

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

«Έλεγχος διαστάσεων νανοσωματιδίων Αργύρου (Ag) μέσω επεξεργασίας πλάσματος»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΝΙΚΟΛΑΟΣ Δ. ΜΕΙΝΤΑΝΗΣ

Επιβλέπων : Δημήτριος Τσουκαλάς Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα , Σεπτέμβριος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

«Έλεγχος διαστάσεων νανοσωματιδίων Αργύρου (Ag) μέσω επεξεργασίας πλάσματος»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μεϊντάνη Νικόλαου

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Τσουκαλάς Δημήτριος

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....

Αθήνα 2011

Μεϊντάνης Δ. Νικόλαος

.....

© (2011) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Το πόνημα μου αυτό το αφιερώνω στη μνήμη του πατέρα μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των μεταπτυχιακών μου σπουδών μου στο τμήμα εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών στο πρόγραμμα Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τομέα Δημήτρη Τσουκαλά, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες τόσο για την ανάθεση της εργασίας όσο και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να δουλέψω στα εργαστήρια του ΕΜΠ αλλά και του Δημόκριτου . Με την ευκαιρία αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Παναγιώτη Φωτόπουλο για την αμέριστη βοήθεια του καθ'όλη τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και της συγγραφής της εργασίας. Ακόμα την κ. Αγγελική Τσερέπη , κ. Νίκο Μπούκο , Χριστίνα Σκουλικίδου και τον Άγγελο Ζενίου για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών. Ακόμα τους συναδέλφους Νικόλαο Παντίσκο και Μαριάνθη Παναγοπούλου , για τη βοήθεια σε όλα τα επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου ,την Θεώνη, τους φίλους μου και τα αδέρφια μου που με στήριζαν και με συμβούλευαν σε κάθε βήμα της φοιτητικής μου ζωής.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2011

Περιεχόμενα

1.1 Εισαγωγή	. 10
1.2 Στόχευση-σκοπός	. 12
1.3 Θεωρητική προσέγγιση	. 13
1.3.1 Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald	. 13
1.3.2 Μηχανισμός	. 14
1.4 Καθαρισμός των υποστρωμάτων Πυριτίου (Si) με διάλυμα Piranha	. 16
1.5 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μέσω του συστήματος nanogen	. 17
1.5.1 Διαδικασία επίστρωσης υπό κενό	. 17
1.5.2 Η διαδικασία του sputtering	. 18
1.5.3 Ιοντικός Βομβαρδισμός	. 18
1.5.4 Ζώνη Συμπύκνωσης (condensation zone)	. 19
1.5.5 Σύνοψη	. 20
1.6 Αντιδραστήρας Πλάσματος	. 21
1.7 Φασματοσκοπία απορρόφησης	. 24
1.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning electron microscope)	. 26
1.8.1 Απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων	. 28
1.8.2 Απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων	. 29
2.1 Πειραματικές λεπτομέρειες	. 31
2.1.1 Εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag	. 31
2.2.1 1 ^η εναπόθεση διάρκειας 8 λεπτών	. 32
2.2.2 2 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών	. 33
2.2.3 3 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών	. 34
2.2.4 4 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών	. 35
2.2.5 5 ^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών	. 36
2.2.6 6 ^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών	. 37
2.2.7 Σύνοψη	. 38
2.2.8 Παρατήρηση	. 39
3.1 Αποδόμηση των νανοσωματιδίων στα πρώτα στάδια επεξεργασίας πλάσματος	. 41
3.2 Επεξεργασία πλάσματος 100%:O2	. 41
3.2.1 πυκνότητα νανοσωματιδίων 710 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 9.2 nm	. 41
3.2.2 πυκνότητα νανοσωματιδίων 711 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 9.6 nm	. 43
3.2.3 πυκνότητα νανοσωματιδίων 757 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 9.89 nm	. 44
3.2.4 πυκνότητα νανοσωματιδίων 395 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 14,92 nm	. 45

3.3.1 πυκνότητα νανοσωματιδίων 732 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 9.54 nm
3.4 Επεξεργασία πλάσματος Ar:100%
3.4.1 Πυκνότητα νανοσωματιδίων 1807 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 12.25 nm 48
4.1 Επίδραση του χρόνου πλάσματος στο μέγεθος των νανοσωματιδίων
4.2 Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald στα νανοσωματίδια μικρής ακτίνας
4.2.1 Επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο
4.2.2 Επεξεργασία πλάσματος με μείγμα Οξυγόνου-Αργού σε αναλογία 25%-75% 61
4.2.3 Επεξεργασία πλάσματος μόνο με Αργό
4.3 Μείωση του πληθυσμού των μεγάλων
4.3.1 1 ^η εναπόθεση διάρκειας 8 λεπτών (100% :O2)
4.3.2 2 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών (100% :O2)65
4.3.3 3 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών (O2:Ar -> 25%:75%)
4.3.4 4 ^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών (100% : Ar)67
4.3.5 5 ^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών
4.3.6 6 ^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών
5.1 Αποτελέσματα απορρόφησης –Συσχετισμός με την εξέλιξη των διαστάσεων των
νανοσωματιδίων
5.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων απορρόφησης-διαστασεων νανοσωματιδίων
5.3 Προσομοίωση απορροφησης συμφωνα με τη θεωρια του Mie
6. Βασικά συμπεράσματα93
7. Μελλοντικές τάσεις
8. Αναφορές

