 5.5$ GPa).

Όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων, μεγάλο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα δείγματα που έχουν υποστεί κατεργασία με O_2 plasma (με ή χωρίς CF) και η δημιουργία υπερυδροφιλων ή υπερυδροφοβων επιφανειών καθώς και επιφανειών με μικρότερη ανακλαστικότητα. Σύμφωνα με τους Tsougeni et al. [7,8] όσο αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας η προκύπτουσα νανοδομή που σχηματίζεται στην επιφάνεια του δείγματος, αυξάνει από τη νανοκλίμακα στη μικροκλίμακα. Για μικρούς χρόνους κατεργασίας (από 1 έως 5 min) η επιφάνεια μελετήθηκε μέσω εικόνων AFM και βρέθηκε ότι το ύψος της τραχύτητας ξεκινάει από τα 35 nm (για 1 min κατεργασίας) και φτάνει το ύψος των 240 nm (για 5 min κατεργασίας) (Εικόνα 6.4).

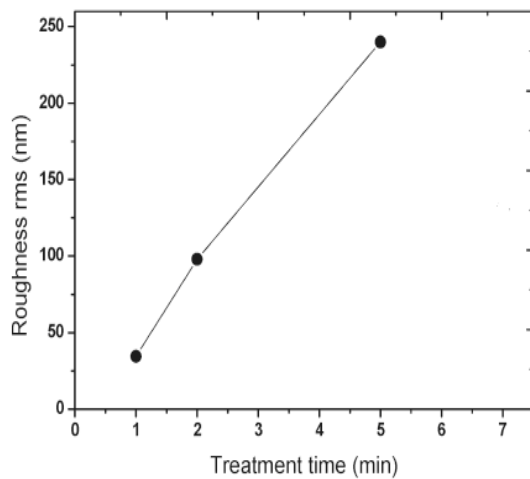


Εικόνα 6.3: Εικόνες AFM της κατεργασμένης για 1 min και 2min επιφάνειας PMMA με O₂ plasma. (Veeco CPII instrument, 4 X 4 μm²) Συνθήκες: O₂ plasma, 1900W, 0.75 Pa, 100 sccm, -100 V, 10 °C [8].

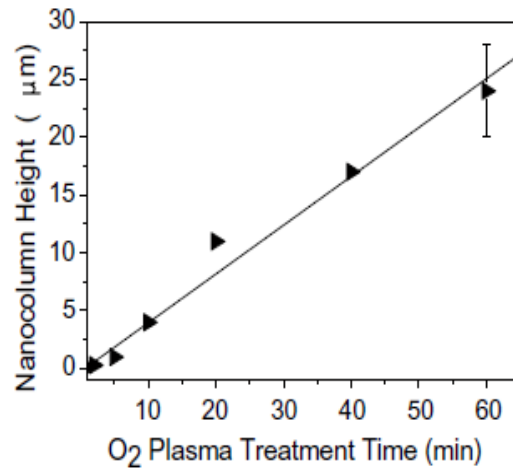
Για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (από 10 έως 60 min) η τραχύτητα μετρήθηκε μέσω εικόνων SEM (Εικόνα 6.4), οι οποίες αποκαλύπτουν ότι έχουν δημιουργηθεί μικρο- και νανοκολώνες (micro- and nanocolumns) ύψους 4- 24 μm (μετά από 10 και 60 min, αντίστοιχα) (Εικόνα 6.4 β), με πυκνή διάταξη.



Εικόνα 6.4: Μικρογραφίες SEM (top down) των επιφανειών του PMMA που έχουν κατεργαστεί με O₂ plasma για 10 min, 30 min και 60 min καθώς και με κλίση (tilted view) για το κατεργασμένο για 60 min PMMA [8].



(α)



(β)

Εικόνα 6.5: Τραχύτητα (nm) συναρτήσεως του χρόνου κατεργασίας (min) με O₂ plasma (α) για μικρούς χρόνους (β) για μεγάλους χρόνους κατεργασίας [7,8].

Αξίζει να σημειωθεί ότι για μικρούς χρόνους κατεργασίας (έως 4 min) η οπτική διαπερατότητα των δειγμάτων δεν αλλοιώνεται ενώ η ανακλαστικότητα μειώνεται [9]. Επίσης, ανάλογα με τον τρόπο κατεργασίας, μπορεί η επιφάνεια PMMA να γίνει είτε υπερυδρόφιλη είτε υπερυδρόφοβη. Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, όσο ο χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma αυξάνεται, τόσο το υλικό γίνεται πιο υδρόφιλο. Πιο συγκεκριμένα, το καθαρό PMMA ως προς τη διαβρεξιμότητά του παρουσιάζει γωνία επαφής 65° με το νερό (contact angle - CA) και κατά συνέπεια θεωρείται πιο υδρόφιλο σε σχέση με άλλα πολυμερή. Όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνει, τόσο η γωνία επαφής μικραίνει και μετά τα 4 min αποκτά υπέρυδροφιλη συμπεριφορά, η οποία όμως με την πάροδο του χρόνου μειώνεται και τείνει να μεταβεί σε πιο υδρόφοβη, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ανάκτηση υδροφοβικότητας και μετριάζεται όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma. Για να προληφθεί αυτό το φαινόμενο πρέπει μετά την κατεργασία με plasma να γίνει κατευθείαν εναπόθεση υδρόφιλου πολυμερούς. Από την άλλη, στη περίπτωση που επιθυμείται υπέρυδοφοβη (SH) επιφάνεια, γίνεται εναπόθεση υδρόφοβου πολυμερούς, το οποίο στη συγκεκριμένη μελέτη είναι ο φθοράνθρακας (CF). Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται SH επιφάνειες (Εικόνα 6.6), των οποίων δεν μεταβάλλεται η γωνία επαφής με τη πάροδο του χρόνου και δεν αλλάζει η διαβρεξιμότητά τους [7,8,10-12].



Εικόνα 6.6: Σταγόνα νερού πάνω σε SH επιφάνεια PMMA με επικάλυψη CF. [9]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. B. J. Briscoe, L. Fiori, and E. Pelillo, *J. Phys. D* 31, 2395 , **1998**.
- [2]. Chien-Kuo Liu and Sanboh Lee, Li-Piin Sung and Tinh Nguyen, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 100, 033503, **2006**.
- [3]. Briscoe, B. J. et al. *J. Phys. D, Appl. Phys.* 31, 2395, **1998**.
- [4]. Pharr, G. M.; Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564, **1992**.
- [5]. Oyen M. L. and Cook R. F., *J. Mater. Res.* 18, 139, **2003**.
- [6]. Cho S.O. and Jun H. Y., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 237:525, **2005**.
- [7]. Tsougeni K., Petrou S. P, Tserepi A., Kakabakos E. S., Gogolides E., *Microelectronic Engineering* 86, 1424–1427, **2009**.
- [8]. Tsougeni K., Vourdas N., A. Tserepi A., Gogolides E, *Langmuir*, 25(19), 11748–11759, **2009**.
- [9]. Gogolides E., Vlachopoulou M., Tsougeni K., Vourdas N., Tserepi A., *Int. J. Nanomanufacturing*, Vol. 6, Nos. 1/2/3/4, **2010**.
- [10]. Vourdas N., Kontziampasis D., Kokkoris G., Constantoudis V., Goodyear A., Tserepi A., Cooke M. and Gogolides E., *Nanotechnology* 21 085302, **2010**.
- [11]. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu *Adv. Mater.*, 14,1857, **2002**
- [12]. Alain Carre, K. L., Mittal, "superhydrophobic surfaces" p. 153, Leiden ; Boston : VSP, **2009**.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται οι νανομηχανικές ιδιότητες του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA), το οποίο υπόκειται σε κατεργασία με O_2 πλάσμα για διάφορους χρόνους. Η ίδια μελέτη επαναλαμβάνεται κατόπιν εναπόθεσης φθοράνθρακα (C_4F_8) πάχους 50 nm στα προαναφερθέντα δείγματα.

7. Προετοιμασία δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δείγματα PMMA σε μορφή πλακιδίων, πάχους 2 mm. Οι οπτικά διαπερατές πλάκες PMMA προμηθεύτηκαν από την IRPEN (Ισπανία). Το υλικό αυτό, είναι το φθηνότερο, χυτό και καθαρό από πλαστικοποιητές, PMMA, που μπορεί να αγοραστεί σε αυτό το πάχος.

Τα δοκίμια αυτά επεξεργάστηκαν με O_2 πλάσμα και κατόπιν επικαλύφτηκαν με φθοράνθρακα (Teflon), δηλαδή εναποτέθηκε στην επιφάνεια του αέριο C_4F_8 . Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι παράμετροι του πλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στον Πίνακα 7.2 παρατίθενται τα προς ανάλυση δείγματα.

Πίνακας 7.1: Τιμές των παραμέτρων του πλάσματος

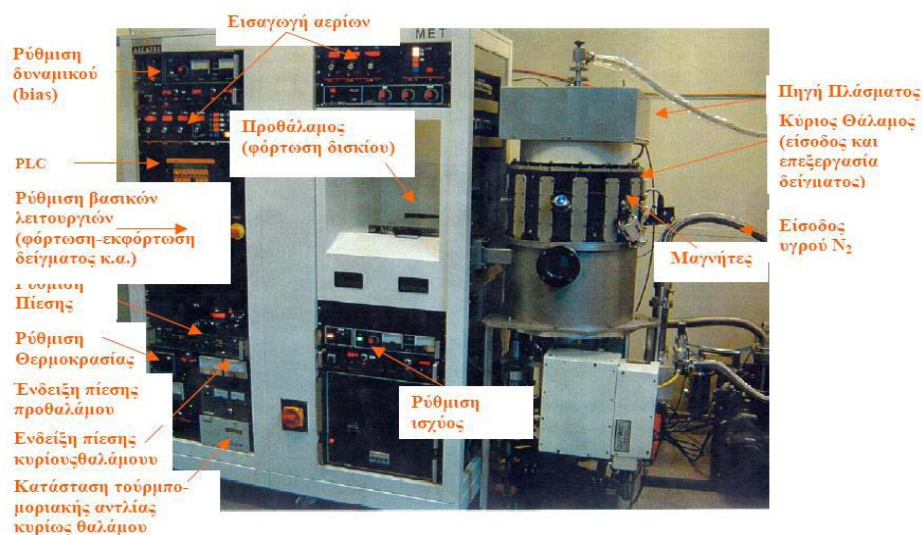
	<i>Κατεργασία με O_2 plasma</i>	<i>Εναπόθεση αερίου C_4F_8</i>
Δύναμη πλάσματος	1900 W	900 W
Ολική πίεση	0.75 Pa	5.32 Pa
Ροή αερίου	100 sccm	25 sccm
Δυναμικό υποστρώματος	-100 V	
Θερμοκρασία υποστρώματος	- 20 ⁰ C	0 ⁰ C

Πίνακας 7.2: Παρουσίαση των δειγμάτων PMMA.

<i>α/α</i>	<i>ΔΕΙΓΜΑ</i>
1	Καθαρό PMMA
2	PMMA κατεργασμένο για 1 min με O_2 plasma
3	PMMA κατεργασμένο για 2 min με O_2 plasma
4	PMMA κατεργασμένο για 20 min με O_2 plasma
5	Καθαρο PMMA με επικάλυψη CF
6	PMMA κατεργασμένο για 10min με O_2 plasma με επικάλυψη CF
7	PMMA κατεργασμένο για 20min με O_2 plasma με επικάλυψη CF

Τα δείγματα, πριν τη κατεργασία τους με πλάσμα, καθαρίστηκαν με ισοπροπυλική αλκοόλη (iso-propyl-alcohol / IPA) και έπειτα με δυσαπιονισμένο νερό (DI), έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες (π.χ. σκόνη ή γράσο από την επαφή των δειγμάτων) [1].

Όλες οι διεργασίες με πλάσμα έγιναν σε αντιδραστήρα πλάσματος Micromachining Etching Tool (MET) της Alcatel. Είναι εφοδιασμένος με πηγή με έλικα (13.56 MHz), παρέχοντας δύναμη RF πάνω από 2000 W. Το δείγμα (τοποθετείται στο ηλεκτρόδιο) πολώνεται ανεξάρτητα και ενισχύεται ο βομβαρδισμός με ιόντα, χωρίς να επηρεάζεται η ροή των ιόντων ή η συγκέντρωση των ουδέτερων στοιχείων [1]. Επιγραμματικά, το σύστημα αποτελείται από έναν προθάλαμο, τον κύριο θάλαμο και από διάφορες επιμέρους μονάδες, οι οποίες αναγράφονται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 7.1: Πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα πλάσματος [ΙΜΕΛ].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

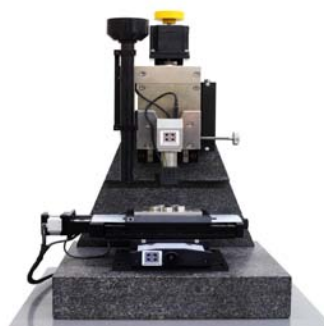
- [1]. Tsougeni K., Vourdas N., A. Tserepi A., Gogolides E, Langmuir, 25(19), 11748–11759, **2009**.

8. Πειραματική διάταξη νανοσκληρομέτρησης

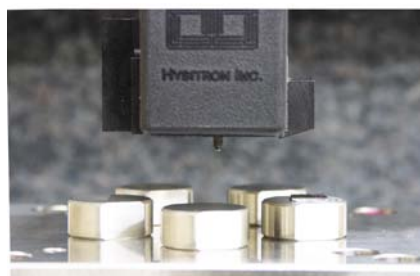
Η διάταξη σκληρομέτρησης της Hysitron (Σχήμα 8.1α) είναι ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας εντύπωσης (0.04 nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5 μm και το εφαρμοζόμενο φορτίο 1 nN με μέγιστη τιμή φορτίου 10 mN. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Σχήμα 8.1 β&γ) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή. Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη διάταξη έχει την ικανότητα να εποπτεύει την επιφάνεια του υλικού με μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Probe Microscope-SPM) (περιοχή σάρωσης 10-20 μm, ρυθμός σάρωσης 1-2 Hz) [1].



(α)



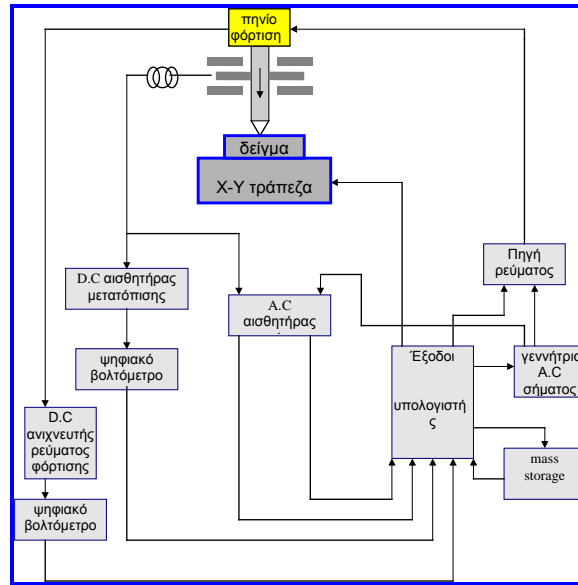
(β)



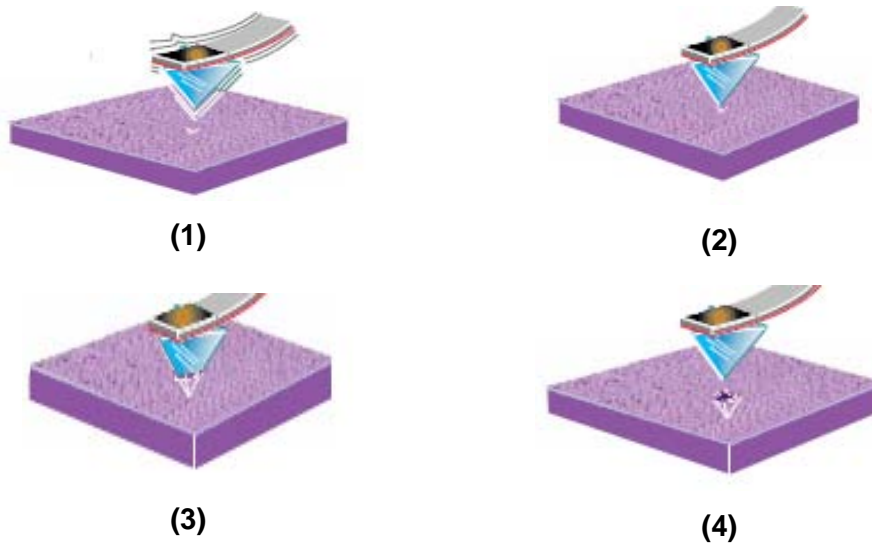
(γ)

Σχήμα 8.1. (α) Σύστημα Νανοσκληρομέτρησης (β) η διάταξη και (γ) ο δειματοφορέας της διάταξης.

Οι επιμέρους μονάδες της διάταξης παρουσιάζονται στο Σχήμα , ενώ τα βήματα που πραγματοποιούνται κατά τη νανοσκληρομέτρηση παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 8.2.



Σχήμα 8.2: Διάγραμμα του συστήματος νανοσκληρομέτρησης.

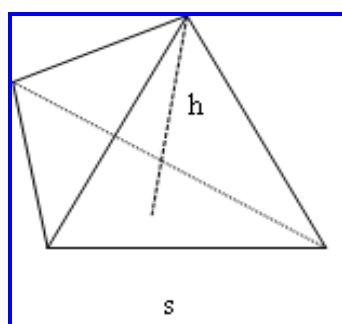


Σχήμα 8.3. Σχηματική αναπαράσταση των βημάτων που εκτελούνται κατά την νανοσκληρομέτρηση.

(1) Η κίνηση της ακίδας ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. (2) Όταν η ακίδα έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται σε αυτή φορτίο, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακολουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. (3) Το βάθος διείσδυσης της ακίδας προσδιορίζεται από χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, η έξοδος του οποίου συνδέεται με DC αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος ψηφιοποιεί το DC σήμα μετατόπισης, και το οδηγεί σε ψηφιακό βολτόμετρο συνδεδεμένο με τον υπολογιστή.

(4) Η ακίδα αρχίζει να απομακρύνεται από το δείγμα, ενώ τα δεδομένα που ελήφθησαν καταγράφονται στον υπολογιστή και αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων [2].

Τέλος, η ακίδα εντύπωσης, για το συγκεκριμένο πείραμα, είναι ένα διαμάντι γεωμετρίας Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων) με τα ακόλουθα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (Σχήμα 8.4).



$$S/h = 7.5315$$

Προβαλλόμενη Επιφάνεια A: $A=f(h)$

Γωνία Κεντρικού Άξονα: $65,3^\circ$

Ισοδύναμη Κωνική Γωνία: $70,32^\circ$

Ακτίνα Επαφής: 100 nm

Σχήμα 8.4: Ακίδα εντύπωσης γεωμετρίας Berkovich.

Σημειώνεται ότι, είναι δυνατή η τοποθέτηση ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη του Berkovich, όπως Vickers, cube corner κ.α., ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού, ούτως ώστε να ληφθούν σωστές μετρήσεις [3], ενώ η τοπογραφία που λαμβάνεται με το SPM είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του σχήματος της ακίδας και της τοπογραφίας της επιφάνειας [4].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

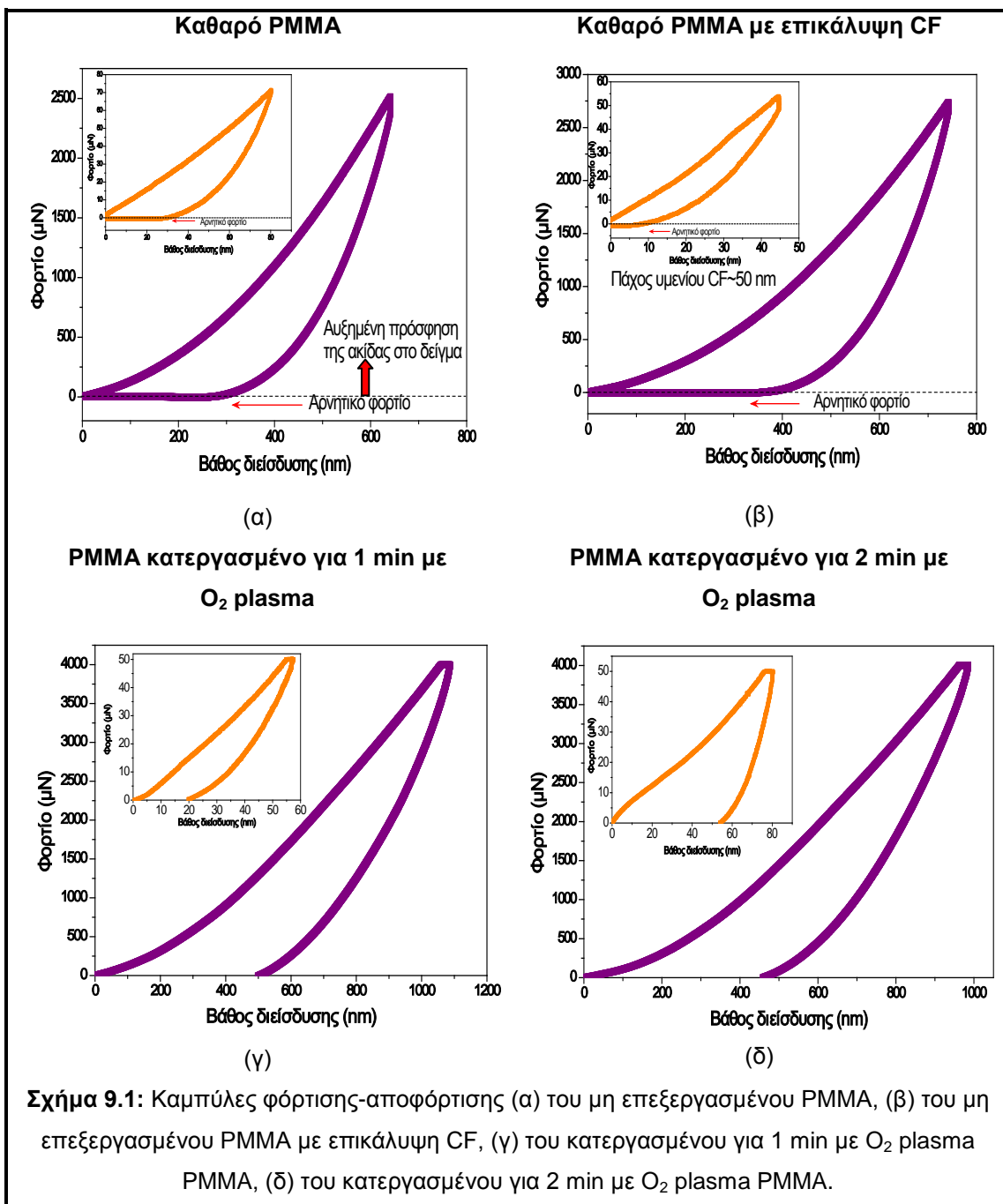
- [1]. Charitidis C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50 (2), pp 565-570
- [2]. Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation *MRS Bull.* **1992**, 17, 28.
- [3]. I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed. Wiley, New York, **1983**.
- [4]. Bykov V., Go;oganov A., Shevyakov V., *Appl. Phys. A* 66, pp 499-502, **1998**

9. Αποτελέσματα- Συζήτηση αποτελεσμάτων

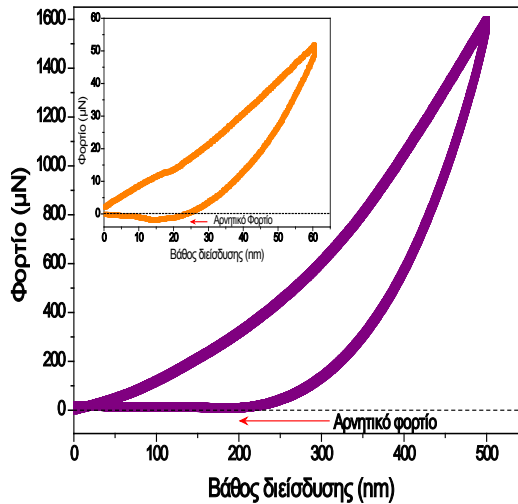
9.1 Καμπύλες Φόρτισης- Αποφόρτισης

Κατά τη ναοσκληρομέτρηση ελήφθησαν καμπύλες φορτίου (μN) -βάθους διείσδυσης (nm) (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης) των δειγμάτων PMMA. Το σχήμα τους υποδηλώνει τον τρόπο με τον οποίο παραμορφώνεται το υλικό. Στα Σχήματα 9.1 και 9.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης αποφόρτισης όλων των δειγμάτων PMMA. Διαπιστώνεται ότι, στο Σχήμα 9.1, το οποίο περιλαμβάνει τα δείγματα του μη επεξεργασμένου PMMA, του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη CF καθώς και τα κατεργασμένα για 1 και 2 min με O_2 plasma δείγματα PMMA, η μορφή των καμπυλών δηλώνει την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των δειγμάτων, καθώς οι καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης δεν ταυτίζονται. Στο Σχήμα 9.2, το οποίο περιλαμβάνει τα δείγματα του επεξεργασμένου PMMA για 20 min με O_2 plasma καθώς και του επεξεργασμένου PMMA για 10 και 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF, παρατηρείται ότι τα δείγματα που είναι επικαλυμμένα με CF τείνουν να έχουν πλαστική συμπεριφορά, ενώ το επεξεργασμένο για 20 min χωρίς επικάλυψη εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Ένα πρώτο συμπέρασμα που λαμβάνεται από την παραπάνω παρατήρηση είναι ότι ο υψηλός χρόνος (10 και 20 min) κατεργασίας με O_2 plasma σε συνδυασμό με την επικάλυψη του φθοράνθρακα μαλακώνει την επιφάνεια του υλικού.

Πέραν από την παρατήρηση του ιξωδοελαστικού/ιξωδοπλαστικού χαρακτήρα των δοκιμίων, στις συγκεκριμένες καμπύλες, και ιδιαίτερα στις καμπύλες των κατεργασμένων δειγμάτων για 10 min και 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF, παρατηρείται, κατά την αποφόρτιση, η εμφάνιση αρνητικών τιμών φορτίου (μN). Το γεγονός αυτό δηλώνει την αυξημένη πρόσφυση της ακίδας με το δείγμα. Η ύπαρξη της δύναμης πρόσφυσης, εκτός από τις αρνητικές τιμές φορτίου στις καμπύλες φόρτισης- αποφόρτισης, ωθεί σε αύξηση της διείσδυσης της ακίδας στο δείγμα, και σε αυξημένες τιμές μέτρου ελαστικότητας (E) [1,2].