Abstract

In the present work is presented a self-assembly process for silver nanoparticles. The procedure is based on treatment with plasma of oxygen, argon, or both together. This process has resulted in a change of dimensions and surface densities of the silver nanoparticles. Silver nanoparticles deposited on p-type Si substrates using a sputtering system (DC Magnetron sputtering). With the help of plasma processing with oxygen and argon, many different sizes and shapes of silver nanoparticles were formed, due to the Ostwald ripening and other phenomena that operate in reverse mode. The thesis studied the changes caused by the processes mentioned above. It was observed an initial reduction in size of nanoparticles in the first seconds of plasma processing, which is accompanied by changes in surface density of silver nanoparticles. As the plasma processing progressed Ostwald ripening behavior is observed for nanoparticles with a radius of up to 15 nm. For larger nanoparticles a steady reduction of population occured. Based on the experiments conducted it is concluded that the initial density of nanoparticles and the mixture of plasma gas (Ar or O₂, or both in synergy) are the two most important factors influencing the process. Furthermore, it was examined not only the possibility of enhanced Raman of the surfaces of silver nanoparticles after plasma treatment, but also their ability to absorb in the range 250-800nm. The proposed plasma processing silver nanoparticles can produce a rapid method for adjusting the distribution of nanoparticles on substrates that could potentially find applications in solar cells, biosensors and in nanophotonics.

Keywords : Ag nanopartcles, plasma treatment, Ostald ripening, absorption

Περίληψη

Στη συγκεκριμένη εργασία παρατίθεται μια διαδικασία αυτό-οργάνωσης νανοσωματιδίων Αργύρου. Η διαδικασία αυτή βασίζεται στην επεξεργασία με πλάσμα Οξυγόνου, Αργού ή και των δύο σε συνεργασία. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των διαστάσεων και των επιφανειακών πυκνοτήτων των νανοσωματιδίων Αργύρου. Τα νανοσωματίδια Αργύρου εναποτίθενται σε p-τύπου υποστρώματα Si χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ιοντοβολής (DC Magnetron sputtering). Με τη βοήθεια της επεξεργασίας πλάσματος με Οξυγόνο και Αργό διαμορφώνονται πολλά και διαφορετικά μεγέθη και σχήματα νανοσωματιδίων Αργύρου, λόγω του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald αλλά και άλλων φαινομένων που λειτουργούν αντίστροφα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι αλλαγές που προκληθήκαν από τις διαδικασίες που αναφέρθηκαν. Παρατηρείται μια αρχική μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στα πρώτα δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος, η οποία συνοδεύεται από αλλαγές και στην επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων Αργύρου. Με την πάροδο του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος παρατηρείται συμπεριφορά ωρίμανσης Ostwald για τα νανοσωματίδια με ακτίνα έως 15 nm. Για τα μεγαλύτερα σε μέγεθος νανοσωματίδια παρατηρείται μια σταθερή μείωση του πληθυσμού. Από τα πειράματα που διεξήγθησαν συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αργική πυκνότητα των νανοσωματιδίων και το μείγμα του αέριου πλάσματος (Ar ή O_2 , η και τα δύο σε συνέργεια) είναι οι δύο σημαντικότατοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία. Ακόμα μελετάται η δυνατότητα ενίσχυσης Raman που έχουν οι επιφάνειες με νανοσωματίδια Αργύρου μετά από επεξεργασία πλάσματος, αλλά και η δυνατότητα τους να απορροφούν στο φάσμα 250-800nm. Οι προτεινόμενες διαδικασίες επεξεργασίας πλάσματος νανοσωματιδίων Αργύρου μπορούν να παράζουν μια γρήγορη μέθοδο προσαρμογής της κατανομής των νανοσωματιδίων σε υποστρώματα που θα μπορούσαν πιθανά να βρουν εφαρμογές στους τομείς των ηλιακών κυψελών, στους βιοαισθητήρες και τα νανοφωτονικά υλικά.

Λέξεις κλειδιά : νανοσωματίδια Αργύρου , επεξεργασία πλάσματος ,Φαινόμενο ωρίμανσης Όστβαλντ , απορρόφηση

1.1 Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια Αργύρου είναι ένα πολυλειτουργικό υλικό που έχει προσελκύσει πρόσφατα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο μέγεθος και σχήμα σε διαφορετικές μήτρες αναμένεται να επεκτείνουν τη χρησιμότητά τους σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Τέτοια υλικά αναμένεται να έχουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές λόγω των ηλεκτρικών ή οπτικών τους ιδιοτήτων. Τα νανοσωματίδια κατασκευάζονται με διάφορες τεχνικές. Κάποιες από αυτές τις τεχνικές είναι για παράδειγμα μηχανικές όπως η τεχνική «άλεσης σφαιρών» (ball milling ή planetary grinding) [1-4] κατά την οποία μεγάλα κομμάτια υλικού τοποθετούνται σε ένα μύλο όπως αυτός που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ λεπτής σκόνης αλλά ακόμα και νανοσωματιδίων ,



Σχήμα 1.1 : Ball miling

άλλες μέσω κολλοειδών διαλυμάτων [5], φωτοαποδόμησης (laser ablation) [6-9], εξάτμισης πλάσματος (plasma vaporization) [10] και τέλος ιοντοβολής-PVD (sputtering) [11-12] όπως είναι και αυτή η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία.

Εκτεταμένες έρευνες έχουν δείξει ότι τα επιφανειακά πλασμόνια που δημιουργούνται κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με νανοσωματίδια Αργύρου ή χρυσού αυξάνουν την απόδοση των φωτοβολταικών στοιχείων [13-15]. Ενδιαφέρουσες επίσης ιδιότητες παρουσιάζουν υλικά της μορφής πυρήνα-κελύφους (core-shell). Για παράδειγμα οι Li et al [16] κατασκεύασαν νανοδομές Au/Ag κυλινδρικής δομής με αιχμηρές άκρες. Τα δυο αιχμηρά άκρα των συγκεκριμένων δομών κατασκευάστηκαν μέσω χημικής εναπόθεσης Ag και Au σε διάλυμα γλυκίνης. Η απορρόφηση αυτών των δομών ήταν από 1,5 ως και 8 φόρες

μεγαλύτερη απ' ότι οι δομές που περιείχαν μόνο Au. Αντίστοιχα οι Han et al [17] ανέφεραν την ανάπτυξη δομών Au/Ag και Ag/Au της μορφής πυρήνα/κελύφους αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες δομές επιτυγχάνονταν με φωτοαποδόμηση (laser ablation) στις αρχικές δομές Au ή Ag οι οποίες βρίσκονταν σε κολλοειδές διάλυμα. Η συγκεκριμένη εργασία έδειξε ότι οι οπτικές ιδιότητες των δομών μπορούν να ελεγχθούν μέσω των διαστάσεων του πυρήνα και του κελύφους. Σημαντικές διαφοροποιήσεις στην απορρόφηση επιτυγχάνονταν μεταβάλλοντας τις διαστάσεις του κελύφους . Άλλες ενδιαφέρουσες ερευνητικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην αυτό-οργάνωση των νανοσωματιδίων Ag σε καλά οργανωμένες συστοιχίες, και στην εφαρμογή τους στους τομείς των βιοαισθητήρων[18-20] και των νανοφωτονικών υλικών (nanophotonics) [21-22].

Το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald (OR) [23-25] είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται συχνά στα τελευταία στάδια των μετασχηματισμών πρώτης τάξης και παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των νανοσωματιδίων[26], στη σκλήρυνση των κραμάτων[27-28], στη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων[29] και στον σχηματισμό και τη σταθερότητα των δομών της επιφανείας [30-31]. Κατά τη διάρκεια του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald μικρές ομάδες ατόμων και μορίων διαλύονται και μεταφέρουν τη μάζα τους σε μεγαλύτερα συσσωματώματα [32-33]. Για να ελεγχθούν περαιτέρω οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων Ag πράγμα που είναι απαραίτητο, σε τομείς εφαρμογών όπως η κατάλυση, και τα νανοφωτονικά υλικά (nanophotonics), χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές που ερμηνεύονται με βάση την θεωρία του OR.

Σε αντίθεση με τη διαδικασία του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald υπάρχει η διαδικασία digestive ripening η οποία λειτουργεί με τον αντίστροφο τρόπο. Δηλαδή παρατηρείται αποσύνθεση των μεγαλύτερων νανοσωματιδίων και η δημιουργία νέων νανοσωματιδίων με διαστάσεις μικρότερες από ότι στην αρχή της διαδικασίας. Στην εργασία των Cingaparu et al [34] παρουσιάστηκε μια διαδικασία παρασκευής νανοσωματιδίων Ινδίου (Indium) μέσω της διαδικασίας του digestive ripening . Στη συγκεκριμένη εργασία επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων από τα 25 nm στα ~10 nm. Ακόμη οι Shankar et al [35] κατάφεραν να επέμβουν την κατανομή των μεγεθών των νανοσωματιδίων από μια πολύ ευρεία κατανομή σε μια πολύ στενή που αποτελούνταν από νανοσωματίδια μεταξύ 5-6 nm με τη βοήθεια της διαδικασίας digestive ripening. Επίσης δείχθηκε ότι τα νανοσωματίδια του Αργύρου και του Χρυσού συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά στην συγκεκριμένη διαδικασία.

Τέλος οι Jose et al [36] κατάφεραν να κατασκευάσουν δομές πυρήνα –κελύφους Χρυσού-Παλλάδιου μέσω της διαδικασίας του digestive ripening. Οι δομές αυτές κατασκευάστηκαν μέσω μια διαδικασίας που περιελάμβανε την ανάμειξη των ήδη έτοιμων κολλοειδών που περιείχαν χρυσό και παλλάδιο με μια επιφανειοδραστική ουσία και την εναπόθεση τους στα κατάλληλα υποστρώματα. Η συγκεκριμένη διαδικασία είχε ως

11

αποτέλεσμα την κατασκευή νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους Χρυσού (Au) Παλλάδιου (Pd) με μέση διάμετρο του συνόλου του νανοσωματιδίου (πυρήνας και κέλυφος) της τάξης των 6,6 ±0,5 nm.

Συνεχίζοντας, σε σχέση με τον σημαντικό ρόλο που παίζουν οι χημικές διεργασίες στις τελικές διαστάσεις αλλά και στην απορρόφηση καθενός από τα εναποτιθέμενα νανοσωματίδια παρακάτω θα αναφερθούν διάφορες εργασίες οι οποίες δείχνουν ότι τα συσσωματώματα μετάλλων που έχουν εναποτεθεί πάνω σε οξείδια αντιδρούν πολύ στο O_2 και ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην προσρόφηση του, η οποία μπορεί να προκαλέσει ακόμα και ανασχηματισμό της δομής τους.