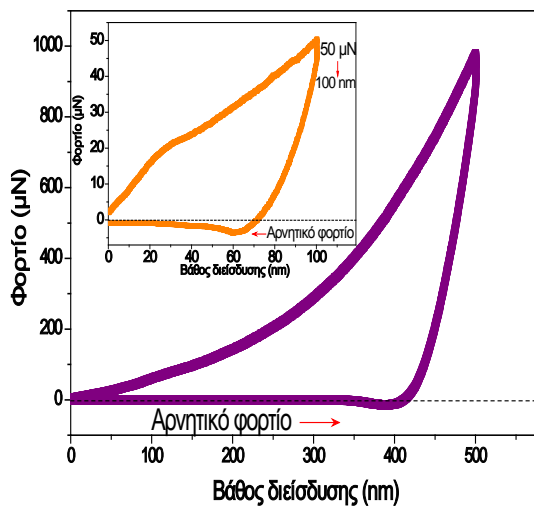


**PMMA επεξεργασμένο για 20 min με
O₂ plasma**



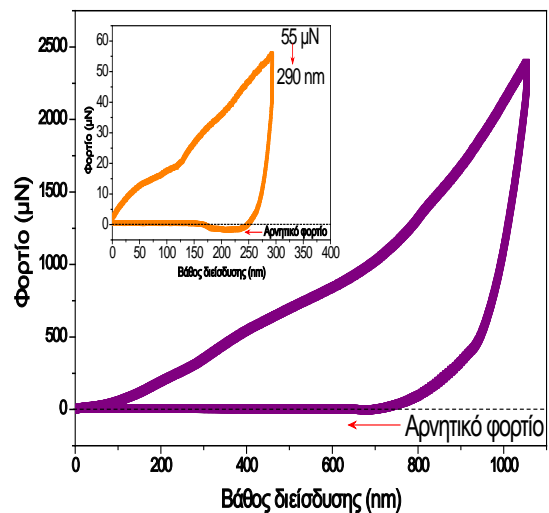
(α)

**PMMA επεξεργασμένο για 10 min με
O₂ plasma επικαλυμμένο με CF**



(β)

**PMMA επεξεργασμένο για 20 min με
O₂ plasma επικαλυμμένο με CF**

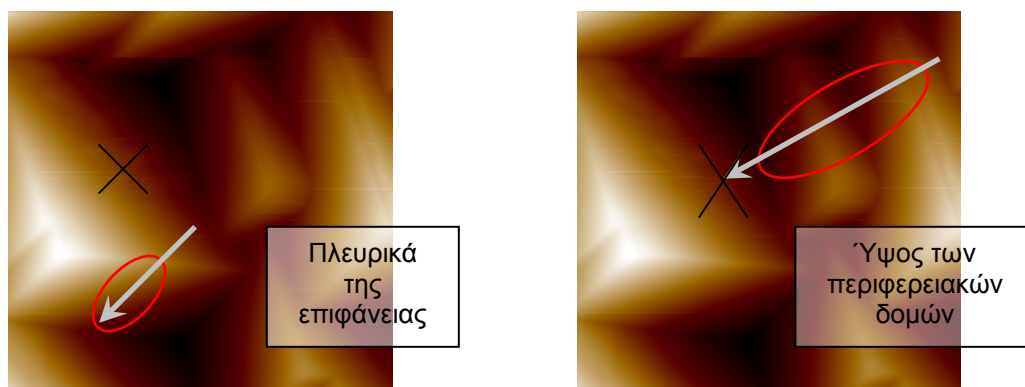


(γ)

Σχήμα 9.2: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης (α) του κατεργασμένου για 20 min με O₂ plasma PMMA, (β) του κατεργασμένου για 10 min με O₂ plasma PMMA με επικάλυψη CF, (γ) του κατεργασμένου PMMA για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF.

Επίσης, στο Σχήμα 9.2γ, διαπιστώνεται ότι στο κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma PMMA με επικάλυψη CF σε πολύ μικρό επιβαλλόμενο φορτίο (55 μN) η ακίδα διεισδύει σε αρκετά μεγάλο βάθος (290 nm). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην

αυξημένη πρόσφυση της ακίδας, στον υψηλό χρόνο κατεργασίας με O_2 plasma ο οποίος, όπως εξετάζεται παρακάτω, μαλακώνει το υλικό, στην νανοδομή που έχει αποκτήσει η επιφάνεια [3,4], καθώς και στο σημείο που ακουμπά η ακίδα στην επιφάνεια του υλικού (Σχήμα 9.3), όπου λόγω της νανοδομής της επιφάνειας η ακίδα ενδέχεται να ακουμπά περιμετρικά της νανοκολώνας ή λόγω των διαφορετικών υψών των νανοκωλώνων να αντιλαμβάνεται το ύψος της διπλανής νανοκολώνας πριν διεισδύσει στο σημείο που τέθηκε να μετρήσει.

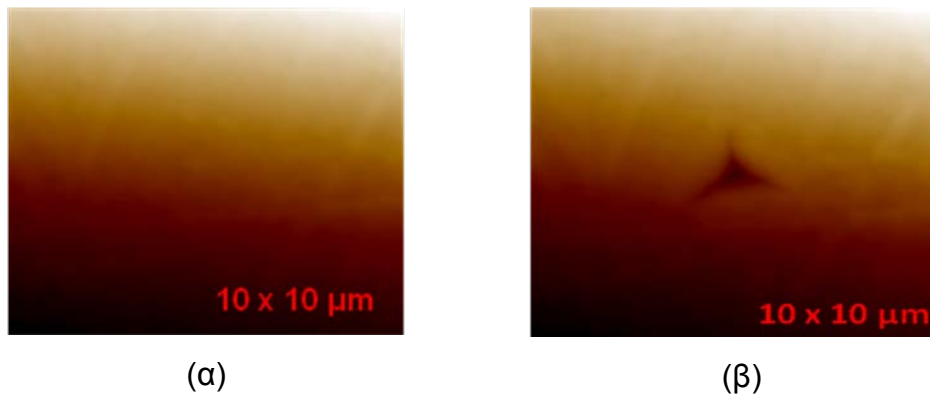


Σχήμα 9.3: Εικόνα SPM κατεργασμένου για 20 min με O_2 Plasma. (α) Η ακίδα αστοχεί λόγω της δημιουργούμενης νανοδομής και μετρά πλευρικά της επιφάνειας, (β) η ακίδα στοχεύει πάνω στην επιφάνεια αλλά ενδέχεται να μετρά το ύψος των περιφερειακών δομών.

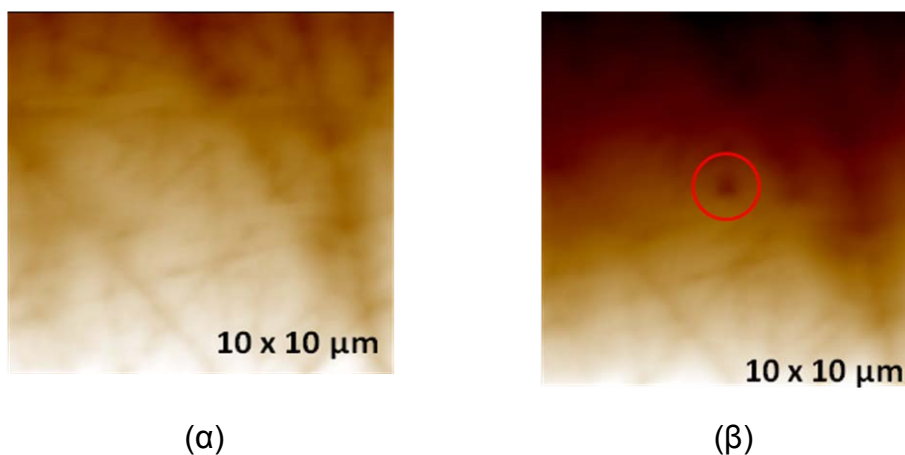
9.2 Εικόνες Μικροσκοπίου Σάρωσης (SPM)

Κατά τη νανοσκληρομέτρηση, η ακίδα μέσω πολύ μικρού φορτίου σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και αντιλαμβάνεται την τραχύτητα και τις ιδιαιτερότητες της επιφάνειας δίνοντας την εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται μέσω εικόνων SPM (Scanning Probe Microscope).

Για το δείγμα του καθαρού PMMA και του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF ελήφθησαν οι δισδιάστατες εικόνες SPM σε επιφάνεια 10 μm πριν την επιβολή φορτίου και μετά από επιβολή φορτίου 600 μN (Σχήμα 9.4) και 100 μN (Σχήμα 9.5), αντίστοιχα. Διαπιστώνεται ότι μετά την επιβολή του φορτίου δεν παρατηρείται ανασήκωμα υλικού στο πλάι του αποτυπώματος της ακίδας (φαινόμενο pile-up).

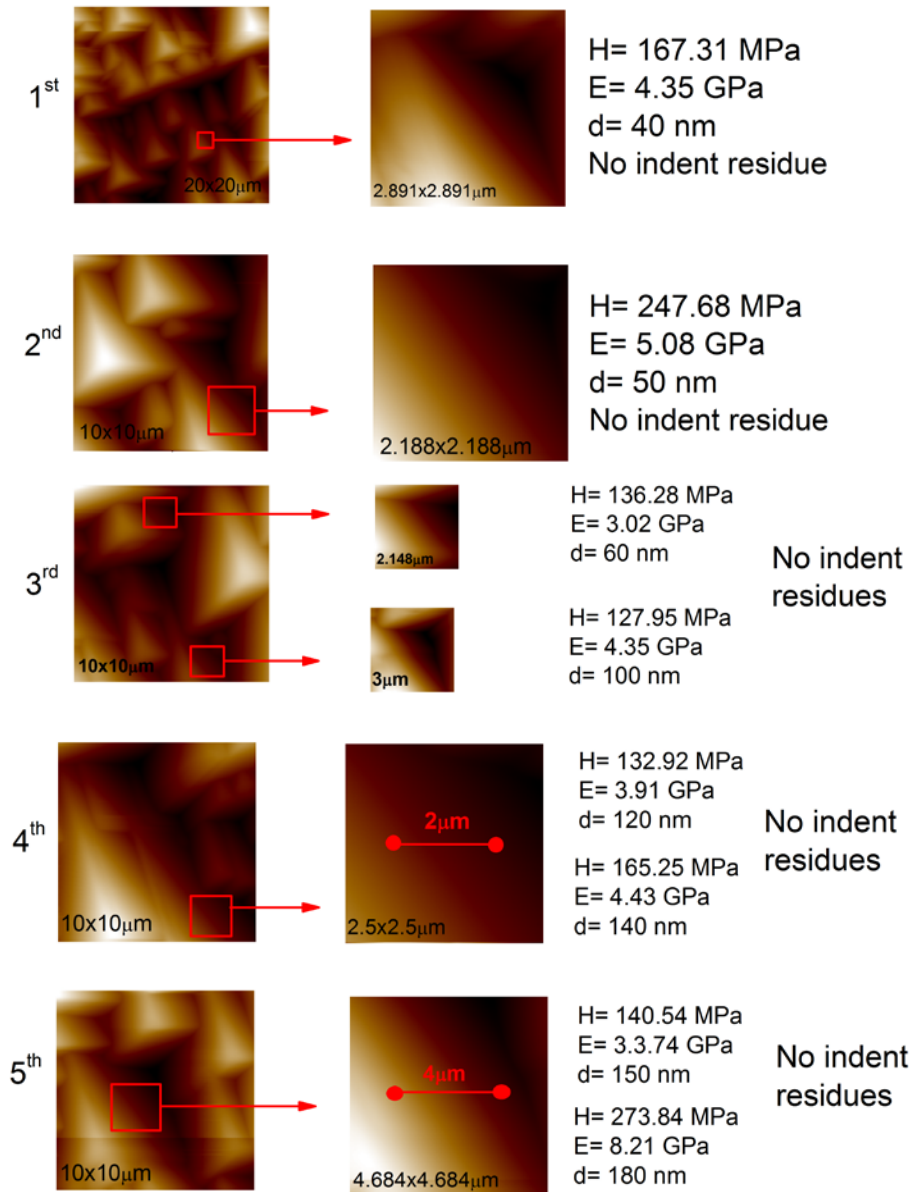


Σχήμα 9.4: Εικόνες SPM σε πλακίδια καθαρού PMMA (α) πριν την εφαρμογή φορτίου και (β) μετά από επιβολή φορτίου 600μN.

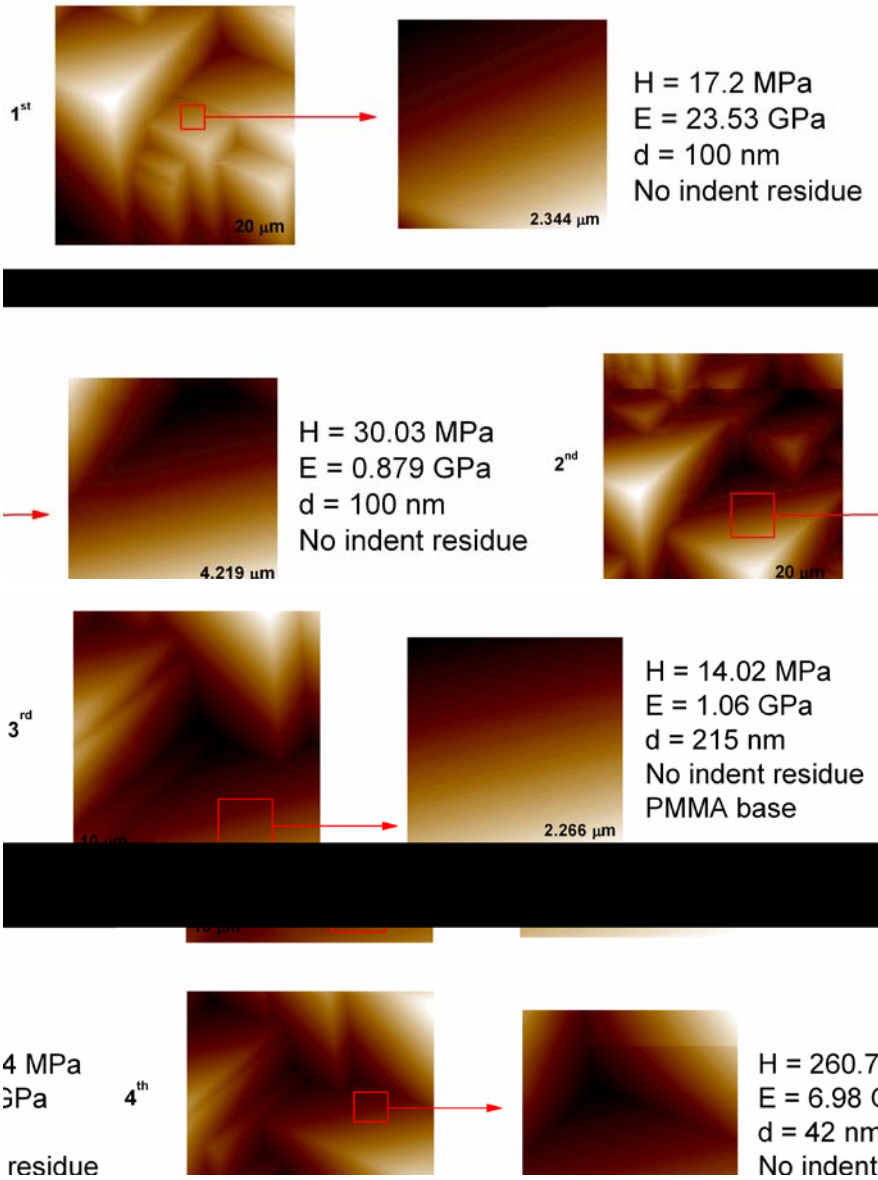


Σχήμα 9.5: Εικόνες SPM σε δείγμα PMMA με επικάλυψη CF (α) πριν την επιβολή φορτίου (β) κατόπιν επιβολής φορτίου 100 μN.

Για τα δοκίμια PMMA που έχουν κατεργαστεί για 10 min και για 20 min και έχουν επικαλυφθεί με CF, οι εικόνες SPM (Σχήμα 9.6 & 9.7) αποκαλύπτουν τη δημιουργία νανοκολώνων στην επιφάνεια του υλικού, οι οποίες έχουν σχηματιστεί από την παρουσία μεταλλικών στοιχείων (Si, Al) που εμφανίζονται στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, στις κορυφές των λόφων της τοπογραφίας, δημιουργώντας μια μορφή «μάσκας» και κατά συνέπεια προκύπτει η συγκεκριμένη νανοδομή [3].



Σχήμα 9.6: Εικόνες SPM σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O₂ plasma για 10 min με επικάλυψη CF.



Σχήμα 9.7: Εικόνες SPM σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O_2 plasma για 20 min με επικάλυψη CF.

9.3 Τιμές Σκληρότητας (*H*) και μέτρου ελαστικότητας (*E*)

Οι νανομηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων προσδιορίζονται μέσω της καμπύλης αποφόρτισης με τη μέθοδο των Oliver & Pharr [5]. Βιβλιογραφικά, αναφέρεται ότι οι τιμές *H* και *E* εμφανίζονται αυξημένες στην επιφάνεια του υλικού, ενώ όσο το βάθος διεύθυνσης αυξάνεται οι τιμές μειώνονται. Συνεπώς, γίνεται διάκριση μεταξύ των νανομηχανικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού και του υλικού όγκου, η οποία, στην περίπτωση των πολυμερών, μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα μεγέθους, σε διαφορές στη μικροδομή, ημικρυσταλλική δομή, ανισοτροπία, μοριακό βάρος, πυκνότητα σταυροδεσμών/ μέσου διασταύρωσης κλπ. [6-9].

Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία με O₂ plasma για 1, 2, 20 min καθώς και στα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για 10 και 20 min και στα οποία έχει γίνει εναπόθεση φθοράνθρακα (CF), παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας τόσο οι τιμές σκληρότητας (*H*) και μέτρου ελαστικότητας (*E*) μειώνονται. Η δεδομένη συμπεριφορά αποδίδεται στην τραχύτητα που δημιουργείται στην επιφάνεια των δοκιμίων, που είναι ολοένα και μεγαλύτερη, όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας. Επιπλέον, βασικό ρόλο στη μείωση των τιμών *H* και *E* παίζει και η χημική τροποποίηση και οξειδωση των πολυμερικών αλυσίδων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των δειγμάτων. Σύμφωνα με τους Tsougeni et al. [3,4] τα ποσοστά προσμίξεων και δημιουργούμενων καρβονυλίων λόγω της οξειδωσης των πολυμερικών αλυσίδων της επιφάνειας σε σχέση με το χρόνο κατεργασίας με O₂ plasma είναι τα εξής (Πίνακας 9.1):

Πίνακας 9.1: Ποσοστό συνολικών στοιχείων των δειγμάτων PMMA σε σχέση με το χρόνο κατεργασίας με O₂ plasma.

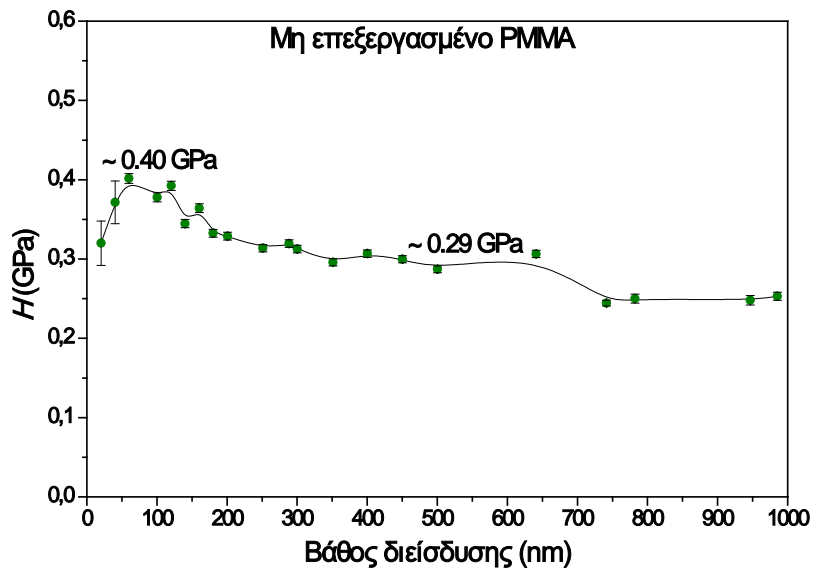
t κατεργασίας PMMA	O	C	Cl	Si	Al
	At %				
Μη επεξεργασμένο	23.5	74.0	0.6	1.9	
1 min	26.0	57.0		17.0	
2 min	26.8	65.8		7.0	0.5
15 min	31.0	61.6		5.5	1.8
60 min	29.0	57.9		11.6	1.6

Τα ποσοστά των στοιχείων μετρήθηκαν με τη μέθοδο XPS. Παρατηρείται ότι, όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνεται, το ποσοστό του C μειώνεται, ενώ το ποσοστό οξυγόνου αυξάνεται, λόγω της οξειδωσης των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια του πολυμερούς και τη δημιουργία καρβονυλίων. Επιπρόσθετα, το ποσοστό του πυριτίου εμφανίζει μέγιστη τιμή στο δοκίμιο που έχει κατεργαστεί για 1 min με O_2 plasma, το οποίο προσδίδει στην επιφάνεια του δείγματος μεγαλύτερες τιμές H σε σχέση με τον κύριο όγκο του. Επιπλέον, μετά τα 2 min κατεργασίας παρατηρείται η ύπαρξη αλουμινίου (Al) στην επιφάνεια του δείγματος. Το Al εναποτίθεται (sputtering of Al) σε μορφή οξειδίου του αργιλίου και φθοροξειδίου (Al_2O_3 , AlOF) και προέρχεται από τον θόλο του αντιδραστήρα πλάσματος, δημιουργώντας μια “μάσκα”, η οποία προκαλεί στην επιφάνεια δομές σε σχήμα νανοκολώνων (nanocolumns)

Τα αποτελέσματα των τιμών σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E) σε σχέση με το βάθος διείσδυσης (nm) που προκύπτουν παρουσιάζονται, αναλυτικά, παρακάτω.

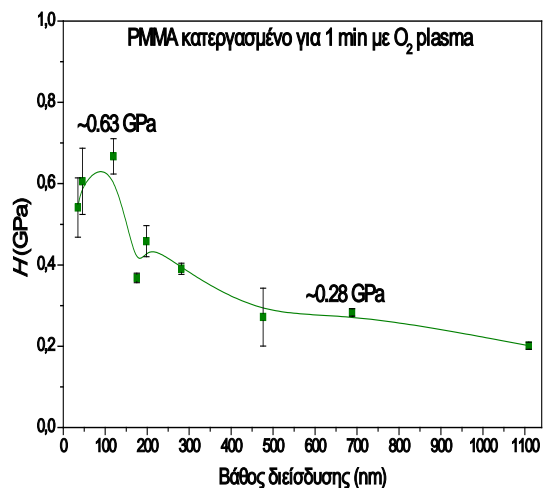
9.3.1 Τιμές Σκληρότητας (H)

Στο διάγραμμα 9.3 παρουσιάζονται οι τιμές H του μη επεξεργασμένου PMMA (ή καθαρού PMMA), όπου παρατηρείται ότι είναι σταθερές και ίσες με 0.29 GPa. Το αποτέλεσμα αυτά επιβεβαιώνονται από τους Cho and Jun ($H = 0.29$ GPa) [10]. Ωστόσο, μέχρι το βάθος διείσδυσης των 50 nm, οι τιμές H είναι υψηλότερες ($H = 0.4$ GPa). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία προσμίξεων οξειδίου του πυριτίου (SiO_x) ή/και σε φθοροξειδία του αργιλίου (AlO_xF_y) στην επιφάνεια του εμπορικού PMMA [8].

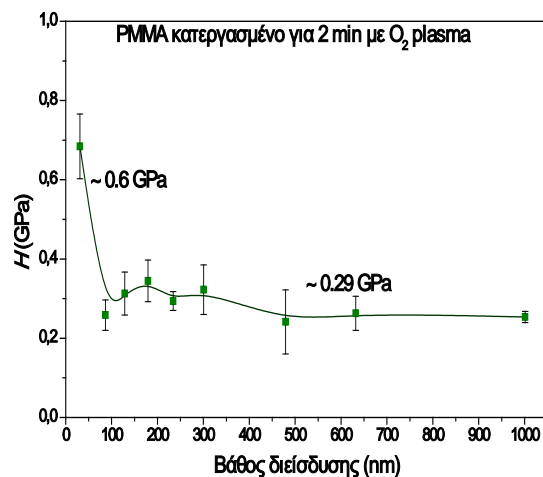


Σχήμα 9.8: Καμπύλη σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείδυσης (nm) του καθαρού PMMA

Όσον αφορά τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρό χρόνο (1 min και 2 min) με O_2 plasma, από το Σχήμα 9.9 προκύπτει ότι σε μικρό βάθος διείδυσης (~50 nm) οι τιμές H και των δύο δειγμάτων είναι μεγαλύτερες ($H \sim 0.6$ GPa), ενώ όσο το βάθος διείδυσης αυξάνεται οι τιμές μειώνονται και σταθεροποιούνται ($H \sim 0.29$ GPa). Επίσης, η τυπική απόκλιση των τιμών H σε βάθος διείδυσης έως και τα 500 nm εμφανίζει μεγάλο εύρος, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ανομοιογένειας, λόγω της κατεργασίας με O_2 plasma για 1 min και 2 min, η οποία αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας και τροποποιεί τις χημικές ιδιότητες της. Βιβλιογραφικά, επιβεβαιώνεται η τραχύτητα των δειγμάτων μέσω εικόνων AFM, η οποία εκτείνεται έως 35 nm για το δοκίμιο που έχει κατεργαστεί για 1 min με O_2 plasma και έως τα 98 nm για το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 2 min με O_2 plasma [3,4, 11].



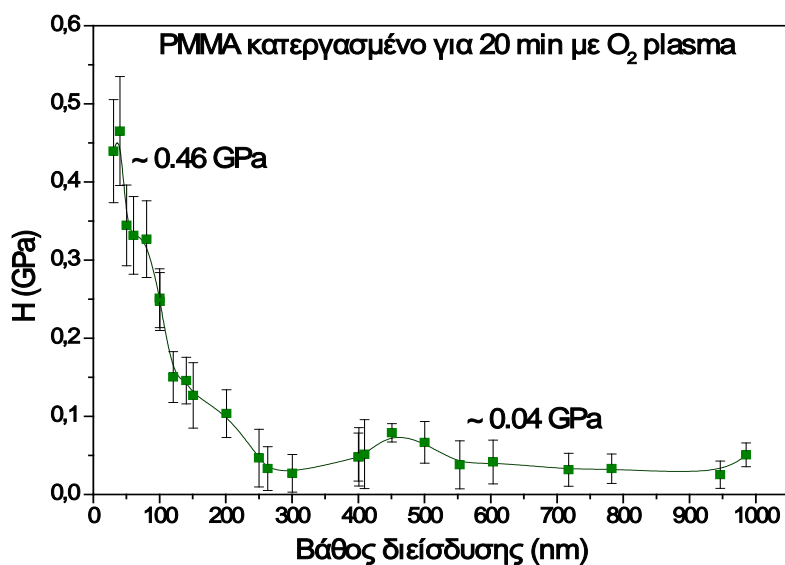
(α)



(β)

Σχήμα 9.9: Τιμές σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) σε πλακίδια PMMA κατεργασμένα (α) για 1 min με O₂ plasma (β) για 2 min με O₂ plasma.