Πιο συγκεκριμένα στην εργασία των Hillenkamp et al. [37] μελετήθηκε η σταθερότητα συσσωματωμάτων από Άργυρο νανομετρικών διαστάσεων σε μήτρες από silica σε θερμοκρασία δωματίου. Τα συσσωματώματα του Αργύρου στο SiO₂ ετοιμάστηκαν είτε μέσω ανόπτησης δειγμάτων με silica τα οποία ήταν ντοπαρισμένα με άτομα Αργύρου η με από κοινού εναπόθεση με προσχηματισμένα συσσωματώματα σαφώς καθορισμένων μεγεθών. Τα συσσωματώματα αυτά βρέθηκε ότι δεν ήταν σταθερά σε συνθήκες περιβάλλοντος μετά από μια ημέρα και μέχρι και μια εβδομάδα, ανεξάρτητα από το τρόπο με τον οποίο είχαν κατασκευαστεί. Η εξαφάνιση των πλασμονικών συντονισμών εξηγήθηκε από την οξείδωση των συσσωματωμάτων ακόμα και μέσα στις μήτρες.

Στην εργασία των Henglein et al [38] μελετήθηκε η οπτική απορρόφηση νανοδομών που σχηματίστηκαν από τον φωτισμό με υπεριώδη ακτινοβολία υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν AgClO4, ακετόνη ,προπανόλη και διάφορα σταθεροποιητικά πολυμερή. Οι αλλαγές που προκληθήκαν στις ενεργειακές στάθμες των νανοδομών με την παρουσία του οξυγόνου και του τετραχλωράνθρακα αποδίδονται στη μερική οξείδωση των σωματιδίων αργύρου από τις διαλυμένες ουσίες των διαλυμάτων από τα οποία και κατασκευάστηκαν.

1.2 Στόχευση σκοπός

Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να δημιουργηθούν νανοσωματίδια μεγάλης πυκνότητας (10¹¹ nps/cm²) τα οποία θα έχουν διαστάσεις της τάξης των μερικών δεκάδων νανομέτρων και/ή ελεγχόμενο σχήμα. Σε παλιότερη έρευνα [11] είχε βρεθεί ότι για μικρή διάρκεια εναπόθεσης νανοσωματιδίων (αρχική πυκνότητα της τάξης των 10¹⁰ νανοσωματιδίων/cm², μέση διάμετρος 9,4nm) η επεξεργασία πλάσματος Αργού είχε σαν

αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης διαμέτρου κατά 4,5 φορές και πιο συγκεκριμένα από τα ~10nm στα 45 περίπου nm. Η επεξεργασία με πλάσμα Οξυγόνου οδήγησε στη δημιουργία νανονημάτων τυπικής διαμέτρου 30-60 nm και μήκους 200-500nm. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα επιχειρήθηκε να εφαρμοστεί η ίδια μέθοδος επεξεργασίας σε δείγματα με μεγαλύτερη αρχική πυκνότητα νανοσωματιδίων(αρχική πυκνότητα της τάξης των 7x10¹⁰ νανοσωματιδίων/cm², μέση διάμετρος ~20nm) και να ελεγχθεί ο βαθμός στον οποίο προκύπτουν παραπλήσια ή ανάλογα αποτελέσματα.

Στην παρούσα εργασία, αξιοποιείται η διαδικασία επεξεργασίας πλάσματος που οδηγεί στην αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων Ag που έχουν εναποτεθεί σε ένα επίπεδο υπόστρωμα. Με την έννοια αυτή μπορεί κανείς να μιλάει για αυτό-οργάνωση σε δυο διαστάσεις. Τα νανοσωματίδια Ag εναποτέθηκαν σε υποστρώματα Si (p-type, <100>) με τη χρήση της διάταξης nanogen. Με τη βοήθεια της επεξεργασία πλάσματος (καθαρού O_2 και καθαρού Ar η μείγματος Ο2 και Ar) διαμορφώθηκαν διάφορα μεγέθη, πυκνότητες και σχήματα νανοσωματιδίων Ag. Η παρατηρούμενη μεταβολή των διαστάσεων και της πυκνότητας των νανοσωματιδίων σε κάποιες περιπτώσεις περιγράφεται ικανοποιητικά από τις προβλέψεις της θεωρίας του φαινομένου ωρίμανσης Ostwald, ενώ σε άλλες φαίνεται να αποκλίνει. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων διερευνήθηκε η επίδραση που είχαν στην αυτό-οργάνωση των νανοσωματιδίων βασικές παράμετροι, όπως η σύνθεση του μείγματος αέριων στο πλάσμα, ο χρόνος της επεξεργασίας πλάσματος και η αρχική πυκνότητα νανοσωματιδίων. Για την στατιστική μελέτη της εξέλιξης των διαστάσεων κρίθηκε αναγκαίο να διαιρεθεί ο συνολικός πληθυσμός των νανοσωματιδίων σε δύο υποληθυσμούς. Ο πρώτος περιλαμβάνει τα νανοσωματίδια με ακτίνα κάτω των 15nm τα οποία φαίνεται να ακολουθούν τις προβλέψεις της θεωρίας του φαινομένου ωρίμανσης Ostwald. Για τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια καταγράφηκε μείωση του πλήθους τους συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα καθώς και η συζήτησή τους παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα «Επίδραση του χρόνου πλάσματος στο μέγεθος των νανοσωματιδίων».

1.3 Θεωρητική προσέγγιση

1.3.1 Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald

To Ostaled ripening είναι ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε σε στερεά ή υγρά διαλύματα και περιγράφει την αλλαγή μιας ανομοιογενούς δομής με την πάροδο του χρόνου. Με άλλα λόγια, με την πάροδο του χρόνου, μικροί κρύσταλλοι ή σωματίδια διαλύονται, και αναδιαμορφώνονται σε μεγαλύτερο κρυστάλλους ή νέα σωματίδια. Η διαδικασία αυτή περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Wilhelm Ostwald το 1896.



Σχήμα 1.2 : Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald

1.3.2 Μηχανισμός

Αυτή η αυθόρμητη διαδικασία προκύπτει λόγω θερμοδυναμικής, επειδή τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι αρκετά πιο δραστήρια από τα μικρότερα σωματίδια. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι τα μόρια στην επιφάνεια ενός σωματιδίου είναι λιγότερο ενεργειακά σταθερά από ό, τι αυτά στο εσωτερικό. Έστω για παράδειγμα ένα κυβικό κρύσταλλο ατόμων: όλα τα άτομα που είναι μέσα στον κρύσταλλο είναι συνδεδεμένα με 6 γείτονες και έτσι ο κρύσταλλος είναι αρκετά σταθερός, αλλά τα άτομα στην επιφάνεια είναι συνδεδεμένα με 5 ή λιγότερους γείτονες, κάτι που καθιστά αυτά τα επιφανειακά άτομα λιγότερο σταθερά. Τα μεγάλα σωματίδια είναι πιο ευνοημένα ενεργειακά, δεδομένου ότι ,συνεχίζοντας με το παράδειγμά μας, τα περισσότερα άτομα είναι συνδεδεμένα με 6 γείτονες και λιγότερα άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια. Δεδομένου ότι το σύστημα προσπαθεί να μειώσει συνολικά την ενέργεια του, τα μόρια του στην επιφάνεια ενός μικρού σωματιδίου (με μόνο 3 ή 4 ή 5 γείτονες με τους οποίους είναι συνδεδεμένα) θα τείνουν να αποκολληθούν από το σωματίδιο, σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin, και διαγέονται στο διάλυμα. Όταν όλα τα μικρά σωματίδια πράξουν με παρόμοιο τρόπο, αυξάνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων στο διάλυμα. Όταν τα ελεύθερα άτομα στο διάλυμα φτάνουν το σημείο κορεσμού, τότε τα ελεύθερα άτομα έχουν την τάση να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων. Ως εκ τούτου, όλα τα μικρότερα σωματίδια συρρικνώνονται, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια αυξάνονται, και συνολικά το μέσο μέγεθος θα αυξηθεί. Μετά από ένα άπειρο χρονικό

διάστημα, το σύνολο του πληθυσμού των σωματιδίων θα έχουν γίνει ένα μεγάλο, σφαιρικό σωματίδιο έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνολική επιφάνεια.

Το 1961, οι Lifshitz και Slyozov [32] εκτέλεσαν μια μαθηματική έρευνα σε σχέση με το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald για την περίπτωση όπου η διάχυση ενός υλικού είναι η πιο αργή διαδικασία. Η πρώτη παράγωγος μας δείχνει πώς ένα σωματίδιο μεγαλώνει σε ένα διάλυμα και αυτή η εξίσωση περιγράφει το οριακό σημείο μεταξύ των μικρών σωματιδίων που συρρικνώνονται και των μεγάλων σωματιδίων που ολοένα και αυξάνονται. Μέσα από μια μακρά και αφηρημένη μαθηματική παραγώγιση την οποία εκτέλεσαν, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέση ακτίνα <R> των σωματιδίων, αυξάνεται ως εξής:

$$\langle R \rangle^3 - \langle R \rangle_0^3 = \frac{8\gamma c_\infty v^2 D}{9R_q T} t$$

όπου

 $\langle R \rangle$ = μέση ακτίνα όλων των σωματιδίων γ = επιφανειακή τάση ή επιφανειακή ενέργεια του σωματιδίου c_{∞} = διαλυτότητα του υλικού σωματιδίου $_{V}$ = γραμμομοριακός όγκος του υλικού των σωματιδίων D = συντελεστής διάχυσης του υλικού σωματιδίου R_{g} = ιδανική σταθερά των αερίων T = απόλυτη θερμοκρασία t = χρόνος

Δύο πράγματα πρέπει να σημειωθούν σχετικά με αυτό το νόμο : (α) η ποσότητα $\langle R \rangle^3$ είναι διαφορετική από την $\langle R^3 \rangle$, και μόνο η τελευταία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μέσης ακτίνας, και (β) η δήλωση ότι το $\langle R \rangle$ πηγαίνει ως $t^{1/3}$ βασίζεται στο ότι το $\langle R \rangle_0$ είναι μηδέν αλλά επειδή η «πυρηνοποίηση» είναι μια ξεχωριστή διαδικασία από την ανάπτυξη αυτό τοποθετεί το $\langle R \rangle_0$ έξω από τα όρια της ισχύος της εξίσωσης. Επίσης μέσω της παραγώγισης των Lifshitz και Slyozov πρόεκυψε και μια εξίσωση για τη συνάρτηση κατανομής μεγέθους f(R,t) των σωματιδίων. Για λόγους ευκολίας, η ακτίνα των σωματιδίων διαιρείται με τη μέση ακτίνα για να σχηματίσουν μια νέα μεταβλητή