Στο Σχήμα 9.10 παρουσιάζονται οι τιμές H του δείγματος PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma. Παρατηρείται ότι, σε βάθος διείσδυσης έως 100 nm, οι τιμές H εμφανίζονται αυξημένες ($H \sim 0.46$ GPa), ενώ όσο το βάθος διείσδυσης μεγαλώνει, μειώνονται και σταθεροποιούνται ($H \sim 0.04$ GPa). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο μεγάλος χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma μαλακώνει το υλικό.



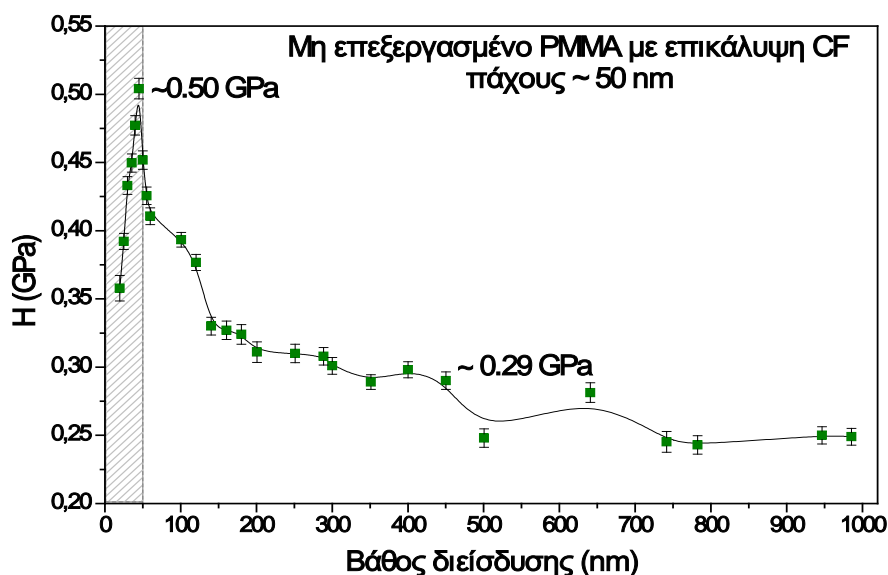
Σχήμα 9.10: Τιμές σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) σε πλακίδια PMMA κατεργασμένα για 20 min με O₂ plasma.

Στον Πίνακα 9.2 συνοψίζονται οι τιμές H των δειγμάτων του καθαρού PMMA καθώς και των επεξεργασμένων για 1, 2, 20 min με O_2 plasma.

Πίνακας 9.2: Τιμές H , GPa των δειγμάτων του καθαρού PMMA και των κατεργασμένων για 1, 2, 20 min με O_2 plasma σε βάθος διείσδυσης έως 50 nm και από 50- 1000 nm.

Χρόνος κατεργασίας PMMA	H , GPa (≤ 50 nm)	H , GPa (50- 1000 nm)
Μη επεξεργασμένο	0.40	0.29
1 min	0.63	0.28
2 min	0.60	0.29
20 min	0.46	0.04

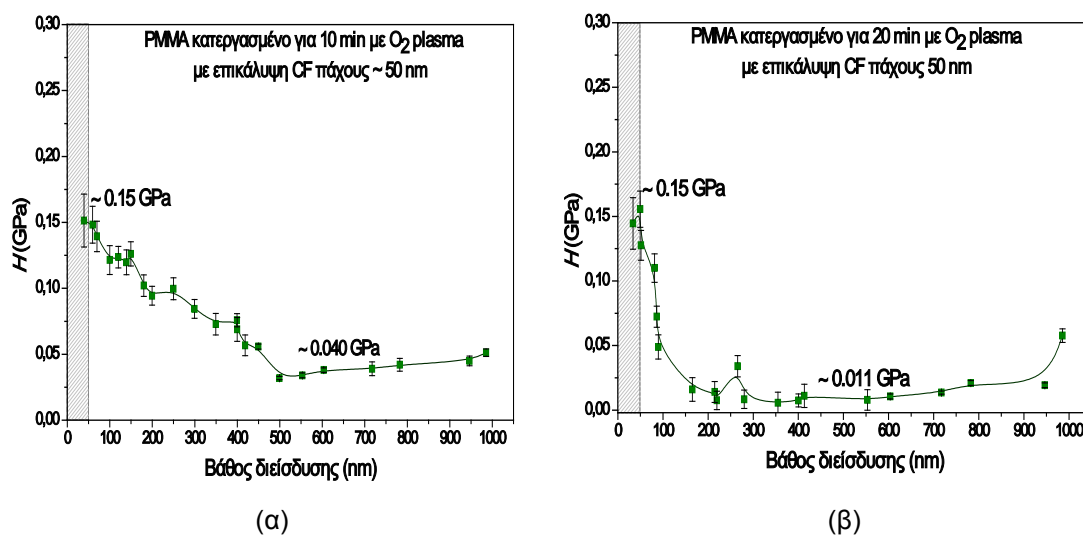
Για το δείγμα του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη CF πάχους ~ 50 nm, προκύπτει ότι, στην διεπιφάνεια του CF με το PMMA (~ 50 nm) (Σχήμα 9.11) εμφανίζεται η μέγιστη τιμή H (~ 0.50 GPa). Οι αυξημένες τιμές των H σε πολύ μικρό βάθος προσδίδουν στο υλικό μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά ενώ όσο το βάθος μεγαλώνει οι τιμές μειώνονται και προσεγγίζουν αυτές του καθαρού PMMA (~ 0.29 GPa).



Σχήμα 9.11: Τιμές σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης (nm) σε πλακίδια PMMA με επικάλυψη CF πάχους 50nm.

Στο Σχήμα 9.12 οι τιμές H των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί για 10 min και 20 min με O_2 plasma και έχουν επικαλυφθεί με CF εμφανίζονται αυξημένες έως το βάθος των 50 nm ($H \sim 0.15$ GPa), ενώ μειώνονται όσο το βάθος

διείσδυσης αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, σε μεγάλο βάθος οι τιμές H του κατεργασμένου για 10 min με O_2 plasma PMMA με επικάλυψη CF είναι περίπου ίσες με 0.040 GPa, ενώ του κατεργασμένου για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF ισούνται με 0.011 GPa. Συνεπώς, όσο ο χρόνος κατεργασίας μεγαλώνει τόσο οι τιμές σκληρότητας μειώνονται και το υλικό γίνεται πλαστικότερο.

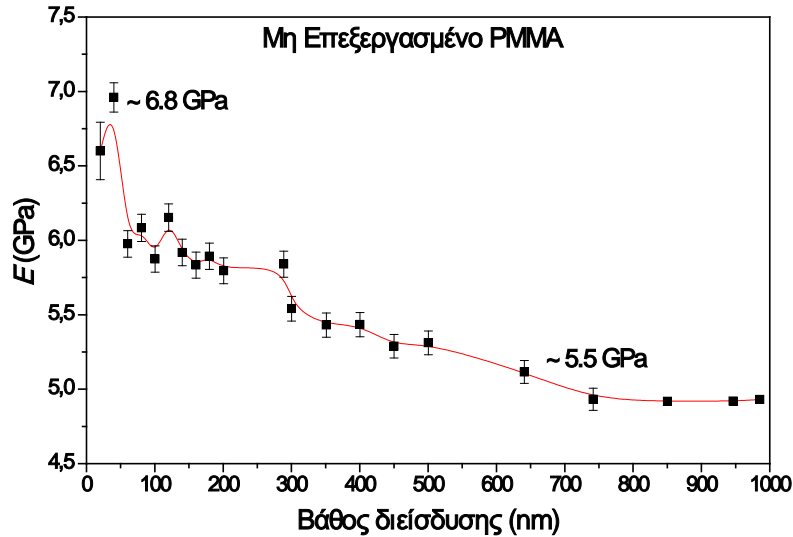


Σχήμα 9.12: Τιμές σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) σε πλακίδια PMMA κατεργασμένα (α) για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF (β) για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

9.3.2 Τιμές Μέτρου Ελαστικότητας (E)

Το μέτρο ελαστικότητας (E , GPa) των δειγμάτων PMMA παρουσιάζεται γραφικά στα παρακάτω διαγράμματα.

Στο Σχήμα 9.13 οι τιμές E εμφανίζονται σταθερές και ίσες με 5.5 GPa, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από τους Cho and Jun ($E = 5.6$ GPa) [10]. Μικρή αύξηση του E έως το βάθος διείσδυσης των 50 nm ($E = 6.8$ GPa), μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία προσμίξεων οξειδίου του πυριτίου (SiO_x) ή/και σε φθοροξείδια του αργιλίου (AlO_xF_y) στην επιφάνεια του εμπορικού PMMA [4].



Σχήμα 9.13: Καμπύλη μέτρου ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) του μη επεξεργασμένου PMMA.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται για τα δείγματα PMMA που έχουν επεξεργαστεί για 1 min, 2 min και 20 min με O_2 plasma (Σχήμα 9.14 & 9.15), με τη διαφορά ότι στα συγκεκριμένα δοκίμια οι τιμές του E στο επιφανειακό στρώμα (έως 100 nm) εμφανίζουν αρκετά μεγάλη διαφορά σε σχέση με τον κύριο όγκο του υλικού, που σημαίνει ότι το επιφανειακό στρώμα είναι ανθεκτικότερο από το υλικό όγκου [12].

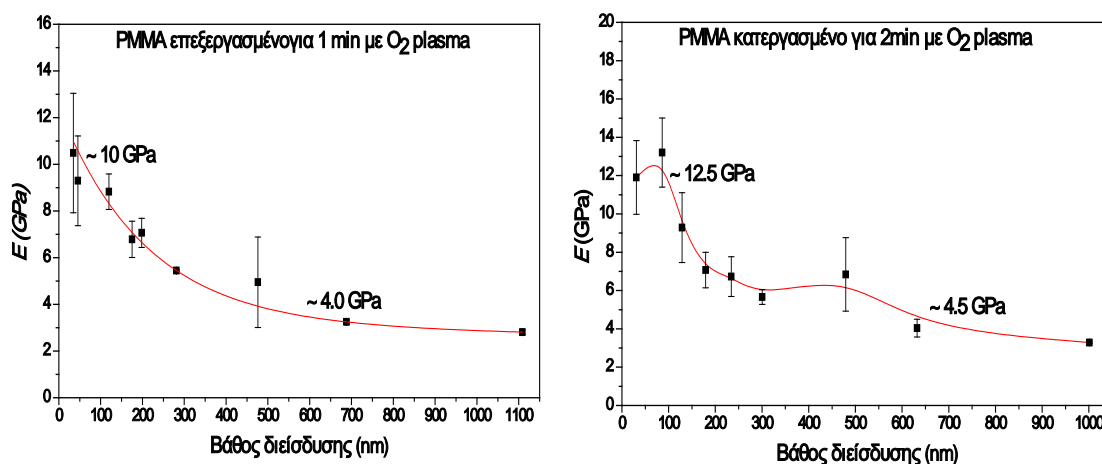
Οι τιμές E που λαμβάνονται για τα κατεργασμένα με O_2 plasma δοκίμια είναι οι εξής:

Πίνακας 9.3: Τιμές E , GPa των δειγμάτων του καθαρού PMMA και των κατεργασμένων για 1, 2, 20 min με O_2 plasma σε βάθος διείσδυσης έως 50 nm και από 50- 1000 nm.

Χρόνος κατεργασίας PMMA	E , GPa (≤ 50 nm)	E , GPa (50- 1000 nm)
Μη επεξεργασμένο	6.8	5.5
1 min	10.0	4.0
2 min	12.5	4.5
20 min	6.50	1.8

Παρατηρείται ότι, όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνεται, το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται, αφενός, στην τραχύτητα που δημιουργείται στο υλικό, η οποία μεγαλώνει με την αύξηση του χρόνου κατεργασίας, από 35 nm για το 1 min, σε 98 nm για τα 2 min και σε 12.5 μm για τα 20 min και

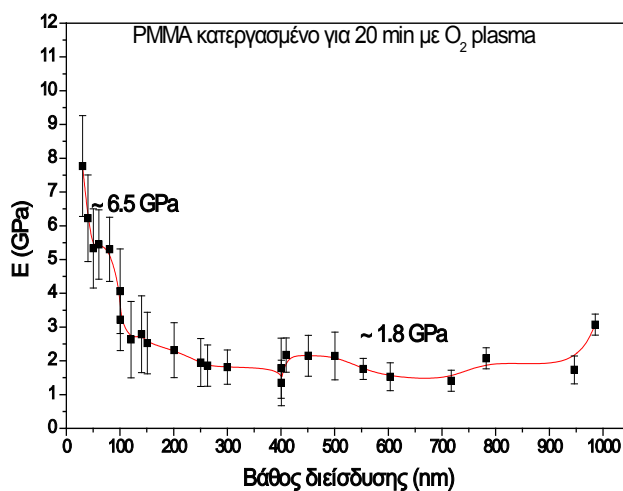
αφετέρου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα ποσοστά προσμίξεων και στην οξείδωση των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των δειγμάτων [3, 4, 11].



(α)

(β)

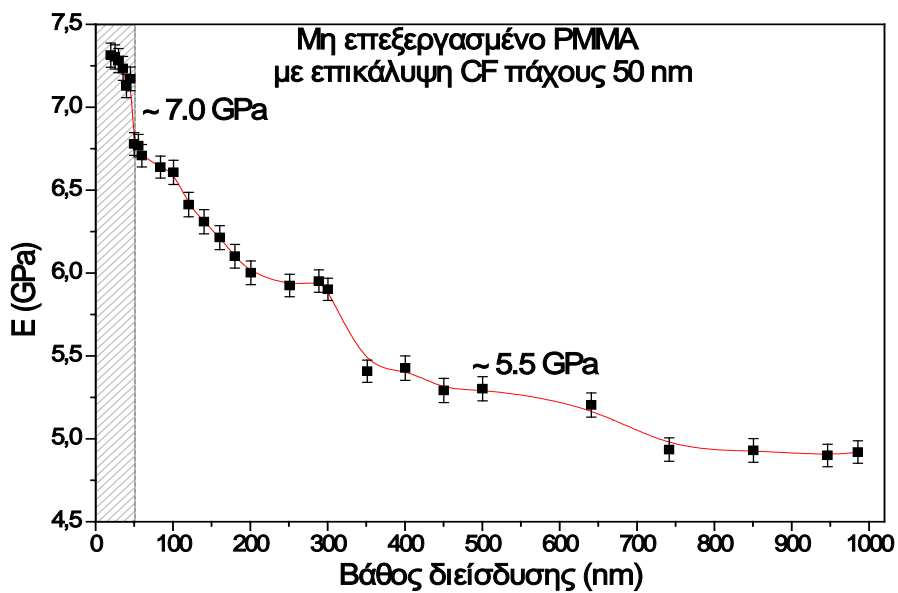
Σχήμα 9.14: Καμπύλη μέτρου ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων PMMA που είναι κατεργασμένα (α) για 1 min με O_2 plasma (β) για 2 min με O_2 plasma.



Σχήμα 9.15: Καμπύλη μέτρου ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης (nm) του δείγματος PMMA που είναι κατεργασμένο για 20 min με O_2 plasma.

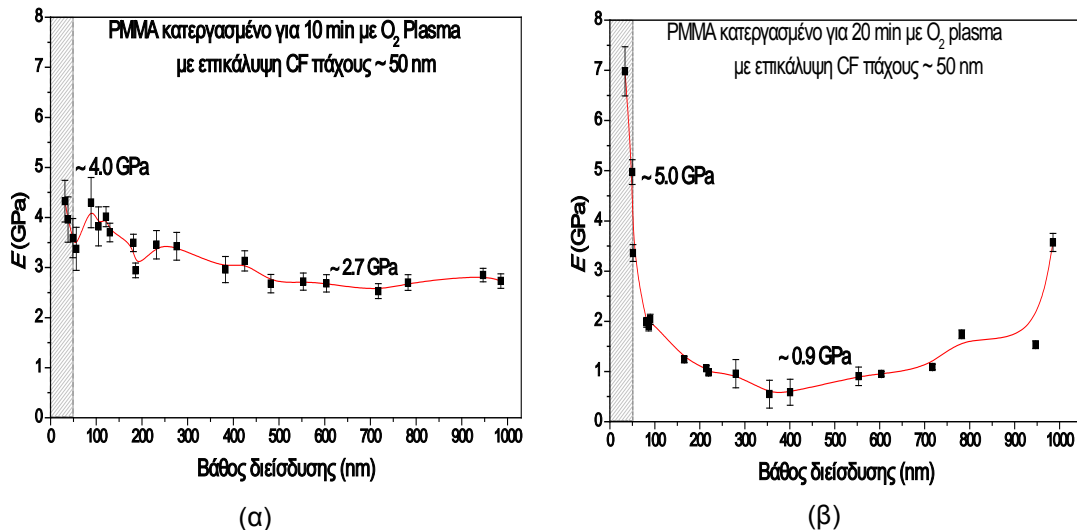
Όσον αφορά τις τιμές μέτρου Ελαστικότητας (E) των δοκίων PMMA με επικάλυψη CF, λαμβάνονται τα εξής αποτελέσματα.

Για το δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF (Σχήμα 9.16), λαμβάνεται ότι στην διεπιφάνεια του CF με το PMMA (~ 50 nm), οι τιμές E εμφανίζονται αυξημένες έως τα 50 nm και μειώνονται όσο το βάθος διείσδυσης αυξάνεται (από 7.3 GPa σε 5.5 GPa).



Σχήμα 9.16: Μέτρο ελαστικότητας E (GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) σε δείγμα PMMA με επικάλυψη CF πάχους 50 nm.

Για τα δείγματα PMMA που έχουν κατεργαστεί για 10 και 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF, βρέθηκε ότι έως τα 50 nm οι τιμές E είναι περίπου ίσες με 4.0 GPa και 5.0 GPa αντίστοιχα, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη και έως τα 1000 nm, οι τιμές φθίνουν και είναι ίσες με 2.7 GPa και 0.9 GPa, αντίστοιχα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές του E , ενδέχεται να είναι υπερεκτιμημένες και να αποκλίνουν σε μεγάλο βαθμό από τις πραγματικές τιμές, λόγω του φαινομένου μεγέθους και της μεγάλης πρόσφυσης της ακίδας με το δείγμα. Αναφέρεται ότι, το E , στο μέγιστο βάθος διείσδυσης υπερεκτιμάται έως και πέντε φορές παραπάνω από την πραγματική του τιμή [13-18].



Σχήμα 9.17: Καμπύλη μέτρου ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων PMMA που είναι κατεργασμένα (α) για 10 min με O₂ plasma (β) για 20 min με O₂ plasma και έχουν επικαλυφθεί με CF.

Εν κατακλείδι, αν και η επικάλυψη CF προσδίδει στην επιφάνεια μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά, ο αυξημένος χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma ελαττώνει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

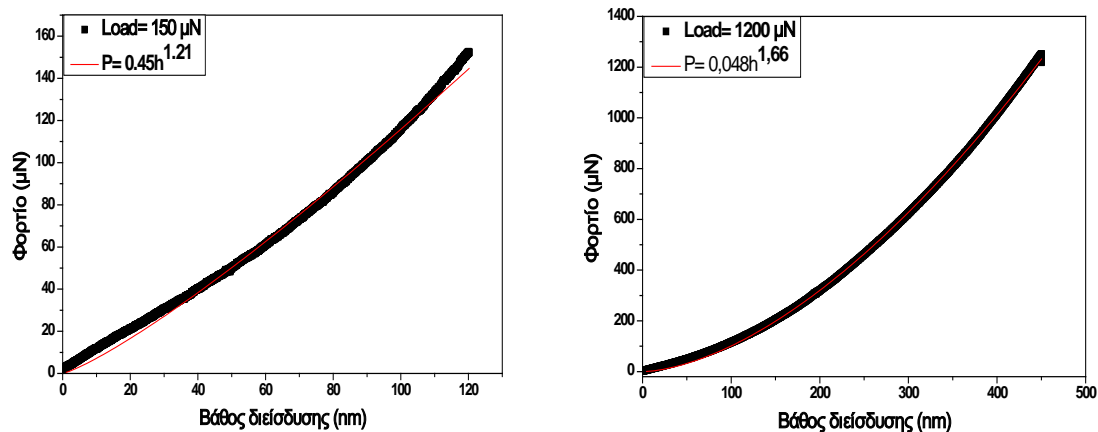
9.4 Δείκτες Πλαστικότητας

Οι δείκτες πλαστικότητας είναι ένα μέτρο μέσω του οποίου λαμβάνονται πληροφορίες για την πλαστικότητα του υλικού, για την αντοχή του στη φθορά και για το κατά πόσο παραμορφώνεται σε σχέση με το φορτίο που του ασκείται και σε σχέση με το βάθος του. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται ως δείκτες, ο εκθετικός παράγοντας, n και η ποσοστιαία πλαστικότητα, καθώς επίσης και οι λόγοι H/E και H^3/E^2 . Τέλος, ο λόγος H^3/E^2 προσδιορίζει τη συνάφεια της επικάλυψης CF στο υπόστρωμα, και οι οποίοι αναλύονται εκτενώς παρακάτω.

9.4.1 Εκθετικός Παράγοντας και Ποσοστιαία Πλαστικότητα

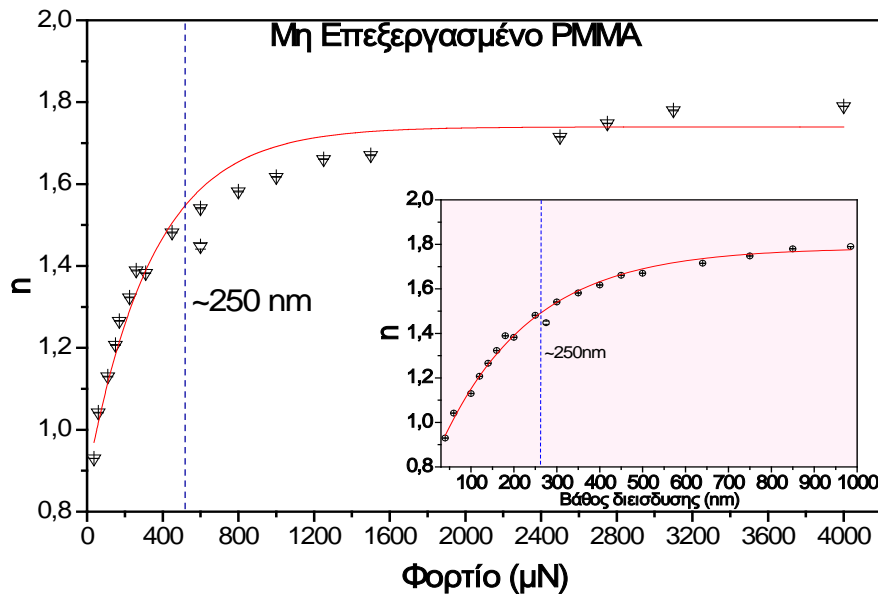
Στις καμπύλες φορτίου- βάθους διείσδυσης (Σχήμα 9.18) στα δεδομένα φόρτισης πραγματοποιείται μαθηματική προσαρμογή, με βάση τη θεωρητική ανάλυση του Sneddon [19], εφαρμόζοντας τον εκθετικό νόμο $P=ah^n$, όπου P είναι το εφαρμοζόμενο φορτίο, a είναι σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία της ακίδας εντύπωσης και τις ιδιότητες του υλικού, h είναι το βάθος διείσδυσης και n ο εκθετικός παράγοντας της παραμόρφωσης (indentation index). Η συγκεκριμένη θεωρία βρίσκει

εφαρμογή σε υλικά που παρουσιάζουν ελαστοπλαστική συμπεριφορά και με τη παραδοχή ότι το αρχικό τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης- βάθους διείσδυσης είναι γραμμικό [2, 20].



Σχήμα 9.18: Τυπικές καμπύλες φόρτισης για επιβαλλόμενα φορτία 150μN και 1200μN του καθαρού PMMA. Παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν από την αριθμητική προσαρμογή στον εκθετικό νόμο $P=ah^n$.

Η φυσική σημασία του εκθετικού παράγοντα n είναι ότι αποτελεί μέτρο αντίστασης του υλικού στην παραμόρφωση. Στο Σχήμα 9.19 παρουσιάζεται ο εκθετικός παράγοντας, n , συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (και του αντίστοιχου βάθους διείσδυσης) για το καθαρό PMMA. Παρατηρείται ότι, σε μικρό επιβαλλόμενο φορτίο και μέχρι τα 250 nm, οι τιμές του n αυξάνουν και ποικίλλουν από 0.9 έως 1.5, ενώ όσο το επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνεται και το βάθος διείσδυσης μεγαλώνει (> 250 nm), ο εκθετικός παράγοντας, n , γίνεται περίπου ίσος με 1.7.



Σχήμα 9.19: Εκθετικός παράγοντας (n) συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) (και του βάθους διείσδυσης (nm)) του μη επεξεργασμένου PMMA.

Όσον αφορά τα πολυμερικά υλικά ο εκθετικός νόμος $P = ah^n$ προσαρμόζεται κατάλληλα λόγω της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερικών υλικών όπου ο παράγοντας n λαμβάνει τιμές ίσες με 2. Αποκλίσεις από την κανονική σχέση μεταξύ φορτίου και βάθους διείσδυσης ($P = a \cdot h^2$) διαπιστώνονται όταν:

- ✓ παρατηρείται σκλήρυνση του υλικού καθώς αυτό παραμορφώνεται,
- ✓ το υλικό συμπεριφέρεται ιξωδοελαστικά και
- ✓ οι μηχανικές ιδιότητες ποικίλουν με το βάθος διείσδυσης εξαιτίας της μεταβαλλόμενης κρυσταλλικότητας.

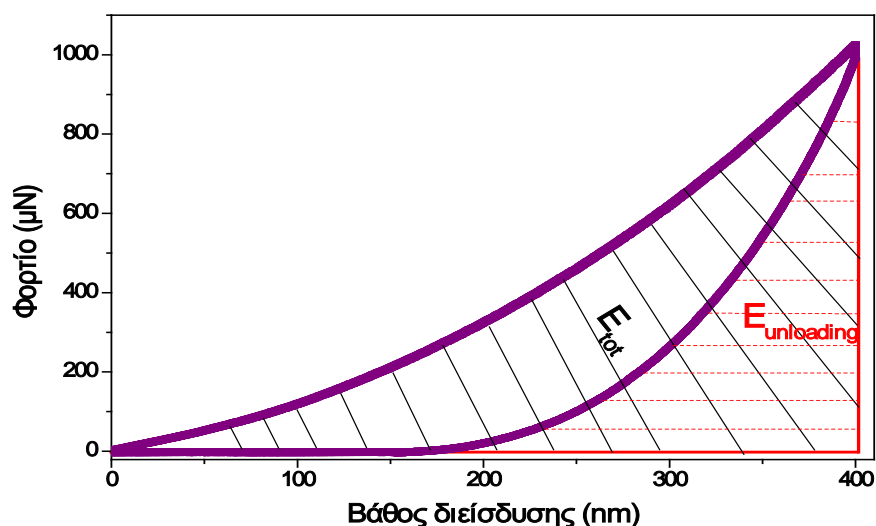
Στην περίπτωση του PMMA είναι ιδιαίτερος σημαντικός ο ιξωδοελαστικός χαρακτήρας και η απόκλιση του εκθετικού παράγοντα από την τιμή $n=2$ οφείλεται σε αυτό ακριβώς το γεγονός [6, 21, 22,].

Όσον αφορά τη γεωμετρία της ακίδας Berkovich ο εκθετικός νόμος προσαρμόζεται για $n=1.5$. Σύμφωνα με τη θεωρία παραμόρφωσης του Hertz [5] για ελαστοπλαστικά και πλαστικά υλικά, σε μικρά βάθη διείσδυσης, όπου η ακίδα είναι σφαιρική, τα υλικά συμπεριφέρονται ελαστικά και ο εκθετικός παράγοντας είναι ίσος με $n=1.5$. Για τα ιξωδοελαστικά/ιξωδοπλαστικά πολυμερή, όμως, ο εκθετικός παράγοντας είναι διαφορετικός με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ο δείκτης ιξωδοελαστικότητας n , ο οποίος υπολογίζεται μέσω της θεώρησης του νόμου των Norton-Hoff, που συνδέει τη μέση πίεση επαφής και το μέσο ποσοστό παραμόρφωσης [23]. Όταν οι τιμές του δείκτη n είναι κοντά στη μονάδα το πολυμερές επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά, ενώ όσο αυξάνεται η τιμή του n , η

συμπεριφορά του υλικού τείνει να είναι πλαστική. Συνεπώς, από το Σχήμα 9.19 παρατηρείται ότι μέχρι περίπου τα 100 nm, η επιφάνεια επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά ($n \sim 1$), ενώ όσο αυξάνεται το φορτίο και ως εκ τούτου και το βάθος διείσδυσης της ακίδας το υλικό συμπεριφέρεται πιο πλαστικά ($n > 1$).

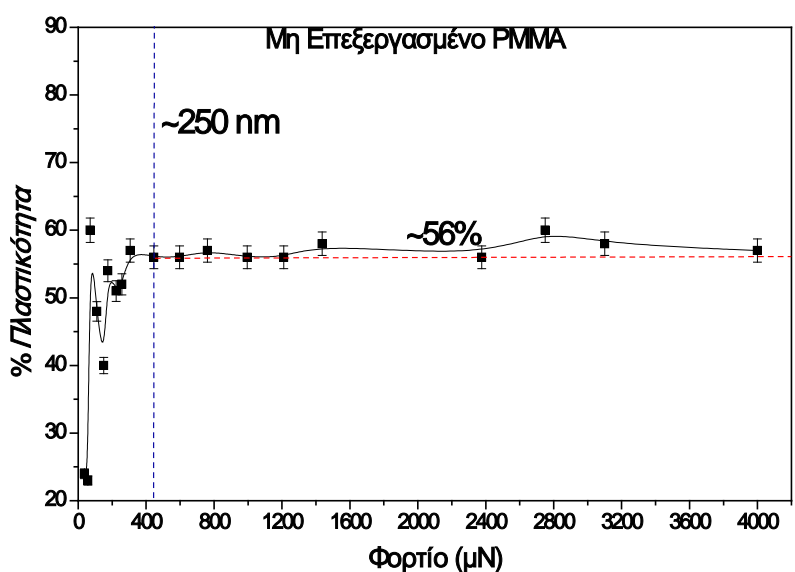
Εκτός από τον προσδιορισμό του εκθετικού παράγοντα, υπολογίζεται και η % πλαστικότητα του υλικού. Ο υπολογισμός γίνεται μέσω ολοκλήρωσης της περιοχής φόρτισης- αποφόρτισης της καμπύλης φορτίου- βάθους διείσδυσης (Σχήμα 9.20) μέσω της Σχέσης 9.1:

$$\% \text{Πλαστικότητα} = \frac{E_{tot} - E_{unloading}}{E_{tot}} 100\% \quad \text{Σχέση 9.1}$$



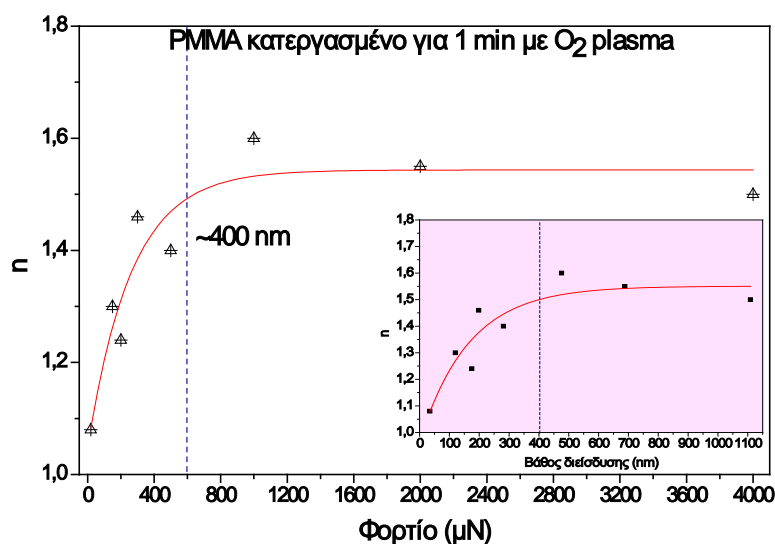
Σχήμα 9.20: Γραφική αναπαράσταση του ολικού εμβαδού (E_{tot}) και του εμβαδού κάτω από τη καμπύλη αποφόρτισης ($E_{unloading}$) σε τυπική καμπύλη φόρτισης- αποφόρτισης για τον υπολογισμό της % Πλαστικότητας.

Όπου, E_{tot} , το ολοκληρωμένο εμβαδόν για 100% πλαστική συμπεριφορά του υλικού στο επιβαλλόμενο φορτίο και $E_{unloading}$ το ολοκληρωμένο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης [24]. Από τον υπολογισμό της % πλαστικότητας προσδιορίζεται το ποσοστό της ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό, πέρα από το οποίο δεν παρατηρείται μεταβολή στην πλαστική παραμόρφωση με αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου. Από την % πλαστικότητα συναρτήσει του φορτίου (Σχήμα 9.21) παρατηρείται ότι σε μικρά επιβαλλόμενα φορτία (<100 μN) και βάθη διείσδυσης, το υλικό εμφανίζει ελαστική συμπεριφορά, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη το πολυμερές συμπεριφέρεται ιξωδοελαστικά. Σε βάθος διείσδυσης ~250 nm το ποσοστό πλαστικότητας σταθεροποιείται και είναι περίπου ίσο με 56% .



Σχήμα 9.21: Πλαστικότητα (%) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) για το δείγμα του μη επεξεργασμένου PMMA .

Η ίδια διαδικασία εφαρμόζεται και για τα υπόλοιπα δείγματα. Έτσι, για το δοκίμιο PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min με O₂ plasma εξήχθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα για τον εκθετικό παράγοντα, n , (Σχήμα 9.22) και για την % Πλαστικότητα (Σχήμα 9.23).

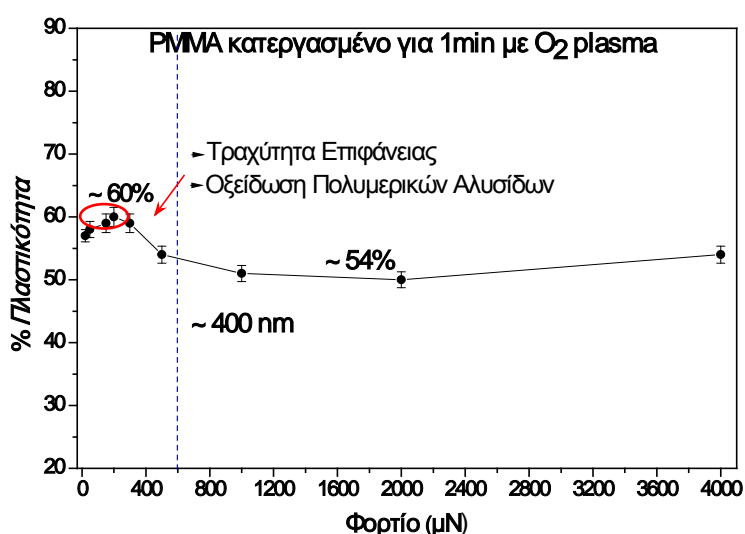


Σχήμα 9.22: Εκθετικός παράγοντας n συναρτήσει του φορτίου σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O₂ plasma για 1 min.

Στο Σχήμα 9.22 παρατηρείται ότι, η τιμή του εκθετικού παράγοντα n σταθεροποιείται μετά τα 600 μN (400 nm) και γίνεται περίπου ίση με 1.55. Ωστόσο,

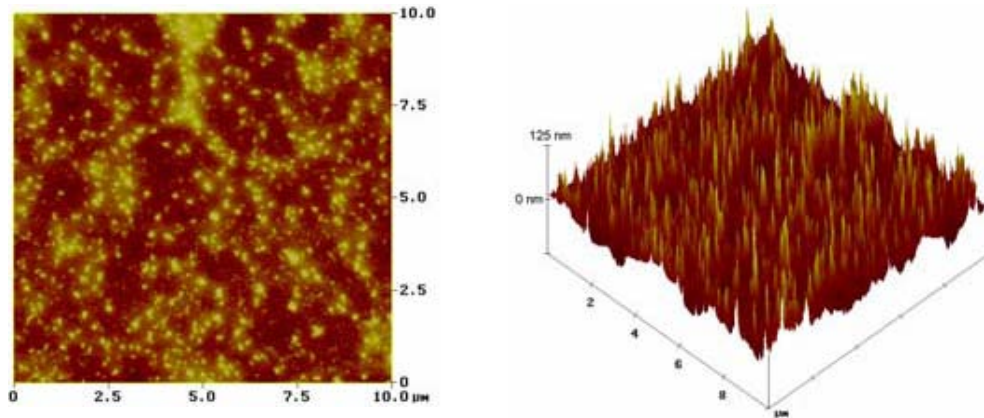
πολύ κοντά στην επιφάνεια (~ 50 nm) η τιμή του n είναι ίση με 1 και αυξάνεται όσο το επιβαλλόμενο φορτίο και το βάθος διείσδυσης μεγαλώνει μέχρι τα 400 nm. Ως εκ τούτου, πολύ κοντά στην επιφάνεια το πολυμερές επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά, ενώ όσο αυξάνει το βάθος διείσδυσης, συνεπάγεται αύξηση της τιμής του n , επομένως, το υλικό τείνει να παρουσιάσει πλαστική συμπεριφορά.

Στο Σχήμα 9.23 παρουσιάζεται η % πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το ίδιο δείγμα. Το ποσοστό πλαστικότητας σταθεροποιείται και υπολογίζεται περίπου ίσο με 54% μετά από επιβολή φορτίου 600 μN και βάθος διείσδυσης ~ 400 nm. Ωστόσο, σε επιβαλλόμενο φορτίο έως 300 μN και σε βάθος έως 200 nm, το ποσοστό πλαστικότητας εμφανίζεται αυξημένο (~60%).



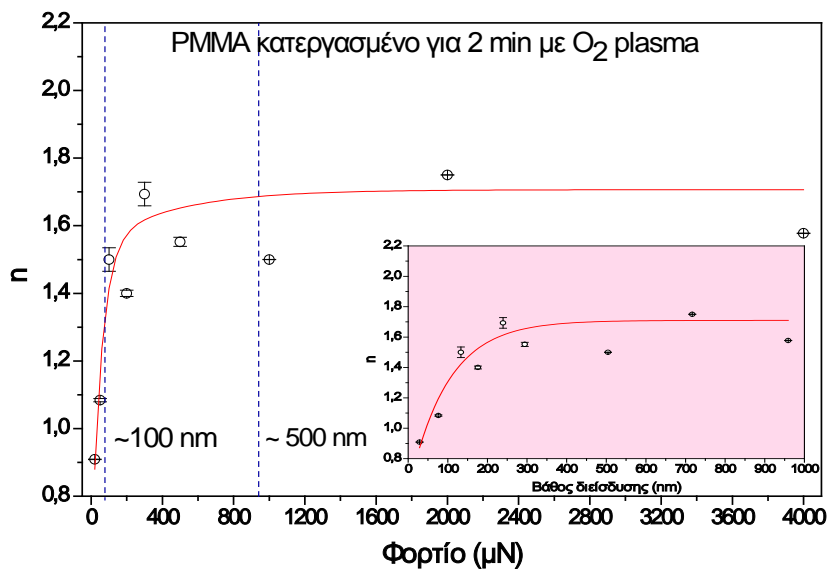
Σχήμα 9.23: Ποσοστά πλαστικότητας (%) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O_2 plasma για 1 min.

Το αυξημένο ποσοστό πλαστικότητας έως το βάθος των 200 nm, αφενός, οφείλεται στην τραχύτητα, βελονοειδούς μορφής και ύψους 37 nm, που έχει δημιουργηθεί στην επιφάνεια του υλικού μετά από κατεργασία 1 min με O_2 plasma, όπως επιβεβαιώνεται μέσω ανάλυσης AFM (Σχήμα 9.24) [3,4]. Αφετέρου, λόγω της χημικής τροποποίησης της επιφάνειας (οξείδωση πολυμερικών αλυσίδων και δημιουργία καρβονυλίων), η οποία ενδεχομένως να εκτείνεται έως τα 200 nm [4, 25].



Σχήμα 9.24: Εικόνες AFM της κατεργασμένης επιφάνειας PMMA με O₂ plasma για 1 min. Συνθήκες: O₂ plasma, 2000W, 0.75 Pa, 100 sccm, -100 V, 15 °C [4]

Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 2 min με O₂ plasma, οι τιμές του εκθετικού παράγοντα n για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο (και το αντίστοιχο βάθος διείσδυσης) παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.25.



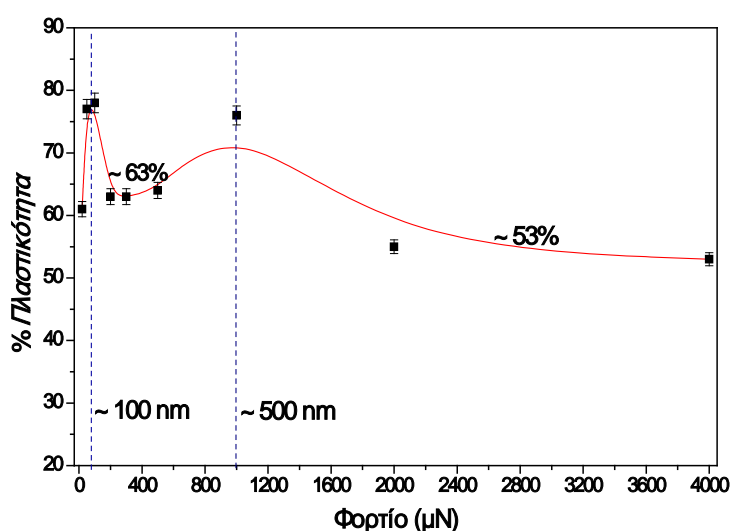
Σχήμα 9.25: Εκθετικός παράγοντας (n) συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου φορτίου (μN) σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O₂ plasma για 2 min.

Σε μικρό επιβαλλόμενο φορτίο και μέχρι το βάθος των 100 nm, ο εκθετικός παράγοντας n βρίσκεται μεταξύ των τιμών 0.9 και 1.1, κατόπιν παρατηρείται απότομη αύξηση του εκθετικού παράγοντα έως το βάθος των 150 nm, από 1.2 σε 1.9, ενώ μεταξύ των 150-500 nm οι τιμές του n κυμαίνονται από 1.4 έως 1.7. Όσο το επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνει και το βάθος διείσδυσης της ακίδας υπερβαίνει τα 500 nm, οι τιμές του εκθετικού παράγοντα σταθεροποιούνται ($n \sim 1.7$). Συνεπώς, έως τα

100 nm το πολυμερές επιδεικνύει ιξώδη συμπεριφορά, ενώ σε βάθος ~ 100 nm εμφανίζει τη μέγιστη πλαστικότητα.

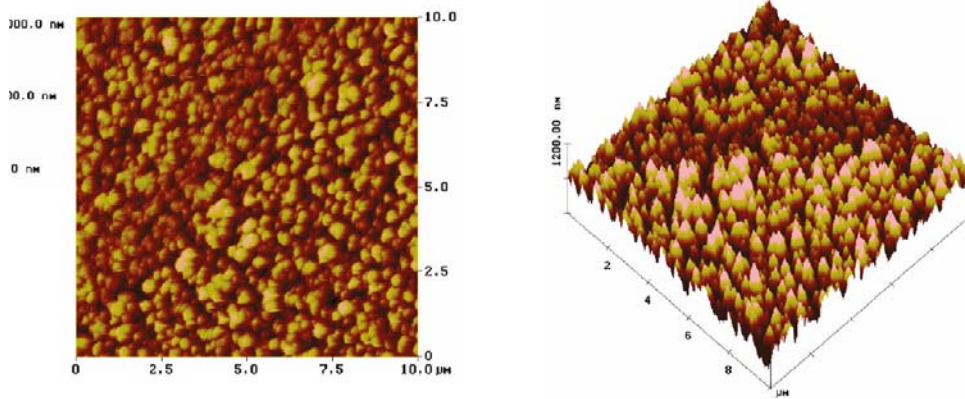
Η διαφορά στις τιμές του εκθετικού παράγοντα ($0 \leq n \leq 1.9$) πιθανόν να οφείλεται σε ιξωδοελαστικά φαινόμενα, σε διαφορές στη κρυσταλλικότητα ανάλογα με το βάθος διείσδυσης [6], ή λόγω της τραχύτητας και της χημικής τροποποίησης που έχει υποστεί η επιφάνεια [4].

Κατόπιν τον προσδιορισμό του εκθετικού παράγοντα, υπολογίζεται η % πλαστικότητα του δείγματος PMMA που έχει κατεργαστεί για 2 min με O_2 plasma σε σχέση με το φορτίο (Σχήμα 9.26). Εξάγεται ότι, το υλικό επιδεικνύει τη μέγιστη ποσοστιαία πλαστικότητα σε βάθη διείσδυσης 100 nm και 500 nm (~ 78%). Σε μικρό επιβαλλόμενο φορτίο και έως τα 100 nm παρουσιάζεται απότομη αύξηση του ποσοστού πλαστικότητας από ~ 60% σε ~ 78%, ενώ μεταξύ των 100 nm και 500 nm η % πλαστικότητα ισούται με ~ 63%. Όταν το επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνει (βάθος > 500 nm) η % πλαστικότητα σταθεροποιείται και είναι ίση με ~ 53%.



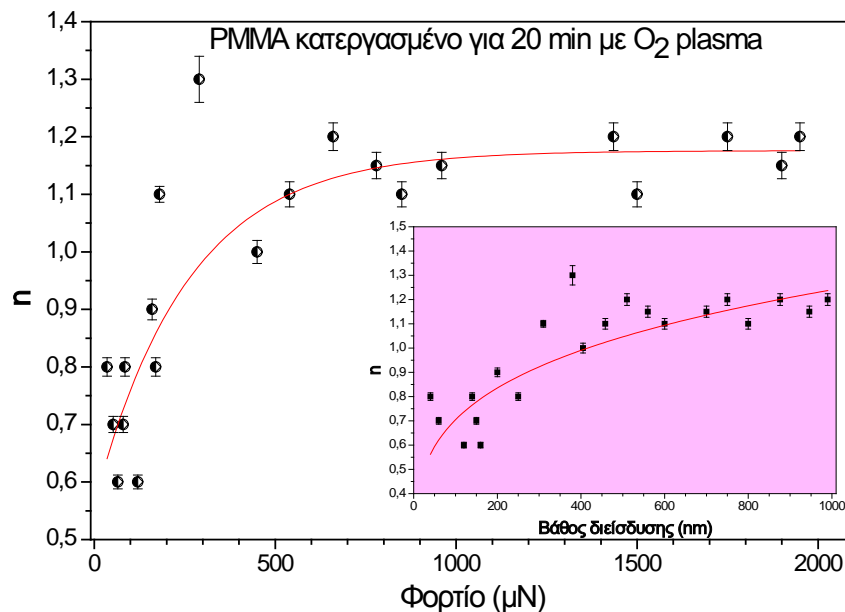
Σχήμα 9.26: τα ποσοστά πλαστικότητας (%) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O_2 plasma για 2 min.

Συνεπώς, η κατεργασία της επιφάνειας του PMMA με O_2 plasma για 2 min μαλακώνει την επιφάνεια έως τα 500 nm, επιδεικνύοντας μεγαλύτερη % πλαστικότητα, ενώ μετά τα 500 nm οι τιμές % πλαστικότητας προσεγγίζουν τις τιμές του κύριου όγκου του υλικού. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι, σε βάθος 100 nm επιδεικνύεται η μέγιστη τιμή πλαστικότητας ~ 78% και σύμφωνα με τους Tsougeni et al. [3] το ύψος της τραχύτητας που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια μετρήθηκε μέσω AFM ίσο με 98 nm (Σχήμα 9.27).



Σχήμα 9.27: Εικόνες AFM της κατεργασμένης για 2min επιφάνειας PMMA με O₂ plasma. (Veeco CPII instrument, 4 X 4 μm²) Συνθήκες: O₂ plasma, 1900W, 0.75 Pa, 100 sccm, - 100 V, 10 °C [3].

Για το δοκίμιο PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma παρατίθενται οι τιμές του εκθετικού παράγοντα n για κάθε επιβαλλόμενο φορτίο (και το αντίστοιχο βάθος διείσδυσης) στο Σχήμα 9.28.

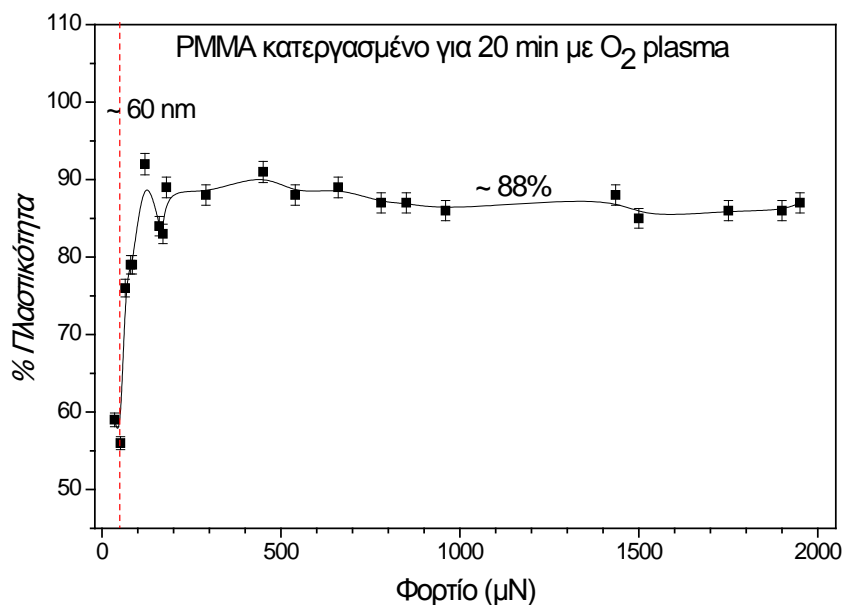


Σχήμα 9.28: Εκθετικός παράγοντας n συναρτήσει του φορτίου σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία O₂ plasma για 20 min.

Οι τιμές του εκθετικού παράγοντα, n , στο συγκεκριμένο δείγμα, παρόλο που εμφανίζονται χαμηλότερες σε μικρό επιβαλλόμενο φορτίο (και βάθος διείσδυσης), σε σύγκριση με μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης, εντούτοις παραμένουν χαμηλές σε όλο το εύρος των μετρήσεων. Οι τιμές του n κυμαίνονται από 0.6 (σε επιβαλλόμενο φορτίο

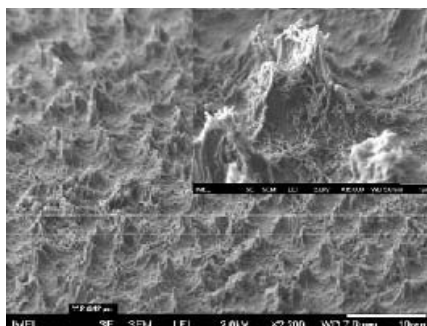
~100 μN) έως ~1.15 (σε επιβαλλόμενο φορτίο 600- 2000 μN), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το υλικό έχει ιζώδη χαρακτήρα.

Στο Σχήμα 9.29 παρουσιάζεται το ποσοστό πλαστικότητας σε σχέση με το επιβαλλόμενο φορτίο. Παρατηρείται απότομη αύξηση της πλαστικότητας μετά τα 60 nm, από 55% σε 80% και σταθεροποίησή της σε 88%, όταν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι μεγαλύτερο των 200 μN , το οποίο αντιστοιχεί σε βάθος διείσδυσης 350 nm.



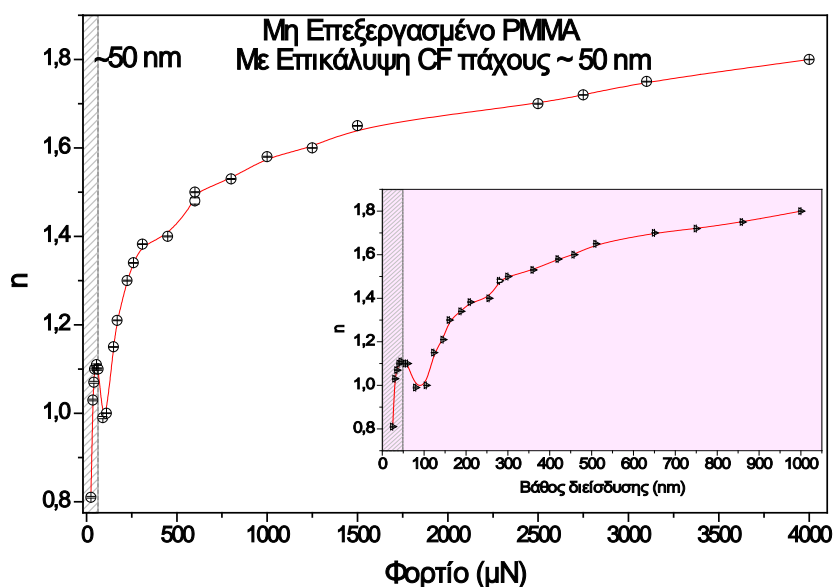
Σχήμα 9.29: Ποσοστό πλαστικότητας (%) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε πλακίδια PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία με O_2 plasma για 20 min.

Επιπλέον στο συγκεκριμένο δείγμα παρατηρείται ότι η ακίδα φτάνει σε βάθος 1000 nm μετά από επιβολή φορτίου 2000 μN , ενώ στα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για 1 και 2 min με O_2 plasma η ακίδα διεισδύει στα 1000 nm μετά από επιβολή φορτίου 4000 μN . Το γεγονός αυτό, ενδεχομένως, οφείλεται στο μεγαλύτερο ύψος των νανοκολώνων (11 μm μετά από 20 min κατεργασίας) που δημιουργούνται, το οποίο μετρήθηκε μέσω ανάλυσης εικόνων SEM (Σχήμα 9.30).