την ρ η οποία είναι ίση με $\rho = R/\langle R \rangle_{\rm c}$

$$f(R,t) = \frac{4}{9} \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{1.5}{1.5-\rho}\right)^{\frac{11}{3}} \exp\left(-\frac{1.5}{1.5-\rho}\right)\rho < 1.5$$

Κατά ειρωνικό τρόπο, την ίδια στιγμή που οι Lifshitz και Slyozov δημοσίευσαν τα ευρήματά τους, ο Carl Wagner [18] εκτελούσε τη δική του μαθηματική έρευνα για το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald, εξετάζοντας και τα δύο συστήματα, στο μεν πρώτο όπου διάχυση ήταν αργή, αλλά και στο δεύτερο όπου η προσκόλληση και αποκόλληση στην επιφάνεια των σωματιδίων ήταν αργή.

Παρά το γεγονός ότι οι υπολογισμοί και η προσέγγισή του ήταν διαφορετικές, Wagner κατέληξε ακριβώς στα ίδια συμπεράσματα με τους Lifshitz και Slyozov για την αργή διάχυσης των συστημάτων.

1.4 Καθαρισμός των υποστρωμάτων Πυριτίου (Si) με διάλυμα Piranha

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών διεργασιών που αφορούν στην συγκεκριμένη εργασία καθαρίστηκαν με διάλυμα Piranha.Το διάλυμα Piranha είναι ένα μίγμα θειικού οξέος (H₂SO₄) και υπεροξειδίου υδρογόνου (H₂O₂), που χρησιμοποιείται για να καθαρίσει τα οργανικά υπολείμματα από τα υποστρώματα.

Το διάλυμα Piranha χρησιμοποιείται σαν μια γενική ονομασία για διαλύματα θειικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) σε διάφορες αναλογίες. Οι αναλογίες που απαντούνται μπορεί να είναι 3:1, 4:1 ή ακόμα και 7:1. Η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε για να καθαριστούν τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν 1:1 διάλυμα θειικού οξέως σε υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ένα διάλυμα Piranha πρέπει να κατασκευάζεται με μεγάλη επιμέλεια. Είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και οξειδωτικό. Το διάλυμα Piranha παρασκευάζεται με την προσθήκη του οξέος στο υπεροξείδιο (έπειτα από τον συνήθη κανόνα προσθήκη οξέος σε νερό). Η ανάμιξη του διαλύματος είναι εξώθερμη. Η προκύπτουσα θερμότητα μπορεί να προκαλέσει θερμοκρασίες του διαλύματος μέχρι 120 ° C. Ο Καθαρισμός με Piranha συνήθως απαιτεί περίπου 10 με 40 λεπτά. Μετά τον συγκεκριμένο χρόνο (στην δεδομένη περίπτωση 15 λεπτά) τα υποστρώματα μπορεί να αφαιρεθούν από το διάλυμα. Έπειτα από την αφαίρεση τους από το διάλυμα Piranha πλένονται με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται με άζωτο.

1.5 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μέσω του συστήματος nanogen

Η τεχνική επιφανειακής επίστρωσης Magnetron sputtering είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική επικάλυψης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση νανοσωματιδίων σχεδόν οποιουδήποτε υλικού. Το Sputtering είναι βασικά η αφαίρεση του υλικού από τον στόχο και η απόθεση του στην επιφάνεια που επιθυμούμε να εναποτεθούν μέσω του ενεργητικού βομβαρδισμού των επιφανειακών στρωμάτων του από ιόντα και ουδέτερα άτομα.

1.5.1 Διαδικασία επίστρωσης υπό κενό

Πριν από την διαδικασία εναπόθεσης νανοσωματιδίων υπό κενό με sputtering πρέπει να επιτευχτεί πίεση της τάξης των 10⁻⁵-10⁻⁶ mbar. Όταν η κατάλληλη πίεση επιτευχτεί ,εισάγεται στο σύστημα μία ελεγχόμενη ροη αδρανούς αερίου, όπως το Αργό (Ar). Αυτό αυξάνει την πίεση στο ελάχιστο που απαιτείται για να λειτουργήσει το magnetron, αν και στο συγκεκριμένο σημείο η πίεση είναι περίπου στα 5*10⁻³ Torr.

1.5.2 Η διαδικασία του sputtering

Όταν παρέχεται ρεύμα σε ένα magnetron τότε μια αρνητική τάση κατά κανόνα ίση με περίπου 300V ή περισσότερα εφαρμόζεται στο στόχο. Αυτή η αρνητική τάση προσελκύει τα θετικά ιόντα στην επιφάνεια-στόχο με μεγάλη ταχύτητα. Γενικά, όταν ένα θετικό ίον συγκρούεται με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού παρατηρούμε μεταφορά ενεργείας. Αν η ενέργεια που μεταφέρεται σε ένα μέρος του πλέγματος είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης ,τότε τα άτομα της επιφάνειας μπορούν να «ξεκολλήσουν » από την επιφάνεια και με τη σειρά τους μπορούν να συγκρουστούν με άλλα άτομα και να διανέμουν την ενέργεια τους μέσω νέων κρούσεων. Ένα επιφανειακό άτομο μπορεί να «ξεκολλήσει» από την επιφάνεια αν η ενέργεια που μεταβιβάζεται σε αυτό κάθετα προς την επιφάνεια είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερη από την επιφανειακή ενέργεια σύνδεσης (περίπου ίση με τη θερμότητα της εξάχνωσης).