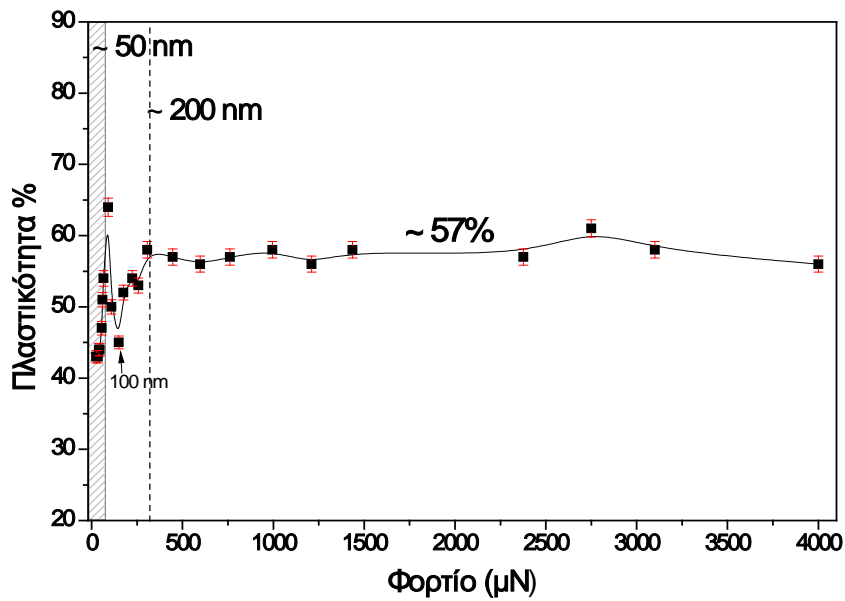
Σχήμα 9.30: Εικόνα SEM (υπό γωνιά 80°) κατεργασμένης επιφάνειας PMMA με O_2 -plasma για 20 min [26].

Για το δείγμα του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη φθοράνθρακα (CF) πάχους 50 nm παρουσιάζεται ο εκθετικός παράγοντας, n , συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) και του βάθους διείσδυσης (nm) στο Σχήμα 9.31. Γίνεται αντιληπτό ότι, έως τα 50 nm οι τιμές του n κυμαίνονται από 0.8 έως 1.1, δηλαδή η επικάλυψη CF (πάχους 50 nm) προσδίδει ιξώδη συμπεριφορά στην επιφάνεια του υλικού. Όσο η επικάλυψη CF φθίνει, το υλικό αποκτά ιδιότητες του καθαρού PMMA, όπου όσο το επιβαλλόμενο φορτίο και βάθος διείσδυσης αυξάνονται, οι τιμές του εκθετικού παράγοντα μεγαλώνουν από 1.0 στα 150 μN (100 nm) έως και 1.8 στα 4000 μN (1000 nm), κάτι που επιβεβαιώνει την ιξωδοπλαστική συμπεριφορά του δείγματος.



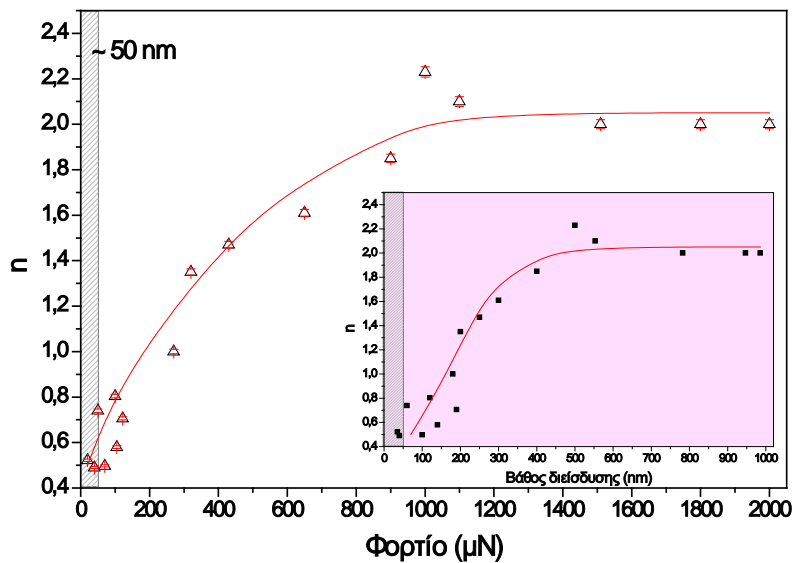
Σχήμα 9.31: Εκθετικός παράγοντας, n , συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) και του βάθους διείσδυσης (nm) σε δείγμα PMMA με επικάλυψη CF.

Όσον αφορά το ποσοστό πλαστικότητας του δείγματος, στο Σχήμα 9.32 παρατηρείται ότι, στη διεπιφάνεια της επικάλυψης CF με το PMMA (~50 nm), εμφανίζεται η μέγιστη τιμή του ποσοστού πλαστικότητας (~65%), ενώ εκατέρωθεν αυτής και σε ένα εύρος τιμών από 30 έως 150 μN (20 έως 100 nm) η % πλαστικότητα παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές και το υλικό συμπεριφέρεται πιο ελαστικά. Επίσης, σε βάθη διείσδυσης μεγαλύτερα από 200 nm το υλικό παρουσιάζει σταθεροποίηση του ποσοστού που είναι ίση με 57%.



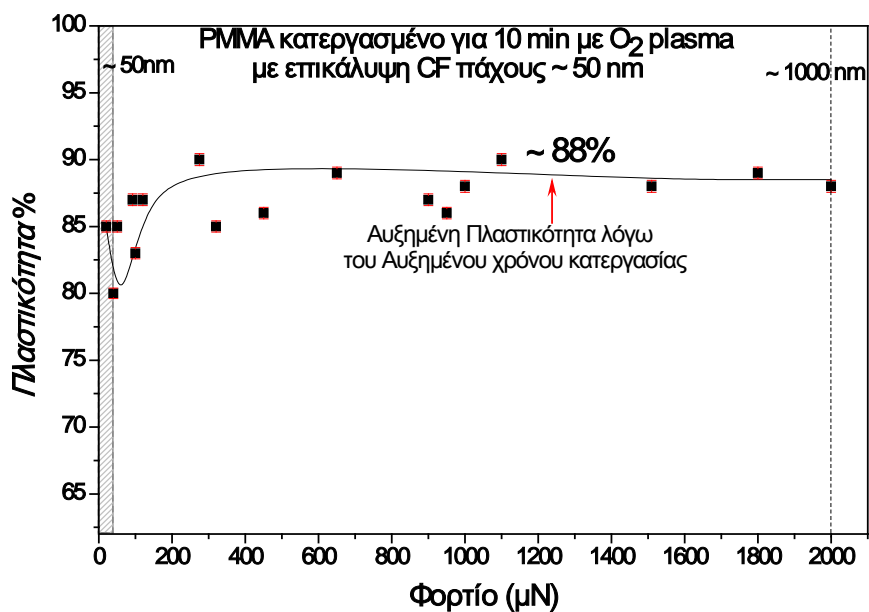
Σχήμα 9.32: Ποσοστό πλαστικότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε δείγμα PMMA με επικάλυψη CF.

Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma και έχει επικαλυφτεί με CF λαμβάνεται η καμπύλη του εκθετικού παράγοντα, n , συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) και του βάθους διείσδυσης (nm) (Σχήμα 9.33). Παρατηρείται ότι σε μικρό επιβαλλόμενο φορτίο και έως τα 50 nm οι τιμές του n κυμαίνονται από 0.5 έως 0.8. Όσο το βάθος διείσδυσης μεγαλώνει οι τιμές του n αυξάνονται, ενώ μετά τα 400 nm ο εκθετικός παράγοντας προσεγγίζει την τιμή του 2. Έπεται ότι, η επικάλυψη CF στην κατεργασμένη επιφάνεια του PMMA για 10 min με O_2 plasma προσδίδει ιξώδη χαρακτήρα στην επιφάνεια, ενώ όσο το βάθος αυξάνεται το υλικό συμπεριφέρεται πλαστικά.



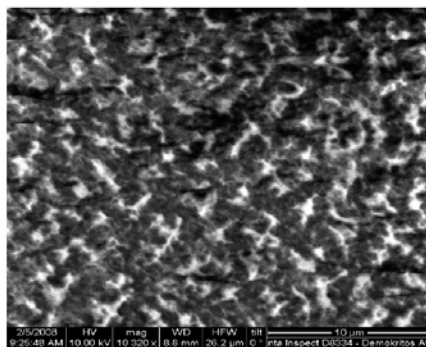
Σχήμα 9.33: Εκθετικός παράγοντας, n , συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) για δείγμα PMMA επεξεργασμένο για 10 min με O_2 - plasma με επικάλυψη CF.

Η πλαστική συμπεριφορά του υλικού επιβεβαιώνεται από τις καμπύλες της % πλαστικότητας συναρτήσει του φορτίου (Σχήμα 9.34). Οι τιμές της % πλαστικότητας είναι ίσες με 80% στη διεπιφάνεια του δείγματος και περίπου ίσες με 88% στον υπόλοιπο όγκο του υλικού.



Σχήμα 9.34: % πλαστικότητα συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε δείγμα PMMA κατεργασμένο για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

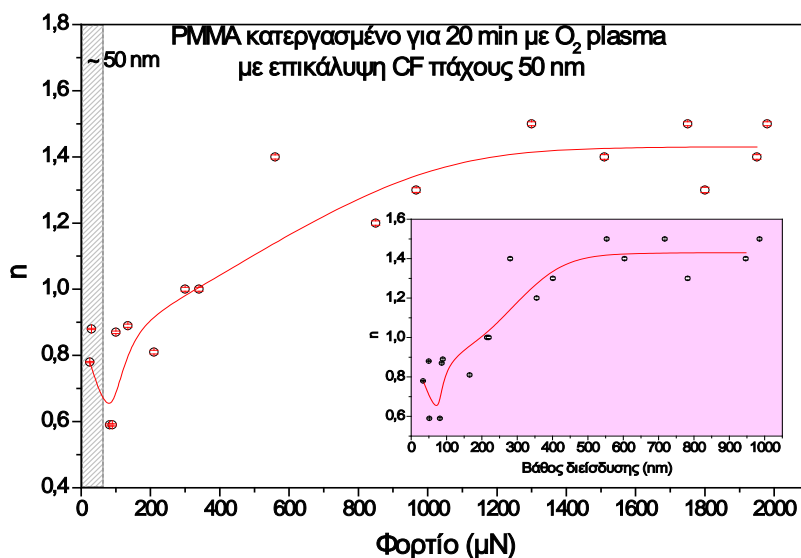
Ο λόγος για τον οποίο το ποσοστό πλαστικότητας είναι αυξημένο, αποδίδεται στον αυξημένο χρόνο κατεργασίας του υλικού με O_2 plasma, ο οποίος προκαλεί τη δημιουργία νανοκολώνων ύψους $3.7 \mu\text{m}$ (3700 nm) στην επιφάνεια του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma. Η μέτρηση έγινε μέσω εικόνων SEM (Σχήμα 9.35). [4]



10 min

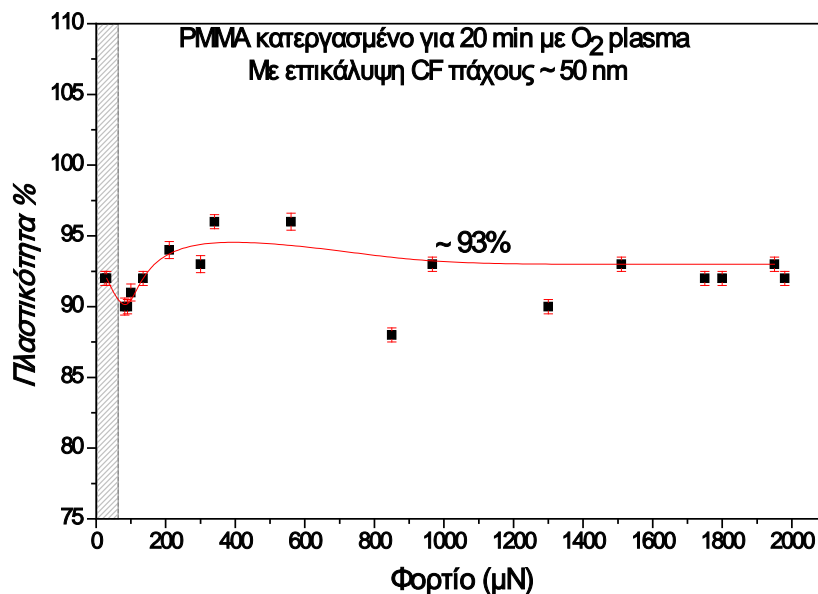
Σχήμα 9.35: Εικόνα SEM (top down) του κατεργασμένου για 10 min με O_2 plasma PMMA [4].

Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma και έχει επικαλυφθεί με φθοράνθρακα (CF), λαμβάνονται τα εξής αποτελέσματα. Ο εκθετικός παράγοντας, n , εμφανίζει ένα εύρος τιμών n από 0.6 έως 1.5 (Σχήμα 9.36). Σε βάθος 50 nm η τιμή του n είναι περίπου ίση με 0.8 , το οποίο υποδηλώνει τον ιζώδη χαρακτήρα του δείγματος. Όσο το επιβαλλόμενο φορτίο και το βάθος διείσδυσης αυξάνονται οι τιμές του n αυξάνονται και μετά τα 300 nm ($500 \mu\text{N}$) σταθεροποιούνται στο 1.5 , που χαρακτηρίζει το δείγμα ως πλαστικό.



Σχήμα 9.36: Εκθετικός παράγοντας, n , συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) για δείγμα PMMA επεξεργασμένο για 20 min με O_2 - plasma με επικάλυψη CF.

Το ποσοστό πλαστικότητας του δοκιμίου υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.37, όπου παρατηρείται ότι οι τιμές του ποσοστού είναι υψηλές και προσεγγίζουν το 93% μετά τα 300 μN . Στη διεπιφάνεια του υλικού (~50 nm) το ποσοστό πλαστικότητας είναι ίσο με 90%.



Σχήμα 9.37: % πλαστικότητα συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) σε δείγμα PMMA κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF.

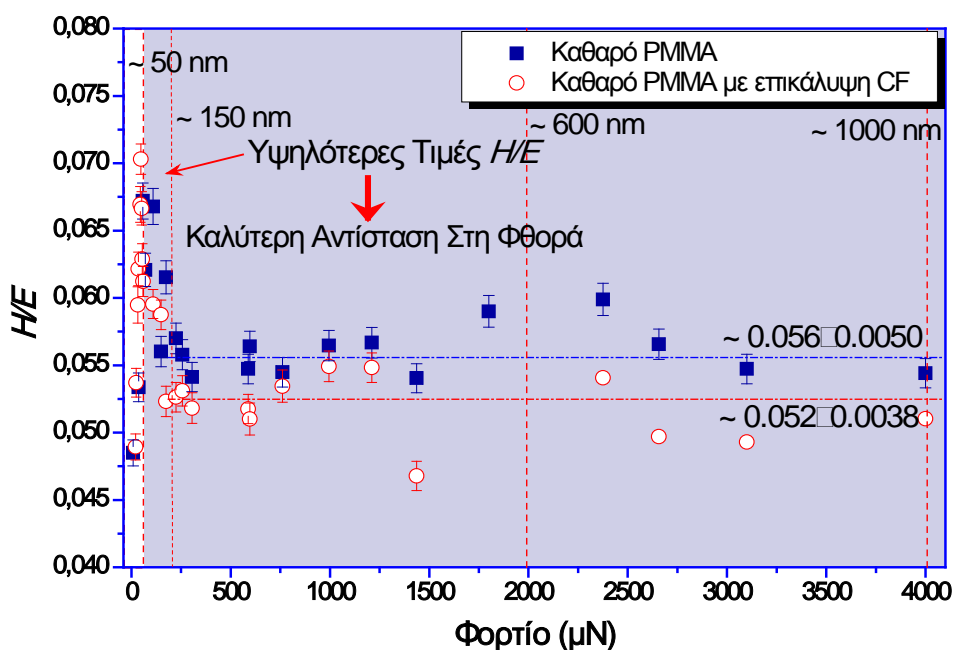
Οι υψηλές τιμές πλαστικότητας οφείλονται στο μεγάλο χρόνο κατεργασίας του υλικού με O₂ plasma, ο οποίος έχει δημιουργήσει στην επιφάνεια νανοκολώνες ύψους 11 μm και έχει προκαλέσει οξειδωση των πολυμερικών αλυσίδων της επιφάνειας.

9.4.2 Αντοχή Στη Φθορά (H/E) και στην Πλαστική Παραμόρφωση (H^3/E^2)

Όσον αφορά την αντίσταση φθοράς των δειγμάτων, μια παράμετρος που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση αυτής της ικανότητας του υλικού είναι ο λόγος H/E , τον οποίο πρώτος εφάρμοσε σε ερευνά του ο Oberle [27]. Από τις κλασικές θεωρίες ορίζεται ότι οι υψηλές τιμές σκληρότητας είναι αυτές που καθορίζουν την ικανότητα των υλικών να αντέχουν στη φθορά, τα οποία συνήθως παρουσιάζουν και υψηλό μέτρο ελαστικότητας, εντούτοις αρκετά πολυμερικά υλικά εμφανίζουν χαμηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας (δηλαδή αυξημένη ελαστικότητα) με υψηλές τιμές σκληρότητας [28,29]. Οι Lancaster [30], Spurr και Newsome [31] έδειξαν ότι σημαντικό ρόλο στην αντοχή του υλικού κατέχει η αυξημένη τιμή του μέτρου

ελαστικότητας, η οποία συνδέεται συνήθως με υψηλές τιμές σκληρότητας, ενώ, σύμφωνα με άλλες μελέτες, οι οποίες βασίστηκαν στην έρευνα του Oberle [32-34], χρησιμοποίησαν τον λόγο H/E , ως «Δείκτη πλαστικότητας» για τον προσδιορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφοράς μέχρι τη θραύση σε μια επιφάνεια επαφής.

Για την περιγραφή των ιδιοτήτων (ελαστικότητα, ανθεκτικότητα) μιας επικάλυψης και στη συγκεκριμένη περίπτωση, της επικάλυψης CF, χρησιμοποιείται ο «Δείκτης πλαστικότητας», H/E σε συνάρτηση με το φορτίο (Σχήμα 9.38). Παρατηρείται ότι, στη διεπιφάνεια της επικάλυψης CF με το PMMA (~ 50 nm), εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή του λόγου H/E , δηλαδή το υλικό παρουσιάζει την καλύτερη αντίσταση σε φθορά, ενώ όσο το επιβαλλόμενο φορτίο αυξάνεται ο λόγος H/E μειώνεται και κατά συνέπεια μειώνεται και η ανθεκτικότητα του δείγματος σε μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης. Επίσης, σε πολύ μικρά βάθη (< 50 nm), ο «Δείκτης πλαστικότητας» εμφανίζει πολύ χαμηλές τιμές, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο στα 50 nm. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το δείγμα του καθαρού PMMA συμπεραίνοντας ότι η επικάλυψη CF δεν προσδίδει στο υλικό κάποια βελτίωση ως προς την αντοχή στη φθορά.



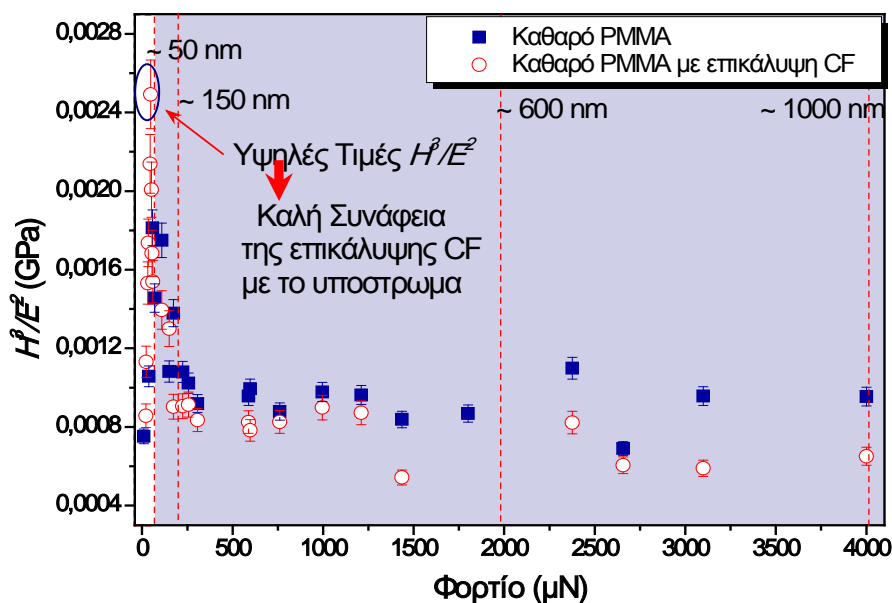
Σχήμα 9.38: Λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PMMA με επικάλυψη CF συγκρινόμενος με το μη επεξεργασμένο PMMA.

Πιο σαφή αποτελέσματα, ως προς την αντοχή της επικάλυψης στην πλαστική παραμόρφωση, λαμβάνονται μέσω του λόγου H^3/E^2 (GPa) [35]. Ο λόγος H^3/E^2 εξάγεται από τη παρακάτω σχέση (Σχέση 9.2):

$$P_y = 0.78r^2 \left(\frac{H^3}{E^2} \right) \quad \text{Σχέση 9.2}$$

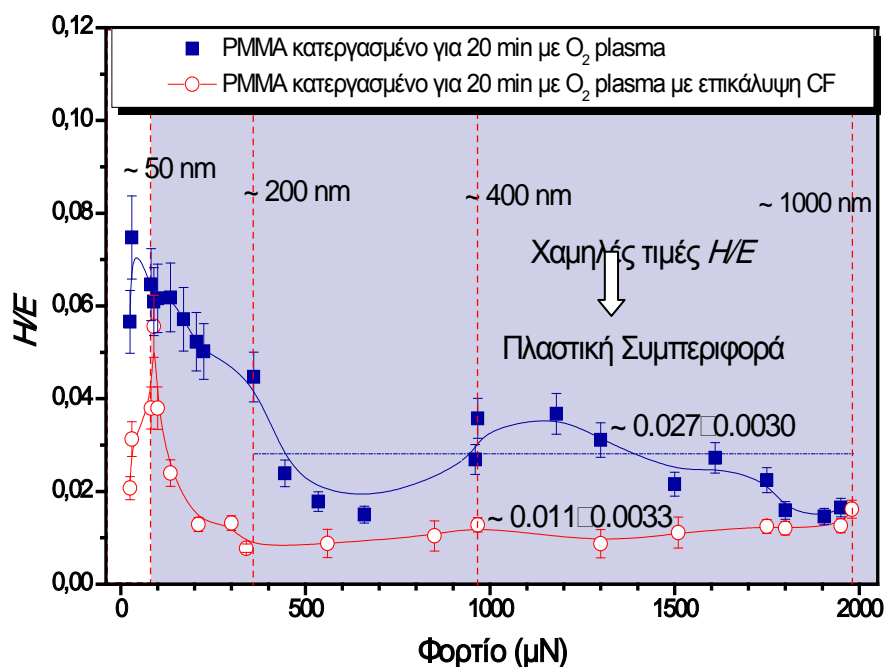
όπου, P_y είναι το όριο διαρροής της ελαστικής/πλαστικής επαφής μιας άκαμπτης σφαίρας με το υλικό, όπου δείχνει την αντοχή του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση και r είναι η ακτίνα καμπυλότητας της σφαίρας που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια [36]. Όσο οι τιμές του λόγου H^3/E^2 εμφανίζονται υψηλές, το υλικό συμπεριφέρεται ελαστικά και υποδεικνύει καλή συνάφεια της επικάλυψης με το υπόστρωμα, δηλαδή καλή σύνδεση του υμενίου με τον κύριο όγκο του υλικού, ενώ πιο χαμηλές τιμές του λόγου υποδηλώνουν πλαστική συμπεριφορά [37-41].

Στο Σχήμα 9.39 γίνεται σύγκριση του λόγου H^3/E^2 (GPa) του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF με το καθαρό PMMA σε σχέση με το φορτίο (μN). Παρατηρείται ότι στη διεπιφάνεια του PMMA με το CF (50 nm) εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή H^3/E^2 , η οποία δείχνει ότι το υλικό στο σημείο αυτό συμπεριφέρεται ελαστικά καθώς και επίσης υποδηλώνει καλή συνάφεια μεταξύ του υμενίου και του υποστρώματος. Εκατέρωθεν του σημείου αυτού οι τιμές εμφανίζονται μειωμένες. Οι ίδιες τιμές λαμβάνονται και για το δείγμα του καθαρού PMMA με τη διαφορά ότι σε βάθος 50 nm ο λόγος H^3/E^2 είναι μειωμένος σε σχέση με το δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF. Κατά συνέπεια, το δείγμα που έχει επικαλυφθεί με CF εμφανίζει ελαστικότερη συμπεριφορά και παράλληλα η επικάλυψη CF παρουσιάζει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα.



Σχήμα 9.39: Συγκριτικά διαγράμματα του λόγου H^3/E^2 (GPa) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) του μη επεξεργασμένου PMMA και του PMMA με επικάλυψη CF πάχους 50 nm.

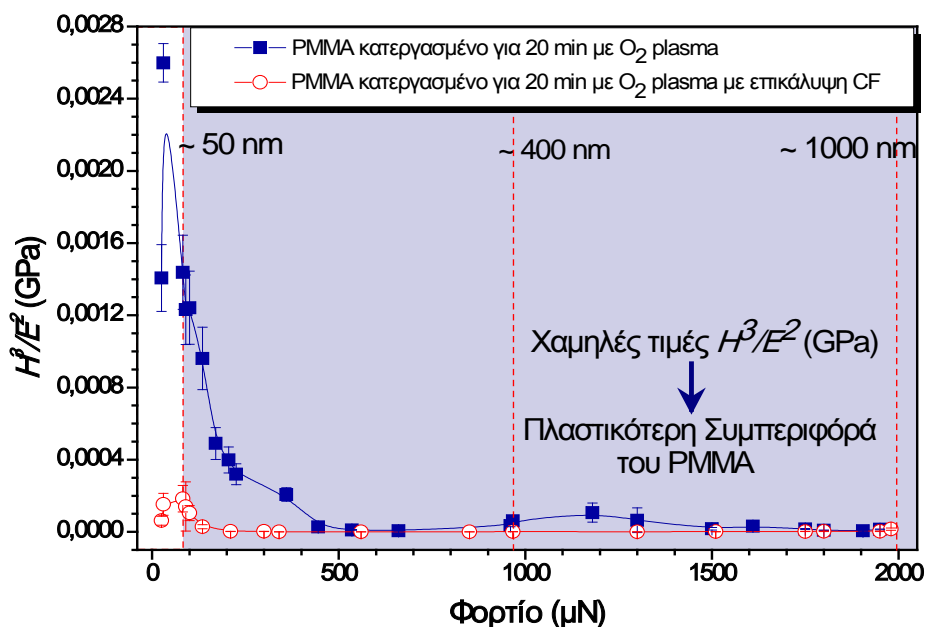
Αντίστοιχα διαγράμματα κατασκευάζονται και για τα δείγματα PMMA που έχουν κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF. Στο Σχήμα 9.40, για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί με O₂ plasma για 20 min και έχει επικαλυφθεί με CF οι τιμές του λόγου H/E είναι ίσες με 0.056 στα 100 μN (50 nm) και μειώνονται περίπου κατά 80% ($H/E \sim 0.011$) μετά τα 400 μN και έως τα 2000 μN (1000 nm). Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί με O₂ plasma για 20 min, οι τιμές H/E κυμαίνονται στα 0.052 σε βάθος 50 nm και φθίνουν κατά 52% σε βάθος από 50 έως 1000 nm ($H/E \sim 0.027$). Ως εκ τούτου, συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, γίνεται αντιληπτό ότι το κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma PMMA με επικάλυψη CF παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές H/E προσδίδοντας στο υλικό μικρότερη αντοχή στη φθορά και πλαστικότερη συμπεριφορά.