Σχήμα 1.3 : Το sputtering ενός στοχευόμενου ατόμου

1.5.3 Ιοντικός Βομβαρδισμός

Το «ξεκόλλημα» ενός στοχευόμενου ατόμου είναι μόνο ένα από τα πιθανά αποτελέσματα του ιοντικού βομβαρδισμό μιας επιφάνειας. Εκτός από sputtering η δεύτερη σημαντική διεργασία είναι η εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του στόχου.





Η διαδικασία του sputtering δεν έχει σχεδόν κανένα περιορισμό στα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στόχος. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι για παράδειγμα καθαρά μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές τα οποία όμως απαιτούν την κατάλληλη διαχείριση σε σχέση με τα την τάση που θα ασκηθεί σε κάθε ένα από αυτούς τους στόχους.

1.5.4 Ζώνη Συμπύκνωσης (condensation zone)

Τα νανοσωματίδια δημιουργούνται μέσω μιας διαδικασίας συμπύκνωσης (terminated gas condensation). Σε αυτήν την τεχνική, χρησιμοποιείται ένα σύστημα ιοντοβολής DC magnetron για να αποσπάσει υλικό από τον στόχο. Τα άτομα που αποσπώνται από τον στόχο εισέρχονται στην ζώνη συμπύκνωσης η οποία είναι μια περιοχή όπου το κενό δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό (~10⁻²mbar). Αυτές οι συνθήκες πίεσης αναγκάζουν τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ατόμων να γίνεται πολύ μικρή και γρήγορα τα άτομα χάνουν την κινητική τους ενέργεια μέσω αλληλεπιδράσεων με τα υπόλοιπα άτομα . Τα νανοσωματίδια δημιουργούνται από τα άτομα που έχουν χάσει μεγάλο μέρος της κινητικής τους ενέργειας καθώς αυτά κινούνται προς την περιοχή υψηλού κενού.

Τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται με τη μέθοδο αυτή έχουν κατά κανόνα επιπλέον ηλεκτρικό φορτίο κάτι που επιτρέπει την ηλεκτροστατική χειραγώγηση τους μέσω διαφόρων μεθόδων. Η επιτάχυνση προς το υπόστρωμα επιτρέπει σε μεγάλο βαθμό τον έλεγχο της ενέργειας πρόσκρουσης με την επιφάνεια . Για μικρές επιταχύνσεις (<<1eV ανά άτομο που είναι η περίπτωση των πειραμάτων που έγιναν), τα νανοσωματίδια προσγειώνονται μαλακά στην επιφάνεια, χωρίς παραμόρφωση. Για υψηλότερες ενέργειες τα νανοσωματίδια αρχίζουν να έχουν ένα μεγάλο βαθμό διασύνδεσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων από νανοσωματίδια.

1.5.5 Σύνοψη

Η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία μπορεί να περιγραφεί ως τεχνική «terminate gas condensation». Τα νανοσωματίδια παράγονται από το σύστημα DC magnetron sputtering



Σχήμα 1.5 : Σύστημα sputtering

και έπειτα ακολουθεί συμπύκνωση της αέριου φάσης ,όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν προς το υπόστρωμα για να παραχθεί με αυτό τον τρόπο μια μεγάλη ποικιλία της μορφολογίας της εναπόθεσης η οποία θα μπορεί να περιλαμβάνει από σκόνη νανοσωματιδίων, ως πορώδη φιλμ και κρυσταλλικές δομές. Το αποτέλεσμα που προέκυπτε μετά από κάθε εναπόθεση μοιάζει με αυτό που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 1.6 : Τα νανοσωματίδια προσγειώνονται μαλακά πάνω στο υπόστρωμα

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους. Η κεφαλή του συστήματος magnetron μπορεί να μετακινηθεί εντός της ζώνης συμπύκνωσης. Η μείωση της απόστασης από την κεφαλή του magnetron μειώνει την απόσταση και το χρόνο μέσα στον οποίο η οποία συμπύκνωση μπορεί να συμβεί, έτσι το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων μειώνεται. Η πηγή επιτρέπει την εισαγωγή ηλίου έτσι ώστε να μειωθεί το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων με τη μείωση του χρόνου παραμονής στη ζώνη

1.6 Αντιδραστήρας Πλάσματος

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας είναι ο αντιδραστήρας πλάσματος (MET-Alcatel) που διαθέτει το εργαστήριο Πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Ο αντιδραστήρας αυτός σχεδιάστηκε κυρίως για εφαρμογές μικρομηχανικής (Micromachining Etching Tool) και για

την επεξεργασία δισκίων πυριτίου (Si). Ένα σχέδιο του αντιδραστήρα αυτού δίνεται παρακάτω