Σχήμα 9.40: Λόγος H/E συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PMMA επεξεργασμένο για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF συγκρινόμενο με το αντίστοιχο δείγμα χωρίς επικάλυψη.

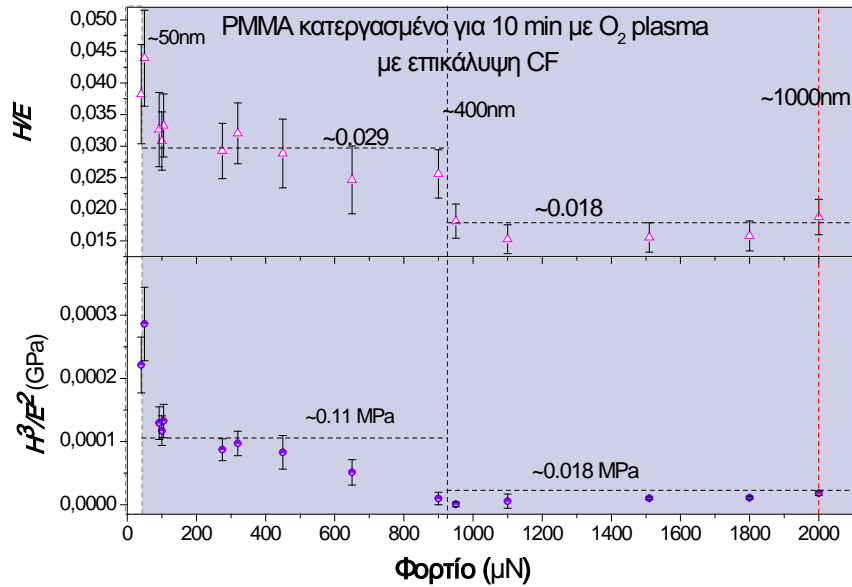
Προσδιορίζοντας τη συνάφεια της επικάλυψης CF με το υπόστρωμα, για το δείγμα το οποίο έχει κατεργαστεί για 20 min με επικάλυψη CF, στο Σχ. 9.41 παρατηρείται ότι ο «Δείκτης Πλαστικότητας», H^3/E^2 , εμφανίζει τη μέγιστη τιμή του σε βάθος 50 nm μαρτυρώντας την καλή συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα καθώς και την ελαστικότερη συμπεριφορά του σε σχέση με τον κύριο όγκο του υλικού. Οι τιμές H^3/E^2 είναι 0.18 MPa στα 100 μN (50 nm) και μειώνονται κατά 99% μετά τα 150 μN και έως τα 2000 μN ($H^3/E^2 \sim 6.0E-4$ MPa). Όσον αφορά το δοκίμιο PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma, ο λόγος H^3/E^2 παρουσιάζει μεγάλη πτώση

μετά από επιβολή φορτίου 100 μN (50 nm) από 2 MPa σε 0.32 MPa με αποτέλεσμα να γίνεται αντιληπτή η πλαστικότερη συμπεριφορά του υλικού όσο το επιβαλλόμενο φορτίο και το βάθος διείσδυσης αυξάνονται. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα δύο δείγματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF εμφανίζει πλαστικότερη συμπεριφορά.



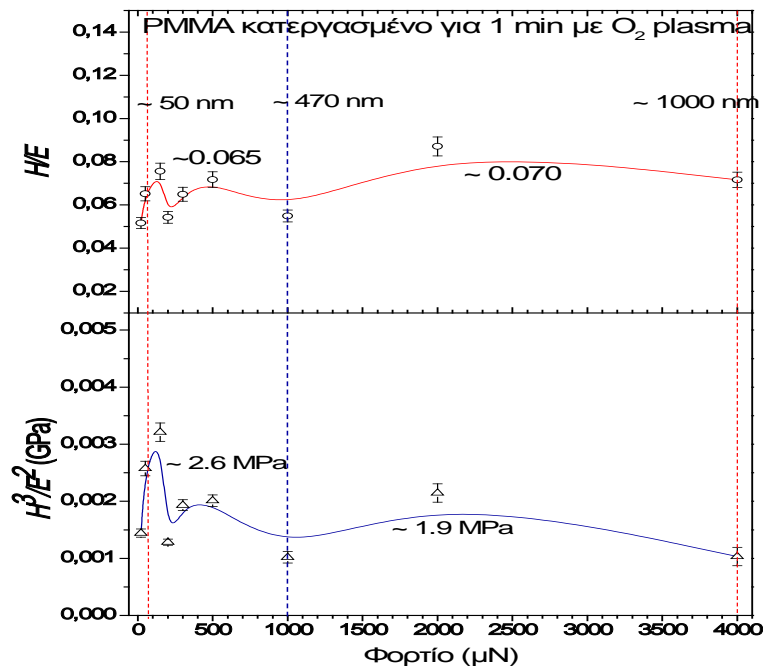
Σχήμα 9.41: Συγκριτικά διαγράμματα του λόγου H^3/E^2 (GPa) συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου (μN) του κατεργασμένου PMMA για 20 min με O_2 plasma και του κατεργασμένου PMMA για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF πάχους 50 nm.

Διαγράμματα των λόγων H/E και H^3/E^2 κατασκευάζονται και για τα δείγματα PMMA που έχουν υποστεί κατεργασία για 1, 2 min με O_2 plasma και 10 min με επικάλυψη CF. Στο Σχήμα 9.42 παρουσιάζονται για το δείγμα του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF οι λόγοι H/E και H^3/E^2 (GPa), όπου και παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή εμφανίζεται στη διεπιφάνεια (~ 50 nm) του CF με το PMMA ($H/E \sim 0.044$, $H^3/E^2 \sim 0.28$ MPa) και όσο το επιβαλλόμενο φορτίο και το βάθος διείσδυσης αυξάνουν, οι λόγοι H/E και H^3/E^2 μειώνονται ($H/E \sim 0.018$ και $H^3/E^2 \sim 0.018$ MPa), το υλικό συμπεριφέρεται πλαστικότερα και η αντοχή στη φθορά φθίνει.



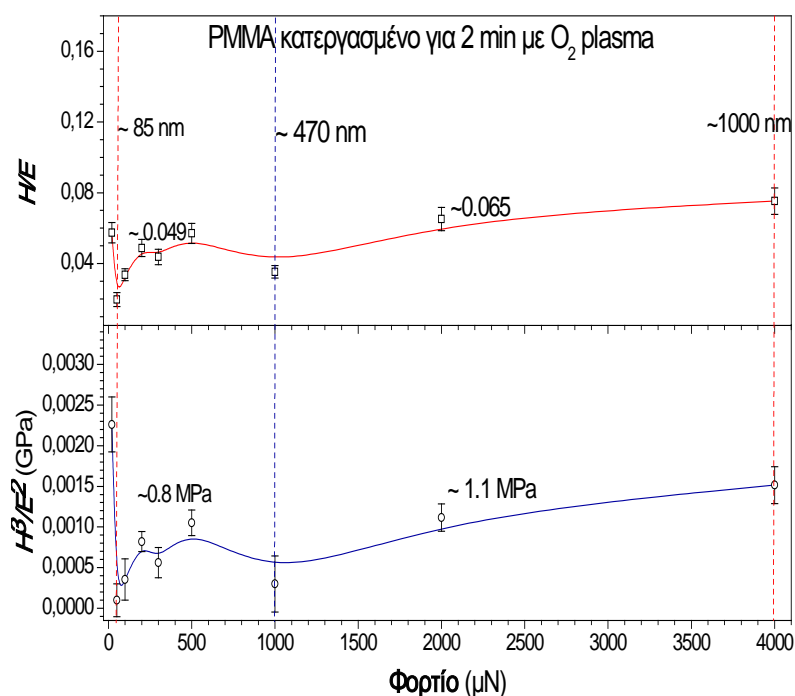
Σχήμα 9.42: Λόγος H/E και H^3/E^2 (GPa) συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PMMA κατεργασμένο για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min με O_2 plasma (Σχ. 9.43) ο λόγος H/E δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή μεταξύ της επιφάνειας και του κύριου όγκου του υλικού ($H/E \sim 0.070$), ενώ οι τιμές του H^3/E^2 μεταβάλλονται από 2.6 MPa σε 1.9 MPa δίνοντας την πληροφορία ότι η επιφάνεια του δοκιμίου είναι ανθεκτικότερη και ελαστικότερη από τον κύριο όγκο του υλικού.



Σχήμα 9.43: Λόγος H/E και H^3/E^2 (GPa) συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PMMA κατεργασμένο για 1 min με O_2 plasma.

Όσον αφορά το δοκίμιο PMMA που έχει κατεργαστεί για 2 min με O₂ plasma παρατηρείται στο Σχήμα 9.44 ότι οι τιμές H/E είναι περίπου ίσες ($H/E \sim 0.060$) στην επιφάνεια και σε μεγαλύτερα βάθη διεύθυνσης (έως 1000 nm). Βέβαια, σε βάθη διεύθυνσης από 85 nm έως 470 nm παρατηρείται μικρή πτώση των τιμών ($H/E \sim 0.049$) προσδίδοντας στο συγκεκριμένο σημείο πλαστικότερη συμπεριφορά, η οποία ενδεχομένως οφείλεται στην επίδραση του χρόνου κατεργασίας με O₂ plasma στην επιφάνεια του υλικού μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται και μέσω του λόγου H^3/E^2 , οι τιμές του οποίου ($H/E \sim 0.049$ και $H^3/E^2 \sim 0.8$ MPa) αποκαλύπτουν ότι το υλικό μεταξύ 85 και 470 nm παρουσιάζει πλαστικότερη συμπεριφορά και μικρότερη ανθεκτικότητα στη φθορά σε σχέση με πολύ μικρά βάθη ($H/E \sim 0.06$ και $H^3/E^2 \sim 2.0$ MPa έως 50 nm) και με μεγαλύτερα βάθη ($H/E \sim 0.065$ και $H^3/E^2 \sim 1.1$ MPa έως 1000 nm).



Σχήμα 9.44: Λόγος H/E και H^3/E^2 (GPa) συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου για το δείγμα PMMA κατεργασμένο για 2 min με O₂ plasma.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα για τους λόγους H/E και H^3/E^2 των δειγμάτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) το πολυμερές, μετά τα 50 nm, χάνει την ελαστικότητα του και συμπεριφέρεται ακόμα πιο πλαστικά μετά την εναπόθεση του CF. Για μικρούς χρόνους κατεργασίας (1 και 2 min) παρατηρείται μικρή πτώση της ελαστικότητας του υλικού από τα 85 nm έως τα 470 nm, η οποία όμως ανακτάται σε μεγαλύτερα βάθη. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η

επικάλυψη CF έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα (~50 nm) και στα κατεργασμένα δείγματα και στο καθαρό PMMA, ενώ προσδίδει στο δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF ελαστικότερη συμπεριφορά στην επιφάνεια.

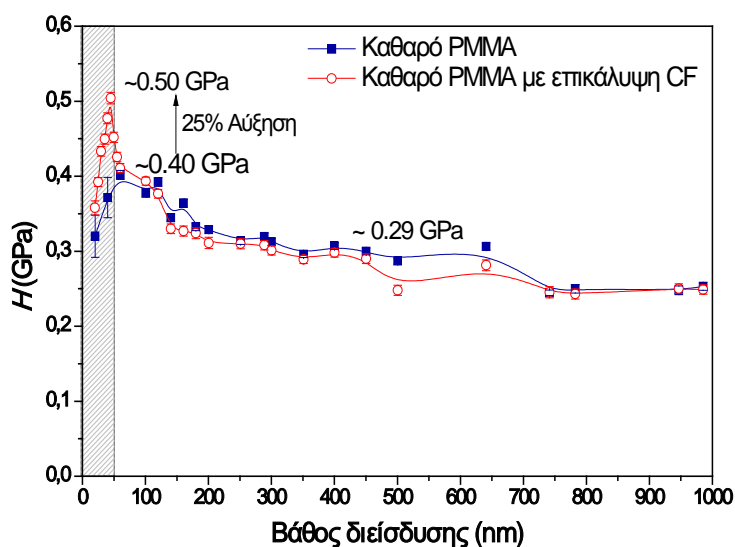
9.5 Συγκριτικά Αποτελέσματα

9.5.1 Σύγκριση τιμών Σκληρότητας (H) και Μέτρου Ελαστικότητας

9.5.1.1 Σύγκριση τιμών Σκληρότητας (H)

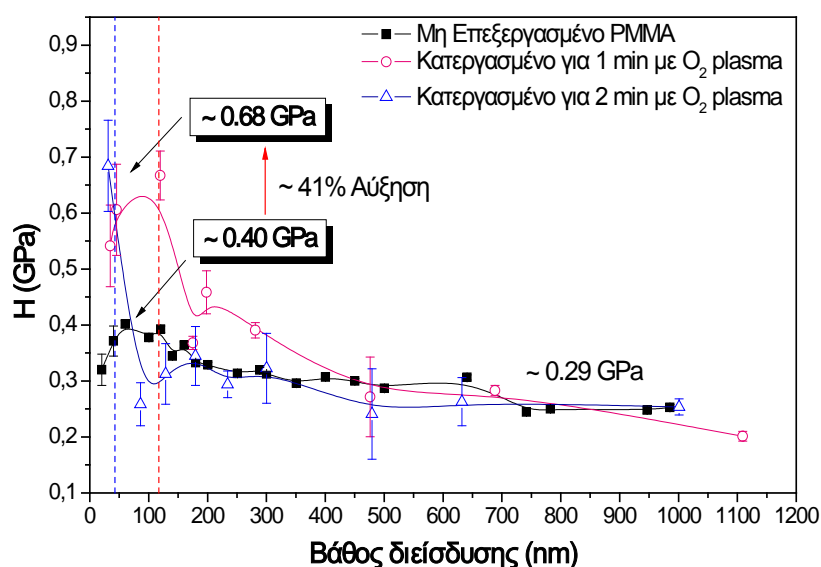
Η σύγκριση των τιμών σκληρότητας (H) μεταξύ των δειγμάτων είναι απαραίτητη, ούτως ώστε να γίνει αντιληπτή η αντοχή του πολυμερούς σε σχέση με το χρόνο κατεργασίας με O_2 plasma και σε σχέση με τη επικάλυψη φθοράνθρακα (CF).

Αρχικά, γίνεται σύγκριση των τιμών H των δειγμάτων του καθαρού PMMA χωρίς και με επικάλυψη CF (Σχήμα 9.45). Παρατηρείται ότι σε βάθος διείδυσης 50 nm το δείγμα PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές H και σε σχέση με το καθαρό PMMA, δηλαδή παρατηρούνται αυξημένες τιμές κατά 25%. Εκατέρωθεν αυτού του σημείου τα δύο δείγματα εμφανίζουν την ίδια σκληρότητα. Δηλαδή στη διεπιφάνεια του υμενίου με το υπόστρωμα υπάρχει αύξηση της μετρούμενης σκληρότητας, λόγω της αντίστασης που προβάλλει το δείγμα, η οποία οφείλεται στην καλή συνάφεια του υμενίου με το υπόστρωμα.



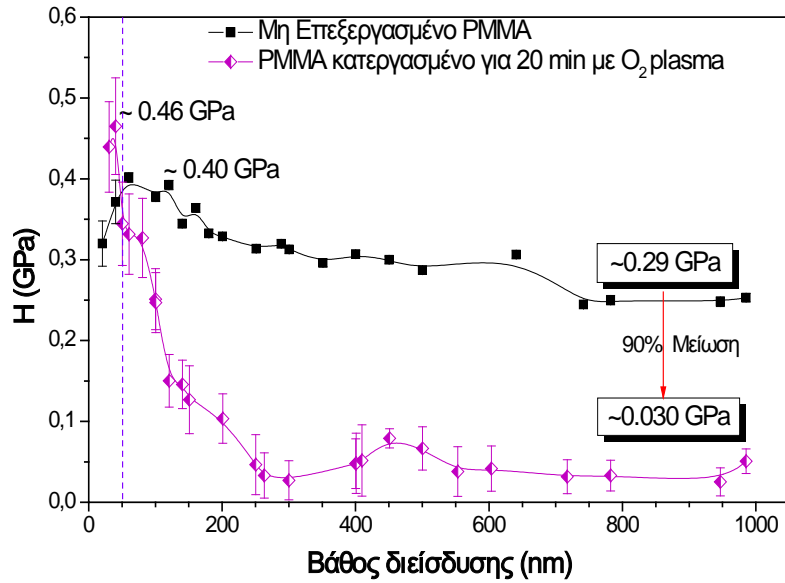
Σχήμα 9.45: Συγκριτικό διάγραμμα σκληρότητας (H , GPa) σε σχέση με το βάθος διείδυσης (nm) του καθαρού PMMA με το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF.

Ακολουθώς, γίνεται σύγκριση των τιμών H του μη επεξεργασμένου PMMA με τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min) με O_2 plasma (Σχήμα 9.46). Παρατηρείται ότι σε μικρά βάθη διείσδυσης (έως 100 nm), οι τιμές σκληρότητας είναι αυξημένες κατά 41% σε σχέση με το μη επεξεργασμένο PMMA, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη οι τιμές H των επεξεργασμένων δειγμάτων για 1 και 2 min προσεγγίζουν την τιμή του καθαρού PMMA ($H \sim 0.29$ GPa). Επίσης, παρατηρείται ότι οι υψηλές τιμές H για το PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min εκτείνονται έως και τα ~ 120 nm ενώ για το κατεργασμένο για 2 min PMMA οι αυξημένες τιμές H φτάνουν έως τα ~ 50 nm. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό προσμίξεων που μετρήθηκαν στην επιφάνεια του πρώτου δοκιμίου σε σχέση με το δεύτερο [4].



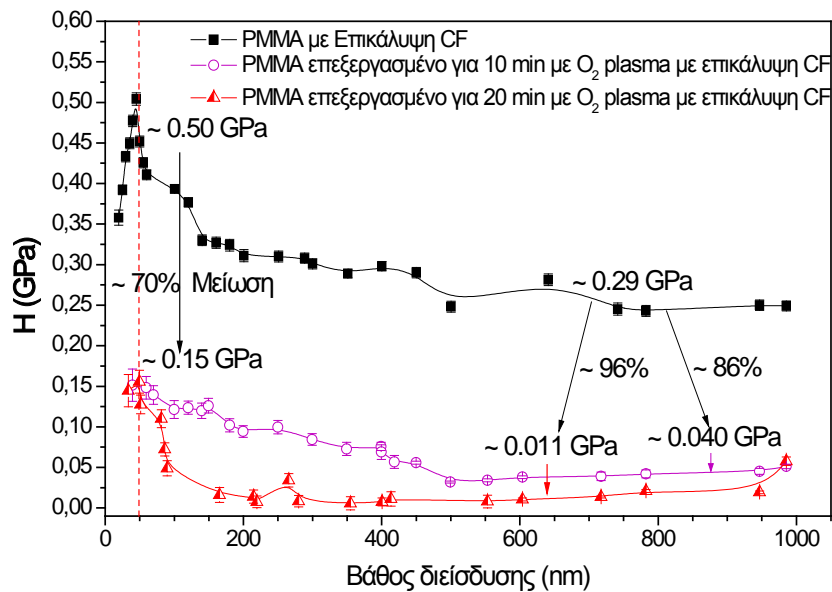
Σχήμα 9.46: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων του καθαρού PMMA, του PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min με O_2 plasma και για 2 min με O_2 plasma.

Όσον αφορά το δείγμα PMMA που έχει υποστεί κατεργασία για 20 min με O_2 plasma (Σχήμα 9.47) παρατηρείται ότι οι τιμές σκληρότητας (H) μέχρι τα 50 nm είναι περίπου ίσες και ελαφρώς αυξημένες για το κατεργασμένο PMMA. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά ενδέχεται να οφείλεται στα μεγαλύτερα ποσοστά Si που μετρήθηκαν στην επιφάνεια του κατεργασμένου δείγματος [4], καθώς και σε φαινόμενα μεγέθους, λόγω της ανομοιογενούς επιφάνειας, τα οποία εμφανίζουν υψηλότερες τιμές. Σε βάθος μεγαλύτερο των 50 nm οι τιμές H μειώνονται κατά 90% σε σχέση με το μη επεξεργασμένο PMMA (Σχήμα 9.47). Ο λόγος, στον οποίο οφείλεται η μείωση, αποδίδεται στον μεγάλο χρόνο κατεργασίας ο οποίος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, προκαλεί αλλαγή στη μορφολογία (νανοκολώνες ύψους 11 μ m) και στη χημεία της επιφάνειας (οξειδωση των πολυμερικών αλυσίδων).



Σχήμα 9.47: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείδυσης (nm) των δειγμάτων του καθαρού PMMA με το PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma.

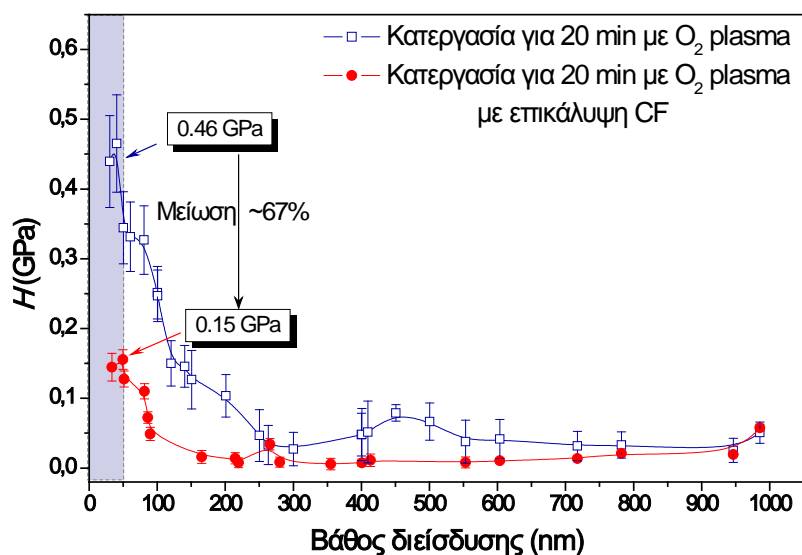
Για τα δείγματα στα οποία έχει γίνει εναπόθεση φθοράνθρακα (CF) η πτώση των τιμών σκληρότητας σε σχέση με το χρόνο κατεργασίας τους με O_2 plasma αναγράφεται στο Σχήμα 9.48. Παρατηρείται ότι σε βάθος διείδυσης 50 nm οι τιμές H μειώνονται κατά 70% και για τα δύο δείγματα (κατεργασμένα για 10 min και 20 min με επικάλυψη CF) σε σχέση με το ακατέργαστο δείγμα PMMA με επικάλυψη CF. Σε βάθη μεγαλύτερα των 50 nm και έως τα 1000 nm η πτώση των τιμών H είναι μεγαλύτερη και ίση με 86% για το κατεργασμένο για 10 min δείγμα PMMA με επικάλυψη CF και ίση με 96% για το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 20 min με επικάλυψη CF. Δηλαδή παρατηρείται ότι με την κατεργασία του δείγματος καταστρέφεται η συνάφεια που παρουσιάζει η διεπιφάνεια υμενίου-υποστρώματος, καθώς επίσης φαίνεται ότι με την αύξηση του χρόνου κατεργασίας, αυξάνει το βάθος μεταβολής των ιδιοτήτων του PMMA.



Σχήμα 9.48: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών σκληρότητας (H , GPa) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη CF, του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF και για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που αφορούν τη σκληρότητα όλων των δειγμάτων σε σύγκριση με τα ανεπεξεργαστα δείγματα, γίνεται κατανοητό ότι για μικρούς χρόνους κατεργασίας (1 και 2 min) οι τιμές H αυξάνονται σε σχέση με το καθαρό PMMA στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παραμένουν περίπου ίδιες στο εσωτερικό του υλικού. Η αύξηση των μετρούμενων τιμών στην επιφάνεια μπορεί να οφείλεται στην τραχύτητα της επιφάνειας αλλά και στο ποσοστό των μεταλλικών στοιχείων που εγκλωβίζονται στη δομή του PMMA λόγω της κατεργασίας καθώς και στην ύπαρξη προσμίξεων μέχρι ορισμένου βάθους διείσδυσης. Για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (20 min) οι τιμές H είναι μειωμένες στον κύριο όγκο του πολυμερούς, ενώ παραμένουν περίπου ίσες πολύ κοντά στην επιφάνεια (~ 50 nm). Όσον αφορά τα δείγματα με επικάλυψη CF, παρατηρείται ότι το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζει αυξημένη σκληρότητα στη διεπιφάνεια του (~ 50 nm), ενώ για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) οι τιμές σκληρότητας είναι μειωμένες σε όλο το βάθος διείσδυσης έως τα 1000 nm. Συγκρίνοντας το ποσοστό πτώσης της H του PMMA που έχει κατεργαστεί με O_2 plasma για 20 min με το αντίστοιχο που έχει επικαλυφθεί με CF (Σχήμα 9.49), παρατηρείται ότι πολύ κοντά στην επιφάνεια (~50 nm) η H του δείγματος χωρίς CF είναι μεγαλύτερη από το αντίστοιχο με CF, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη η πτώση των τιμών είναι περίπου ίδια.

Κατά συνέπεια, η επικάλυψη CF σε δείγματα με μεγάλο χρόνο κατεργασίας ελαττώνει τη σκληρότητα του υλικού, ενώ οι μικροί χρόνοι κατεργασίας με O₂ plasma προσδίδουν στην επιφάνεια του υλικού μεγαλύτερες τιμές *H*.

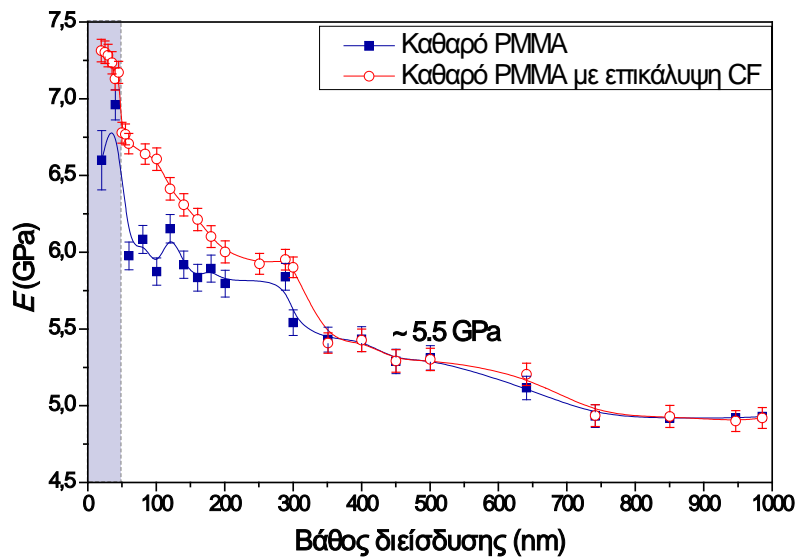


Σχήμα 9.49: Συγκριτικά διαγράμματα σκληρότητας, *H*, (GPa) του βάθους διείδυσης (nm) των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί με O₂ plasma για 20 min χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF.

9.5.1.2 Σύγκριση τιμών Μέτρου Ελαστικότητας (*E*)

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας (*E*) μεταξύ των δειγμάτων συγκρίνονται, έτσι ώστε να γίνει αντιληπτή η επίπτωση του χρόνου κατεργασίας με O₂ plasma στα δείγματα (χωρίς και με επικάλυψη CF), ως προς την ελαστικότητα/πλαστικότητα τους.

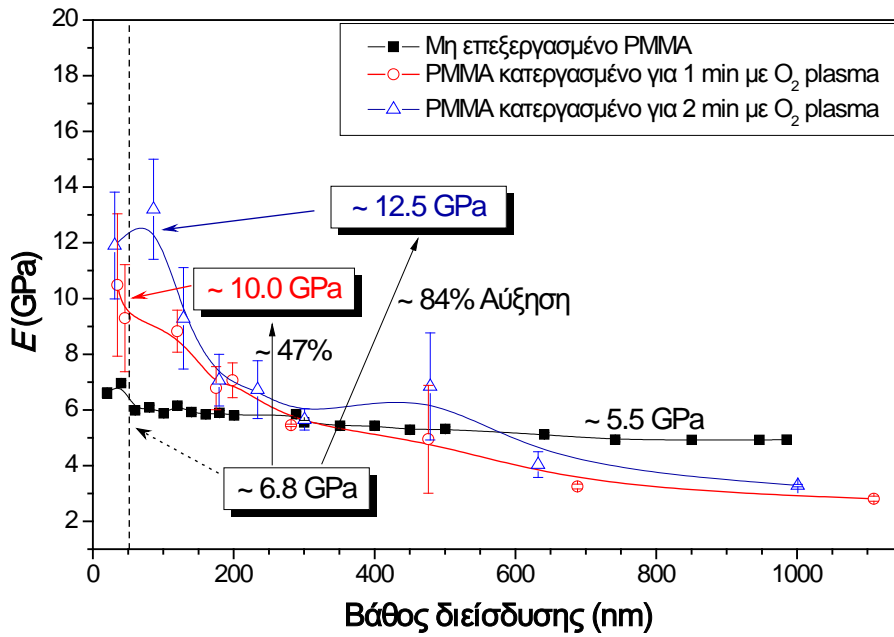
Στο Σχήμα 9.50 παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας (*E*) του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές σε πολύ μικρά βάθη διείδυσης (έως 50 nm) σε σχέση με το καθαρό PMMA, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη οι τιμές των δειγμάτων συμπίπτουν.



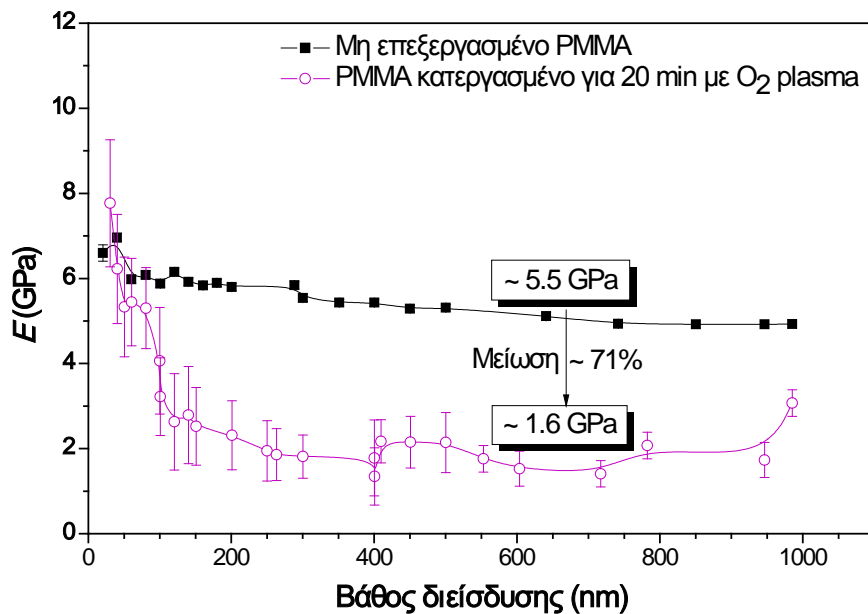
Σχήμα 9.50: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας (E , GPa) σε σχέση με το βάθος διείδυσης (nm) του καθαρού PMMA με το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF.

Όσον αφορά τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min) με O_2 plasma, παρατηρείται ότι (Σχήμα 9.51) σε βάθος 50 nm οι τιμές E αυξάνονται κατά 47% μετά από κατεργασία 1 min και κατά 84% μετά από 2 min σε σύγκριση με το καθαρό PMMA. Επίσης, οι τιμές E εμφανίζονται μεγαλύτερες (με φθίνουσα πορεία) έως τα 200 nm, ενώ μετά τα 200 nm παρατηρείται ισότητα. Κατά συνέπεια, η κατεργασία με O_2 plasma για μικρούς χρόνους, αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας πολύ κοντά στην επιφάνεια, δηλαδή μειώνει την ελαστικότητα του υλικού σε πολύ μικρά βάθη.

Για το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma (Σχήμα 9.52) παρατηρείται ότι οι τιμές του E πολύ κοντά στην επιφάνεια συμπίπτουν με τις τιμές του καθαρού PMMA, ενώ όσο το βάθος διείδυσης αυξάνεται το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται κατά 71%.



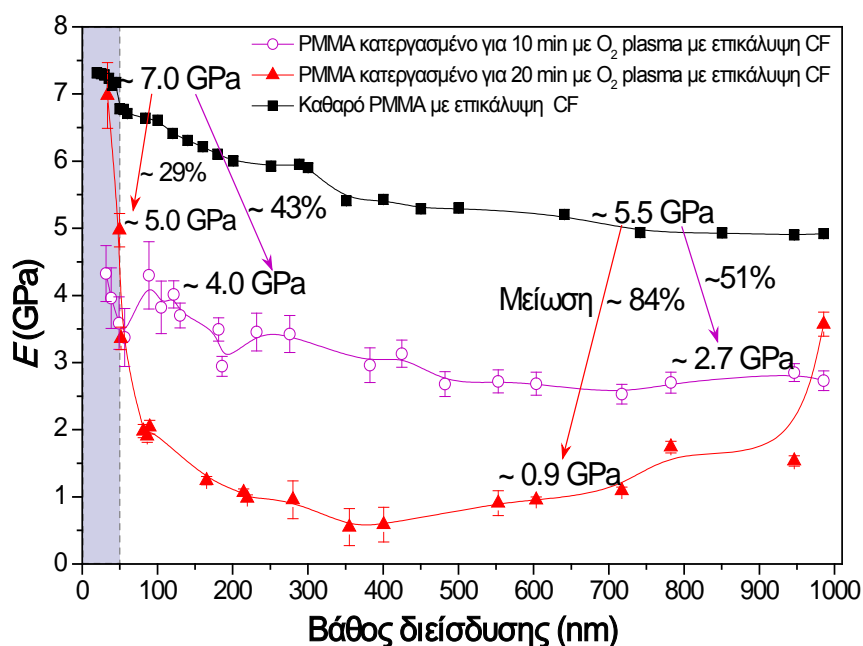
Σχήμα 9.51: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών μέτρου Ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσει του βάθους διεξόδου (nm) των δειγμάτων του καθαρού PMMA, του PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min με O₂ plasma και για 2 min με O₂ plasma.



Σχήμα 9.52: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών μέτρου Ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσει του βάθους διεξόδου (nm) των δειγμάτων του καθαρού PMMA με το PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma.

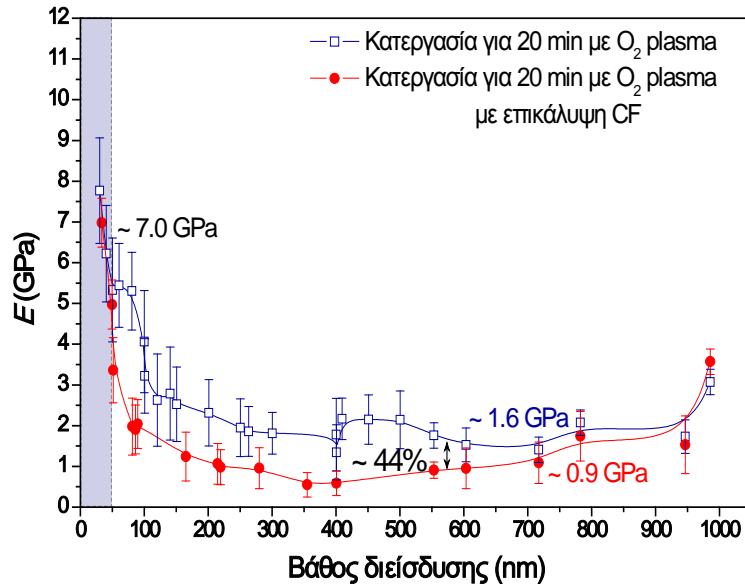
Αντίστοιχα αποτελέσματα εξάγονται και για τα δείγματα PMMA που έχουν κατεργαστεί για μεγάλους χρόνους (10 min και 20 min) με επικάλυψη CF. Παρατηρείται ότι το δοκίμιο με χρόνο κατεργασίας 10 min, εμφανίζει μείωση του E

κατά 43% στα 50 nm (πάχος επικάλυψης) και κατά 51% σε βάθη έως 1000 nm. Το δείγμα που κατεργάστηκε για 20 min σε βάθος μικρότερο των 50 nm παρουσιάζει ταύτιση τιμών με το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF, ενώ σε βάθος 50 nm το E μειώνεται κατά 29%. Σε μεγαλύτερα βάθη και έως τα 1000 nm η πτώση του E είναι περίπου ίση με 84%. Συνεπώς, οι μεγάλοι χρόνοι κατεργασίας σε συνδυασμό με την επικάλυψη CF μειώνουν το μέτρο ελαστικότητας του υλικού.



Σχήμα 9.53: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών μέτρου Ελαστικότητας (E , GPa) συναρτήσει του βάθους διεύθυνσης (nm) των δειγμάτων του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη CF, του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF και για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

Τέλος, γίνεται σύγκριση των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί για 20 min χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF. Παρατηρείται ότι οι τιμές του E είναι περίπου ίσες έως τα 50 nm και για τα δυο δείγματα, ενώ σε βάθη διεύθυνσης μεγαλύτερα των 50 nm το E του PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζεται μειωμένο κατά 44% σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα χωρίς επικάλυψη (Σχήμα 9.54).



Σχήμα 9.54: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας, E , (GPa) του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί με O₂ plasma για 20 min χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF.

Ανακεφαλαιώνοντας, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι μικροί χρόνοι κατεργασίας αυξάνουν τις τιμές του E κοντά στην επιφάνεια του υλικού λόγω αύξησης της τραχύτητας της επιφάνειας και του ποσοστού στοιχείων που εγκλωβίζονται στη δομή του PMMA, ενώ οι μεγάλοι χρόνοι κατεργασίας μειώνουν το E σε βάθη μεγαλύτερα των 50 nm. Επιπλέον, το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή E σε σχέση με το καθαρό PMMA, ενώ τα δείγματα που έχουν επικαλυφθεί με CF και έχουν κατεργαστεί για μεγάλους χρόνους (20 min) εμφανίζουν μικρότερες τιμές E σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα χωρίς CF.

Εν κατακλείδι, στο Πίνακα 9.4 συνοψίζονται οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας όλων των δειγμάτων, σε βάθη διείσδυσης 50 nm καθώς και από 50-1000 nm.

Πίνακας 9.4: (H , GPa) και (E , GPa) όλων των δειγμάτων σε βάθη 50 nm και από 50- 1000 nm.

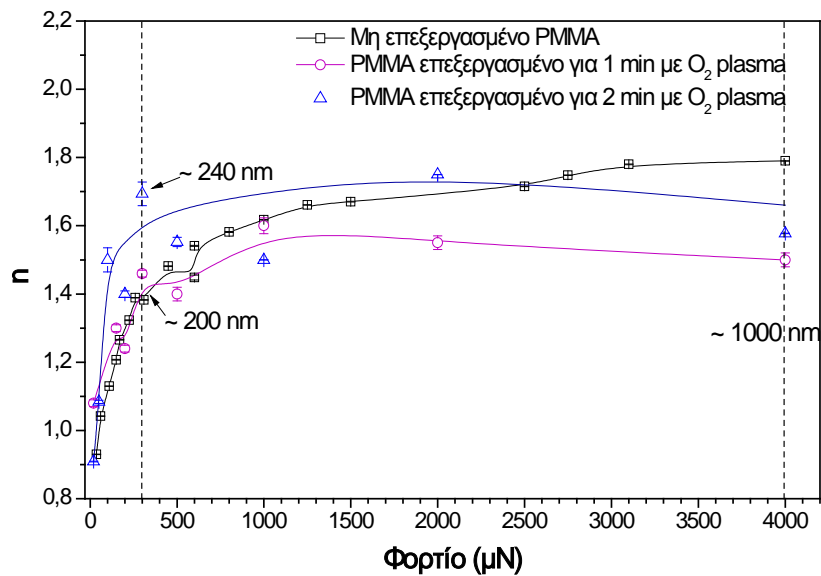
	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)
	(≤ 50 nm)		(50 -1000 nm)	
Καθαρό PMMA	0.40	6.8	0.29	5.5
Καθαρό PMMA με επικάλυψη CF	0.50	7.0	0.29	5.5
PMMA κατεργασμένο για 1 min με O₂ plasma	0.6	9.0	0.29	5.0
PMMA κατεργασμένο για 2 min με O ₂ plasma	0.53	11.9	0.29	5.0
PMMA κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma	0.46	7.7- 5.3	0.030	1.6
PMMA κατεργασμένο για 10 min με O ₂ με επικάλυψη CF	0.15	4.3- 3.5	0.040	2.7
PMMA κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF	0.15	6.9- 3.3	0.011	0.9

9.5.2 Σύγκριση τιμών Δείκτη Πλαστικότητας και Ποσοστιαίας Πλαστικότητας

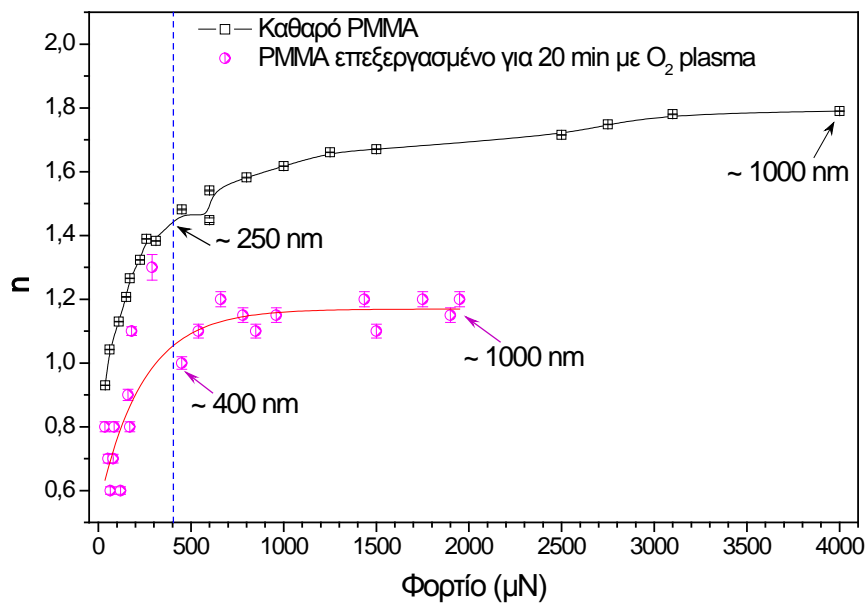
Ο δείκτης πλαστικότητας, n , σε σχέση με το επιβαλλόμενο φορτίο των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min) με O₂ plasma καθώς και του καθαρού PMMA, παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.55α. Παρατηρείται ότι ο δείκτης n , σταθεροποιείται για όλα τα δείγματα μετά από επιβολή φορτίου 300 μ N. Στο σημείο αυτό τα δοκίμια μεταβαίνουν από την ιξώδη κατάσταση στην ιξωδοπλαστική. Επιπλέον, το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 1 min εμφανίζει χαμηλότερες τιμές του n (~ 1.5) σε σχέση με το καθαρό PMMA και το PMMA που έχει κατεργαστεί για 2 min ($n \sim 1.7$) μετά από την επιβολή φορτίου 300 μ N, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει λιγότερο ιξωδοπλαστική συμπεριφορά σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, ενδεχομένως, ως συνέπεια του αυξημένου ποσοστού προσμίξεων Si.

Στο Σχήμα 9.55β συγκρίνεται ο δείκτης n των δειγμάτων του κατεργασμένου PMMA για 20 min με O₂ plasma με το μη επεξεργασμένο PMMA. Παρατηρείται ότι οι

τιμές του n του κατεργασμένου δείγματος είναι μειωμένες, προσδίδοντάς του ιξώδη συμπεριφορά, σε επιβαλλόμενα φορτία έως 2000 μN .



(α)

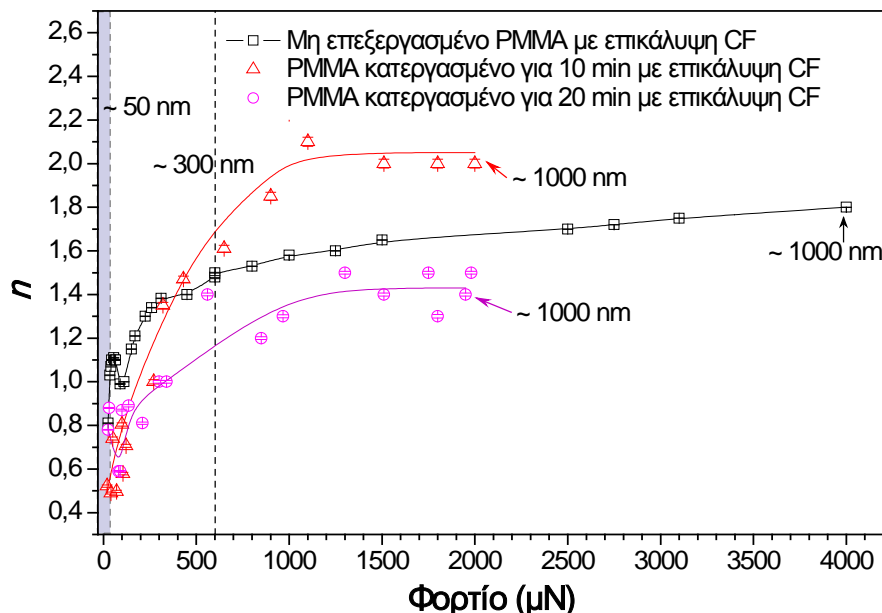


(β)

Σχήμα 9.55: Συγκριτικά διαγράμματα των τιμών του δείκτη πλαστικότητας (n) συναρτήσει του φορτίου (μN) των δειγμάτων του μη επεξεργασμένου PMMA με (α) το PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 min με O_2 plasma και για 2 min με O_2 plasma και με (β) το PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma.

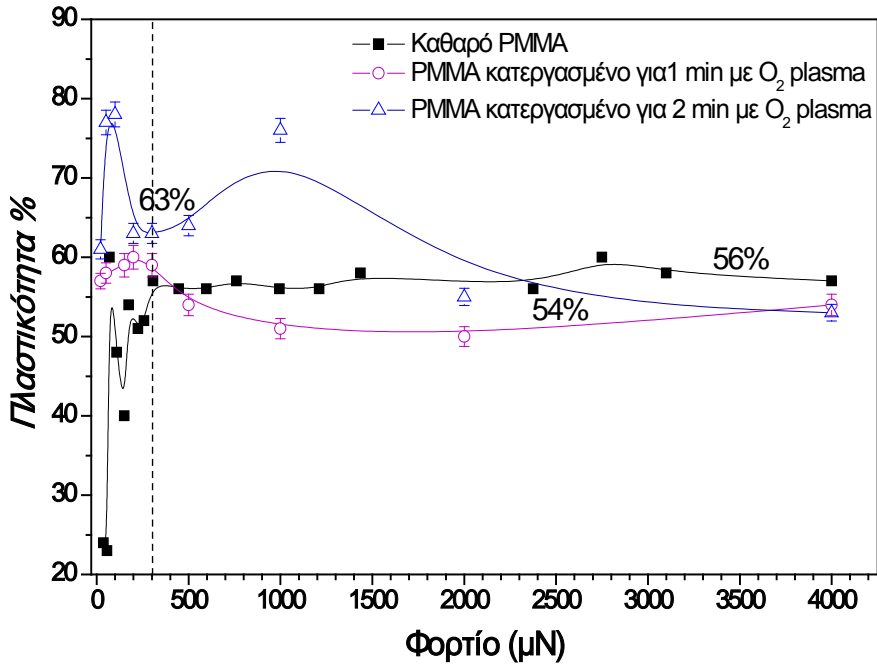
Για τα δείγματα PMMA με επικάλυψη CF, στο Σχήμα 9.56 διαπιστώνεται ο ιξωδοπλαστικός τους χαρακτήρας και παρατηρείται ότι ο δείκτης n σταθεροποιείται

μετά από επιβολή φορτίου των 600 μN . Επιπλέον, το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 10 min και έχει επικαλυφθεί με CF εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή n (~ 2.0) μετά τα 600 μN , καθιστώντας το πλαστικότερο σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Το δείγμα που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF εμφανίζει μικρότερες τιμές n σε σχέση με το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF και το PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με επικάλυψη CF, προσδίδοντάς του πιο ελαστικό χαρακτήρα.



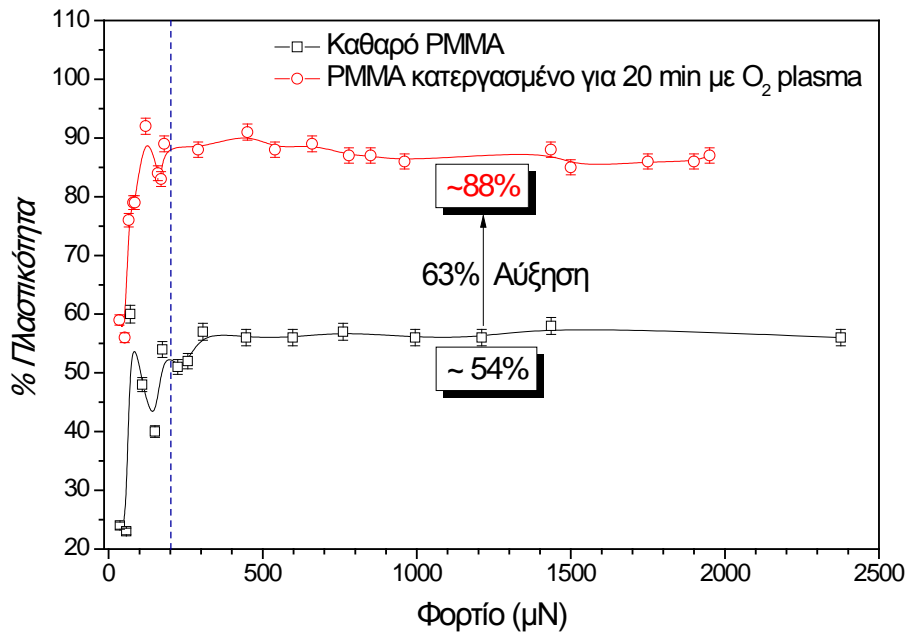
Σχήμα 9.56: Συγκριτικό διάγραμμα των τιμών του δείκτη πλαστικότητας (n) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (nm) των δειγμάτων του μη επεξεργασμένου PMMA με επικάλυψη CF, του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF και για 20 min με O_2 plasma με επικάλυψη CF.

Πιο σαφή εικόνα ως προς την πλαστικότητα των δειγμάτων λαμβάνεται από την ποσοστιαία πλαστικότητα. Στη προκειμένη περίπτωση, το καθαρό PMMA σε σχέση με το PMMA που έχει κατεργαστεί για 1 και 2 min με O_2 plasma, σε βάθος διείσδυσης έως 300 μN εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό πλαστικότητας με εύρος τιμών από 25% έως 55%, εν αντιθέσει με το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 2 min, το οποίο εμφανίζει τη μέγιστη πλαστικότητα (63% - 78%). Μετά τα 300 μN , οι τιμές πλαστικότητας κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα (54% - 56%), με τη διαφορά ότι το δείγμα PMMA κατεργασμένο για 2 min με O_2 plasma εμφανίζει τη μεγαλύτερη διακύμανση τιμών πλαστικότητας. Συμπερασματικά, όσο αυξάνει ο χρόνος κατεργασίας τόσο το ποσοστό πλαστικότητας αυξάνεται σε μικρά επιβαλλόμενα φορτία, ενώ όσο το φορτίο αυξάνεται οι τιμές πλαστικότητας συμπίπτουν.



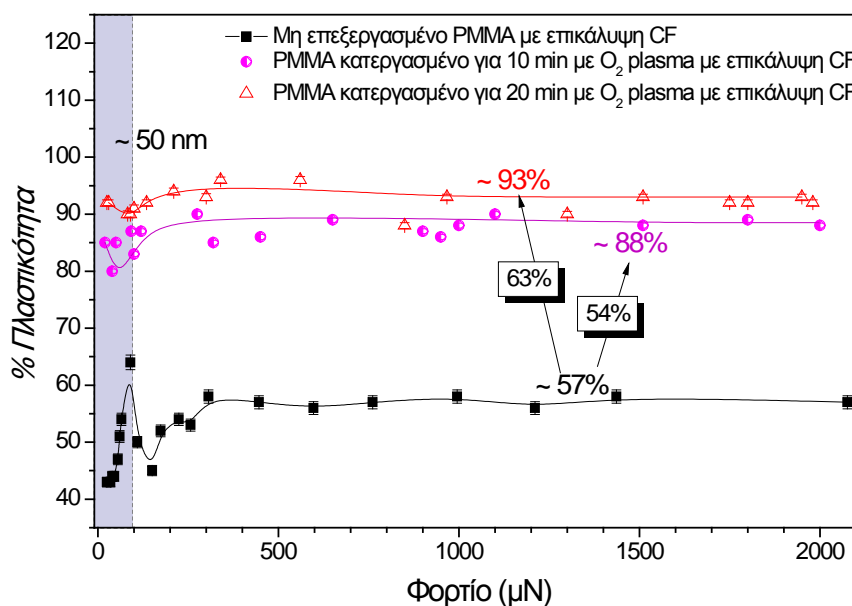
Σχήμα 9.57: Πλαστικότητα % συναρτήσεσι του επιβαλλόμενου φορτίου των δοκιμών καθαρού PMMA και PMMA κατεργασμένου για 1 και 2 min με O₂ plasma.

Για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (20 min) με O₂ plasma παρατηρείται ότι το ποσοστό πλαστικότητας είναι αυξημένο σε όλο το εύρος το μετρήσεων συγκρινόμενο με τις τιμές του καθαρού PMMA. Συγκεκριμένα, μετά τα 200 μN το ποσοστό πλαστικότητας είναι αυξημένο κατά 63%.



Σχήμα 9.58: Πλαστικότητα % συναρτήσεσι του επιβαλλόμενου φορτίου των δοκιμών καθαρού PMMA και PMMA κατεργασμένου για 20 min με O₂ plasma.

Όσον αφορά τα δείγματα PMMA με επικάλυψη CF, στο Σχήμα 9.59 συγκρίνονται οι τιμές % Πλαστικότητας σε σχέση με το φορτίο των δειγμάτων του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF και των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί για μεγάλους χρόνους (10, 20 min) με O₂ plasma με επικάλυψη CF. Παρατηρείται ότι, όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνεται τόσο αυξάνεται και το ποσοστό πλαστικότητας κατά 54% (για 10 min κατεργασίας) και κατά 63% (για 20 min κατεργασίας)



Σχήμα 9.59: Συγκριτικό διάγραμμα % πλαστικότητας συναρτήσει του φορτίου (μN) των δειγμάτων (α) του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF, (β) του PMMA που έχει κατεργαστεί για 10 και 20 min με επικάλυψη CF.

Τέλος, συνοψίζοντας τις τιμές της % Πλαστικότητας και του εκθετικού παράγοντα n στον Πίνακα 9.5 γίνεται αντιληπτό ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma τόσο αυξάνει η % πλαστικότητα των δοκιμίων. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις τιμές των δειγμάτων PMMA που έχουν κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF, παρατηρείται ότι το δείγμα που είναι επικολλημένο με CF εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό πλαστικότητας. Όσον αφορά τον εκθετικό παράγοντα, n , εξάγεται το συμπέρασμα ότι πολύ κοντά στην επιφάνεια όλα τα δείγματα λαμβάνουν περίπου τις ίδιες τιμές και έχουν ιξώδη συμπεριφορά, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη και έως τα 1000 nm παρουσιάζουν πλαστική συμπεριφορά με εξαίρεση το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma, το οποίο εμφανίζει ιξώδη συμπεριφορά από την επιφάνειά του έως τα 1000 nm.

Πίνακας 9.5: % Πλαστικότητα και ο εκθετικός παράγοντας n όλων των δειγμάτων σε βάθη 50 nm και από 50- 1000 nm.

	%	n	%	n
	Πλαστικότητα		Πλαστικότητα	
	($\leq 50\text{nm}$)		(50 -1000 nm)	
Καθαρό PMMA	25-50	0.9- 1.1	56	1.7
Καθαρό PMMA με επικάλυψη CF	53	0.8- 1.1	57	1.6
PMMA κατεργασμένο για 1 min με O₂ plasma	60	1.2	54	1.5
PMMA κατεργασμένο για 2 min με O ₂ plasma	63	1.3	54	1.7
PMMA κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma	60-85	0.7	88	1.15
PMMA κατεργασμένο για 10 min με O ₂ με επικάλυψη CF	85	0.8	88	2.0
PMMA κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF	90	0.8	93	1.4

9.5.4 Σύγκριση των λόγων H/E και H^3/E^2

Στον Πίνακα 9.6 γίνεται σύγκριση των τιμών των λόγων H/E και H^3/E^2 των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι, για το δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF ο λόγος H^3/E^2 είναι αυξημένος σε σχέση με το καθαρό PMMA σε βάθος διείδυσης 50 nm, προσδίδοντας στο δοκίμιο καλή συνάφεια της επικάλυψης CF με το υπόστρωμα και ελαστικότερη συμπεριφορά. Για μικρούς χρόνους κατεργασίας (1 και 2 min) με O₂ plasma παρατηρείται μικρή πτώση των τιμών των λόγων H/E και H^3/E^2 και άρα πλαστικότερη συμπεριφορά, όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma από 1 min σε 2 min. Συγκρίνοντας τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min) με το PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min, γίνεται αντιληπτό ότι, ενώ πολύ κοντά στην επιφάνεια (~ 50 nm) οι τιμές των λόγων είναι περίπου ίσες και για τα τρία δείγματα, όσο αυξάνεται το βάθος διείδυσης παρατηρείται μεγάλη πτώση των τιμών των H/E και H^3/E^2 του δείγματος PMMA που

έχει κατεργαστεί με O₂ plasma για 20 min, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρεται πλαστικότερα και η αντοχή του στη φθορά να φθίνει.

Όσον αφορά τα δείγματα PMMA που έχουν κατεργαστεί για 10 και 20 min με O₂ plasma και έχουν επικαλυφθεί με CF οι τιμές των λόγων H/E και H^3/E^2 μειώνονται όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνεται από 10 σε 20 min, λαμβάνοντας μαλακότερη συμπεριφορά στο δοκίμιο που έχει κατεργαστεί για περισσότερο χρόνο. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις τιμές των δοκιμών PMMA που έχουν κατεργαστεί για 20 min με O₂ plasma χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη CF, γίνεται αντιληπτό ότι το δοκίμιο που είναι επικαλυμμένο με CF παρουσιάζει μαλακότερη συμπεριφορά και μικρότερη αντίσταση στη φθορά.

Πίνακας 9.6: Δείκτες πλαστικότητας H/E και H^3/E^2 , MPa όλων των δειγμάτων σε βάθη 50 nm και από 50- 1000 nm.

	H/E	H^3/E^2 (MPa)	H/E	H^3/E^2 (MPa)
	(≤ 50nm)		(50 -1000 nm)	
Καθαρό PMMA	0.048- 0.067	1.3	0.056	0.96
Καθαρό PMMA με επικάλυψη CF	0.049- 0.070	1.7	0.052	0.78
Κατεργασμένο για 1 min με O₂ plasma	0.065	2.6	0.070	1.9
Κατεργασμένο για 2 min με O ₂ plasma	0.049	1.5	0.065	1.1
Κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma	0.052	2.0	0.027	0.032
Κατεργασμένο για 10 min με O ₂ με επικάλυψη CF	0.044	0.28	0.029- 0.018	0.11
Κατεργασμένο για 20 min με O₂ plasma με επικάλυψη CF	0.020- 0.055	0.12	0.011	6.0E-4

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας με O₂ plasma τόσο μειώνεται η αντίσταση στη φθορά και το υλικό συμπεριφέρεται πλαστικότερα. Επιπλέον, αυτό επιτείνεται στα δοκίμια με επικάλυψη CF και χρόνο κατεργασίας 10 και 20 min με O₂ plasma. Τέλος, για τα μη επεξεργασμένα δοκίμια συμπεραίνεται ότι η επικάλυψη CF έχει καλή συνάφεια με το

υπόστρωμα (~50 nm) και προσδίδει στο δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF ελαστικότερη συμπεριφορά στην επιφάνεια.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Kaufman, J. D.; Klapperich, C. M. Surface detection errors cause overestimation of the modulus in nanoindentation on soft materials. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2, 312, **2009**.
- [2]. Charitidis C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2), pp 565-570, **2011**.
- [3]. Tsougeni K., Petrou S. P, Tserepi A., Kakabakos E. S., Gogolides E., *Microelectronic Engineering* 86, 1424–1427, **2009**.
- [4]. Tsougeni K., Vourdas N., A. Tserepi A., Gogolides E, *Langmuir*, 25(19), 11748–11759, **2009**.
- [5]. Oliver W.C. and Pharr G.M., *J. Mater. Res.* 7: 1564,**1992**.
- [6]. Charitidis, C.; Gioti, M.; Logothetidis, S. Nanomechanical and Optical Studies on Polymeric Membranes. *Macromolecular Symposia* 2004, 205, 239-249, **2004**.
- [7]. Hou, H. Y.; Chang, N. K.; Chang, S. H., T. J. Chuang et al. (eds.), *Nanomechanics of Materials and Structures*, **2006**.
- [8]. Shen, Y. X.; Wei, P. J.; Lin, J. F. Initial and adhesive contact between a diamond indenter and polydimethylsiloxane. *J. Rev. Sci. Instrum.* 79, 096106, **2008**.
- [9]. K. Rau, R. Singh, E. Goldberg, Nanoindentation and nanoscratch measurements on silicone thin films synthesized by pulsed laser ablation deposition (PLAD), *Mat. Res. Innovat.* 5:151, 151-161, **2002**.
- [10]. Cho S.O. and Jun H. Y., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **237**:525, **2005**.
- [11]. Yeo P. L., Poh. L. S., Lam C. Y., Chan- Park Mary B. Project No 022 107 0004, **2004**.
- [12]. Chien-Kuo Liu and Sanboh Lee, Li-Piin Sung and Tinh Nguyen, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 100, 033503, **2006**.
- [13]. Sirghi, L.; Rossi, F. Adhesion and elasticity in nanoscale indentation. *Appl. Phys. Lett.* 89, 243118, **2006**.
- [14]. Kaufman, J. D.; Klapperich, C. M. Surface detection errors cause overestimation of the modulus in nanoindentation on soft materials. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2, 312, **2009**.
- [15]. Carrillo, F.; Gupta, S.; Balooch, M.; Marshall, S. J.; Marshall, G. W.; Pruitt, L.; Puttlitz, C. M. Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus. *J. Mater. Res.* 20, 2820, **2005**.
- [16]. Klapperich, K.; Komvopoulos, K.; Pruitt, L. Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments. *J. Tribol. - Trans. ASME* 123, 624, **2001**.
- [17]. Grunlan, J. C.; Xia, X.; Rowenhorst, D.; Gerberich, W. W. Preparation of tungsten tips for nanoindentation and comparison with diamond on soft materials. *Rev. Sci. Instrum.* 72, 2804, **2001**.
- [18]. Carrillo, F.; Gupta, S.; Balooch, M.; Marshall, S. J.; Marshall, G. W.; Pruitt, L.; Puttlitz, C. M. Erratum: "Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of

- crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus". *J. Mater. Res.* 21, 535, **2006**.
- [19]. Sneddon, I.N. *Int.J.eng.Sci.* 3, 47, **1968**.
- [20]. Poon B., Rittel D., Ravichandran G., *International Journal of Solids and Structures* 45, pp 6018-6033, **2008**.
- [21]. Tranchida D., Kiflie Z., Piccarolo S., *Modern Research and Education Topics in Microscopy*, A. Mendez- Vilas and J. Diaz (Eds), **2007**.
- [22]. Toh G. G. A., Wang F. Z., Ng H. S., *DTIP of MEMS & MOEMS*, **2008**.
- [23]. Temam R., *Archive For Rational Mechanics and Analysis*, Volume 95, No 2, pp 137-183, **1986**.
- [24]. Kocks F. U., Tome N. C., Weng R. H., *Texture and anisotropy*, Cambridge University Press, **1998**.
- [25]. Inagaki N., "Plasma surface modification and plasma polymerization", Technomic Inc, Basel, Switzerland, **1996**.
- [26]. Kumar Gnanappa A., Gogolides E., Evangelista F., Riepen M., Contact line dynamics of a superhydrophobic surface: application for immersion lithography, *Microfluid Nanofluid*, DOI 10.1007/s10404-010-0762-5, **2010**.
- [27]. Oberle T. L., Properties influencing wear of metals, *J. Metals* 3, 438, **1951**.
- [28]. Archard J. F., Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24, 981, **1953**.
- [29]. Richardson R. C. D., The wear of metals by relatively soft abrasives, *Wear* 11, 245, **1968**.
- [30]. Lancaster J. K., The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli, *Br. J. Appl. Phys.* 14, 497, **1963**.
- [31]. Spurr T. R., Newcombe P. T., The friction and wear of various materials sliding against unlubricated surfaces of different types and degrees of roughness, in: *Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear Institution of Mechanical Engineers*, London, UK, 1957, *Inst. Mech. Eng.* 269, **1957**.
- [32]. J. Halling, Surface films in tribology, *Tribologia* 1 (2), 15, **1982**.
- [33]. A. Matthews, The value of deposition processes for industrial tools, in: *Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering*, The University of Leeds, UK, July, Institution of Metallurgists, 1984 p. 175, ISBN: 0-901-46224-1, **1984**.
- [34]. C. Rebolz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, Structure, hardness and mechanical properties of magnetron-sputtered titanium–aluminium boride films, *Surf. Coat. Technol.* 120-121, 412, **1999**.
- [35]. A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, *Wear* 246, 1–11, **2000**.
- [36]. Tsui T. Y., Pharr G. M., Oliver W. C., Bhatia C. S., White R. L., Anders S., Anders A., Brown I. G., Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coating for magnetic disks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383, 447, **1995**.

- [37]. Lungscheider E., Weber T., Knepper M., National Thermal Spray Conference. 24-27 Oct **1998**, Cincinnati, Ohio, USA **1998**.
- [38]. Durand-Drouhin O., Benlahsen M., Clin M., Zellama K., Appl Phys 91:10, 867, **2002** .
- [39]. Charitidis C., Logothetidis S., Douka P., Diamond Relat Mater 8:2-5, 558-62, **1999**.
- [40]. Le Bourhis E., Vacuum 82:12, 1353-9, **2008**.
- [41]. Charitidis C., Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28, 51-70, **2010**.

10. Συμπεράσματα

1. Οι καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης των δειγμάτων αποκαλύπτουν τον ιξωδοελαστικό χαρακτήρα των ανεπεξέργαστων δοκιμίων και των δοκιμίων PMMA που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min), ενώ όσο ο χρόνος κατεργασίας αυξάνεται (10 και 20 min) και σε συνδυασμό με την επικάλυψη CF το υλικό εμφανίζεται πλαστικότερο.
2. Επίσης, στις καμπύλες φόρτισης- αποφόρτισης παρατηρήθηκε κατά την αποφόρτιση η εμφάνιση αρνητικών τιμών φορτίου (μN). Το γεγονός αυτό δηλώνει την αυξημένη πρόσφυση της ακίδας με το δείγμα, η οποία ωθεί σε αύξηση της διείδυσης της ακίδας στο δείγμα, και σε αυξημένες τιμές μέτρου ελαστικότητας (E).
3. Ως προς τη μορφολογία των δειγμάτων, διαπιστώθηκε, μέσω εικόνων SPM, ότι δεν παρατηρείται ανασήκωμα υλικού περιφερειακά του αποτυπώματος της ακίδας (φαινόμενο pile-up). Επιπλέον, για τα δοκίμια PMMA που έχουν κατεργαστεί για 10 min και για 20 min και έχουν επικαλυφθεί με CF, παρατηρήθηκε η δημιουργία νανοκολώνων στην επιφάνεια του υλικού, η οποία οφείλεται στην παρουσία μεταλλικών στοιχείων (Si, Al) που εμφανίζονται στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, στις κορυφές των λόφων της τοπογραφίας, δημιουργώντας μια μορφή «μάσκας».
4. Ως προς τις τιμές της σκληρότητας, H , και του μέτρου Ελαστικότητας, E , των δοκιμίων, παρατηρήθηκε ότι για μικρούς χρόνους κατεργασίας (1 και 2 min) οι τιμές αυξάνονται σε σχέση με το καθαρό PMMA στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παραμένουν περίπου ίδιες στο εσωτερικό του. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αύξηση της τραχύτητας, στο ποσοστό των μεταλλικών στοιχείων που εγκλωβίζονται στη δομή του PMMA λόγω της κατεργασίας καθώς και στην ύπαρξη προσμίξεων μέχρι ένα ορισμένο βάθος διείδυσης. Αντίθετα, για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (20 min) οι τιμές H και E είναι μειωμένες στον κύριο όγκο του πολυμερούς, ενώ παραμένουν περίπου ίσες πολύ κοντά στην επιφάνεια (~ 50 nm). Για τα δείγματα με επικάλυψη CF, παρατηρείται ότι το καθαρό PMMA με επικάλυψη CF εμφανίζει αυξημένες τιμές H και E στη διεπιφάνεια του (~ 50 nm), ενώ για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) οι τιμές είναι μειωμένες σε όλο το βάθος διείδυσης έως τα 1000 nm. Κατά συνέπεια, η επικάλυψη CF σε δείγματα PMMA με μεγάλο χρόνο κατεργασίας με O_2 plasma ελαττώνει τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, ενώ

οι μικροί χρόνοι κατεργασίας με O_2 plasma προσδίδουν στην επιφάνεια του υλικού μεγαλύτερες τιμές H και E .

5. Ως προς την % πλαστικότητα εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος κατεργασίας με O_2 plasma τόσο αυξάνεται η % πλαστικότητα των δοκιμίων, λόγω της νανοδομής και της οξειδωσης των πολυμερικών αλυσίδων της επιφάνειας, ενώ η εναπόθεση CF στο κατεργασμένο για 20 min PMMA μαλακώνει ακόμα περισσότερο το υλικό σε σχέση με το αντίστοιχο δοκίμιο χωρίς επικάλυψη.
6. Όσον αφορά τον εκθετικό παράγοντα, n , εξάγεται το συμπέρασμα ότι πολύ κοντά στην επιφάνεια όλα τα δείγματα λαμβάνουν περίπου τις ίδιες τιμές και έχουν ιξώδη συμπεριφορά, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη και έως τα 1000 nm παρουσιάζουν πλαστική συμπεριφορά με εξαίρεση το δείγμα PMMA που έχει κατεργαστεί για 20 min με O_2 plasma, το οποίο εμφανίζει ιξώδη συμπεριφορά από την επιφάνειά του έως τα 1000 nm.
7. Σύμφωνα με τους δείκτες πλαστικότητας H/E και H^3/E^2 βρέθηκε ότι η επικάλυψη CF έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα (~50 nm) και στα κατεργασμένα δείγματα και στο καθαρό PMMA, ενώ προσδίδει στο δείγμα του καθαρού PMMA με επικάλυψη CF ελαστικότερη συμπεριφορά στην επιφάνεια και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά. Για τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min), παρατηρήθηκε, μέσω των λόγων H/E και H^3/E^2 , μικρή πτώση της ελαστικότητας του υλικού σε μικρά βάθη (85 nm έως 470 nm), η οποία όμως ανακτάται σε μεγαλύτερα βάθη (έως 1000 nm). Για μεγάλους χρόνους κατεργασίας (10 και 20 min) το πολυμερές, μετά τα 50 nm, χάνει την ελαστικότητα, η αντοχή του στη φθορά φθίνει και συμπεριφέρεται ακόμα πιο πλαστικά μετά την εναπόθεση του CF.
8. Κατά συνέπεια, για την κατασκευή ανθεκτικότερων υλικών PMMA με αυξημένες τιμές H και E στην επιφάνεια του, είναι προτιμητέα τα δείγματα που έχουν κατεργαστεί για μικρούς χρόνους (1 και 2 min) με O_2 plasma. Επιπλέον, όπως έχει ήδη αναφερθεί στους συγκεκριμένους χρόνους κατεργασίας εμφανίζονται και οι καλύτερες ιδιότητες διαβροχής και οπτικής διαπερατότητας και κατά συνέπεια, μπορεί να ληφθεί ένα υλικό με καλές μηχανικές ιδιότητες στην επιφάνειά του, υπερυδόφιλο (χωρίς επικάλυψη) ή υπερυδοφοβο (με επικάλυψη CF) και με καλές οπτικές ιδιότητες.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ ΤΗΣ ΝΤΑΛΑΧΑΝΗ ΘΩΜΑΪΣ

ΟΝΟΜΑ: Νταλαχάνη Θωμαΐς του Κωνσταντίνου

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 26 Νοεμβρίου 1982

ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ: Άγαμος

ΤΟΠΟΣ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: Αθήνα

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ: Κριναγόρου 38, 11745, Νέος Κόσμος, Αθήνα

ΤΗΛΕΦΩΝΟ: 2109316133, **κινητό:** +306972276042

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΤΑΧΥΔΡΟΜΕΙΟ: thomaint@hotmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ:

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ:

- **Επιστήμη και τεχνολογία υλικών,** Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. (Αθήνα 2009- Ιούλιος 2011)

Μεταπτυχιακή εργασία:

«Μελέτη Νανομηχανικών ιδιοτήτων Επιφανειακά κατεργασμένου Πολύ(Μεθακρυλικού Μεθυλίου) (PMMA) με Πλάσμα Οξυγόνο (O₂ plasma).», υπό την επίβλεψη του Κ. Α. Χαριτίδη Αναπληρωτή Καθηγητή, στο Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, σε συνεργασία με τον Διευθυντή Έρευνας κ. Ε. Γογγολίδη του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών, Δημόκριτος.

ΠΤΥΧΙΟ:

- **Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών,** Πάτρα 2000-2006. (Βαθμός πτυχίου “Λίαν Καλώς”)

Διπλωματική εργασία:

«Διερεύνηση της δέσμευσης ιόντων νικελίου από αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες», υπό την επίβλεψη του κ. Γ. Μπόκια Επίκ. Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, στο Εργαστήριο Πολυμερών του Τομέα Χημικών Εφαρμογών, Χημικής Ανάλυσης και Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και στο Εργαστήριο Πολυμερών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών. (Βαθμός: 10)

- **Τμήμα Τεχνολογίας τροφίμων, Σχολή Τεχνολογίας τροφίμων και διατροφής, ΤΕΙ Αθηνών.** (Φοίτηση του 1^{ου} έτους σπουδών, Ακαδημαϊκό έτος 2006-2007)
- **Απολυτήριο 3^{ου} Ενιαίου Λυκείου Νέας Σμύρνης.** Αθήνα 2000.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ:

- Ως Βοηθός Λογιστή στο Λογιστικό Γραφείο “**process**”. Λεπενιώτης Ηλίας. Αθήνα 2009-2010.
- Στη προώθηση πωλήσεων στο «ΚΕΝΤΡΟ ΠΡΟΩΘΗΣΕΩΣ ΠΩΛΗΣΕΩΝ ΑΕ». Αθήνα 2005-2006.
- Στον ποιοτικό έλεγχο του γάλακτος στην Γαλακτοβιομηχανία Σύρου «**ΒΙΟΣΥΡ**». (Ιούλιος-Αύγουστος 2004)
- Ως εποχιακή υπάλληλος στα Hondos Center. Αθήνα, Απρίλιος 2003.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ:

- «**XXVI Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης Και Επιστήμης Υλικών**» Διοργάνωση από τα τμήματα Φυσικής & Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (26- 29 Σεπτεμβρίου 2010)
- «**Υλικά και Στρατηγική Ενεργειακής Αναβάθμισης Κτιρίων**» Ημερίδα από τον Πανελλήνιο Σύλλογο Χημικών Μηχανικών (Αθήνα, 20 Μαρτίου 2010)
- «**Πράσινη ανάπτυξη. Οι αναπτυξιακές προοπτικές των Ελληνικών νησιών.**» 5^ο διεπιστημονικό θερινό πρόγραμμα κατάρτισης νέων επιστημόνων. Ευρωπαϊκό κέντρο περιβαλλοντικής έρευνας και κατάρτισης. Πάντειον Πανεπιστήμιο. (Κύθηρα. Σεπτέμβριος 2009)
- «**Κύθηρα 2009- Ανάπτυξη, Τουρισμός, Περιβάλλον**» . Ευρωπαϊκό κέντρο περιβαλλοντικής έρευνας και κατάρτισης. Πάντειον Πανεπιστήμιο. (Κύθηρα. Σεπτέμβριος 2009)
- «**Αειφόρος ανάπτυξη και περιβάλλον. Υδάτινοι Πόροι και όγκοι- Η Περίπτωση της στερεάς Ελλάδας**» 4^ο πρόγραμμα κατάρτισης φοιτητών και νέων επιστημόνων. Ευρωπαϊκό κέντρο περιβαλλοντικής έρευνας και κατάρτισης. Πάντειον Πανεπιστήμιο. (Αλιάρτος. Ιούλιος 2009)
- «**Χημεία και ποιότητα ζωής**» Δεύτερο πανελληνίου Συνεδρίου φοιτητών Χημείας.(Αθήνα.18-20 Μαρτίου 2005)
- «**Ιατρική Χημεία: Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Φαρμακευτικών Προϊόντων**» Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών ΕΠΕΑΕΚ. Πέμπτο συνέδριο. (Πάτρα, 11-13 Μαρτίου 2004)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:

- **ΑΓΓΛΙΚΑ**, First Certificate in English (Lower), University of Michigan.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΕΣ:

- Άριστη χρήση του πακέτου **MS Office, Internet Explorer, Mozilla Firefox**.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ- ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ:

- «**Νανομηχανικές ιδιότητες του κατεργασμένου ΡΜΜΑ με Πλάσμα Οξυγόνο με επικάλυψη Φθοράνθρακα.**» Θ. Νταλαχάνη, Κ.Α. Χαριτίδης, Α. Σκαρμούτσου, Α. Kumar, Ε. Γογγολίδης. 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής. (Θεσσαλονίκη 26-28 Μαΐου 2011).
- «**Κλιματική αλλαγή και χρήση ήπιων μορφών ενέργειας. Η περίπτωση της στερεάς Ελλάδας.**» Ημερίδα. Ευρωπαϊκό κέντρο περιβαλλοντικής έρευνας και κατάρτισης. Πάντειον Πανεπιστήμιο. (Λιβαδειά. Ιούλιος 2009)
- Εισήγηση στην Ημερίδα Επαγγελματιών στην Ελληνογαλλική Σχολή Πειραιά «Άγιος Παύλος» στα πλαίσια του τομέα επαγγελματικού προσανατολισμού. (Πειραιάς 2007)
- «**Κevlar και αδιπικό οξύ. Χημική σύνθεση, ιδιότητες και εφαρμογές.**» Υπό την επίβλεψη του κ.Κ. Πούλου Καθηγητή του τμήματος χημείας Πατρών, στα πλαίσια του μαθήματος Οργανικά Βιομηχανικά Προϊόντα και Πράσινη Χημεία. (Πάτρα 2004)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ - ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ:

- Τακτικό μέλος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών (**ΕΕΧ**), Αρ. Μητρώου: 14228.

ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ:

- Κάτοχος του διπλώματος διδασκαλίας **μοντέρνου χορού** του Αγγλικού οργανισμού I.D.T.A (International Dance Teacher's Association).
- Γνώσεις αρμονίου, πιάνου, Θεωρία της μουσικής, Μονωδίας.
- Θεατρικές γνώσεις και συμμετοχή ως ηθοποιός στο Θέατρο «οδού Κεφαλληνίας».Θεατρική παράσταση «Η Ήμερη». Σκηνοθεσία Λ. Βογιατζής. Αθήνα 2008.