Σχήμα 1.7 : Σχεδιάγραμμα του αντιδραστήρα

Η αφή του πλάσματος γίνεται στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα, ως αποτέλεσμα της παροχής ενέργειας RF στο εισερχόμενο αέριο (επίσης από το πάνω μέρος) μέσω μιας στεφάνης (helicon). Η επαγωγικά συζευγμένη γεννήτρια RF έχει τη δυνατότητα παροχής ενέργειας μέχρι 2000 W, με τη βοήθεια κατάλληλου matching box για τη ρύθμιση και εξάλειψη της ανακλώμενης ισχύος. Η περιοχή στην οποία γίνεται η αφή του πλάσματος (dome) περικλείεται από κύλινδρο αλουμίνας ύψους 0.26 m και ακτίνας 0.085 m. Η στεφάνη είναι από χαλκό επικαλυμμένο από πλατίνα, ψύχεται εσωτερικά με συνεχή διέλευση ψυκτικού, βρίσκεται έξω από τον κύλινδρο αλουμίνας του αντιδραστήρα είναι από εσωτερικά επενδυμένος από αυτόν. Ο θάλαμος του αντιδραστήρα είναι από εσωτερικά επενδυμένο αλουμίνιο (μαύρη ανοδίωση), είναι κυλινδρικός (ύψος 0.19 m και ακτίνα 0.2 m) και συμμετρικά τοποθετημένος κάτω από τον κύλινδρο της αλουμίνας. Εξωτερικά υπάρχει συστοιχία μαγνητών.



Σχήμα 1.8: Άποψη του αντιδραστήρα

Το ηλεκτρόδιο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα είναι από αλουμίνιο και στο κέντρο του υπάρχει οπή για τη διοχέτευση αερίου Ηε στο πίσω μέρος του δείγματος για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του δείγματος (He backside cooling). Η θερμοκρασία του He ρυθμίζεται με κατάλληλο σύστημα PID με τη βοήθεια αφενός ηλεκτρικών αντιστάσεων και αφετέρου ροής υγρού Αζώτου (LN2). Τα δείγματα πρέπει σε κάθε περίπτωση, λόγω της ιδιομορφίας του συστήματος μεταφοράς των δειγμάτων, να είναι τοποθετημένα σε φορέα-δισκίο διαμέτρου 4". Έτσι χρησιμοποιήθηκαν δισκία Si (Si wafers), τα οποία είναι αρκετά εύθραυστα και προξένησαν κάποιες δυσκολίες κατά το χειρισμό τους , αλλά χρησιμοποιήθηκαν γιατί δεν καταστρέφουν τα στοιχεία του αντιδραστήρα με τα οποία έρχονται σε επαφή όταν η μεταφορά του δείγματος είναι ανεπιτυχής. Επίσης με τα δισκία Si η ψύξη των δειγμάτων είναι πιο αποτελεσματική. Ο φορέας (Si ή Al) συγκρατείται επί του ηλεκτροδίου με τη χρήση ενός πνευματικά κινούμενου δακτυλίου (από ανοδιωμένο αλουμίνιο), το οποίο εφαρμόζει περιφερειακά στο φορέα και τον συγκρατεί πλησίον (σε επαφή) του ηλεκτροδίου από αλουμίνιο. Ο δακτύλιος αυτός δεν ψύχεται αν και αναπτύσσεται σημαντικά υψηλή θερμοκρασία σε αυτόν κατά τη διάρκεια της κατεργασίας. Η συνολική ακτίνα του δακτυλίου είναι 0.145 m.

Το ηλεκτρόδιο έχει τη δυνατότητα να πολώνεται ανεξάρτητα (bias voltage) σε σχέση με τη γεννήτρια για την αφή του πλάσματος, μέσω μιας δεύτερης RF γεννήτριας χωρητικά συζευγμένης με τη βοήθεια matching box για την εξάλειψη της ανακλώμενης ισχύος. Με το τρόπο αυτό ρυθμίζεται ανεξάρτητα η ενέργεια των ιόντων, που προσπίπτουν στο δείγμα. Για τη μεταφορά του δείγματος και για την αποφυγή ανοίγματος και κλεισίματος του κυρίως θαλάμου υπάρχει σύστημα load-lock (προθάλαμος) απ' όπου με μηχανικό τρόπο ο φορέας του δείγματος μεταφέρεται στον κυρίως θάλαμο.

Πριν από κάθε επεξεργασία, ο αντιδραστήρας λειτουργούσε για περίπου 20 min χωρίς το δείγμα ούτως, ώστε να επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση των τοιχωμάτων του (passivation) . Προσοχή χρειαζόταν στις περιπτώσεις που είχε παρεμβληθεί πείραμα απόθεσης φθορανθράκων (FC), πριν από την κατεργασία με πλάσμα Οξυγόνου. Σε αυτές τις περιπτώσεις πάντα ο θάλαμος ανοιγόταν με αφαίρεση του πάνω μέρους του, που περιλαμβάνει το helicon, το matching box, τον κύλινδρο από αλουμίνα και το πηνίο, καθαριζόταν μηχανικά.

1.7 Φασματοσκοπία απορρόφησης

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας είναι εκείνο που διαθέτει το εργαστήριο Φασματοσκοπίας του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Ένα διάγραμμα αποτελούμενο από τα διάφορα μέρη ενός τυπικού φασματόμετρου παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 1.9 : Διάγραμμα τυπικού φασματόμετρου

Η λειτουργία του συγκεκριμένου φασματόμετρου είναι σχετικά απλή. Μια ακτίνα φωτός από μια ορατή ή μια υπεριώδης πηγή φωτός (κόκκινο χρώμα) διαχωρίζεται στα συστατικά μήκη κύματος του από ένα πρίσμα ή φράγμα περίθλασης. Κάθε μονοχρωματική δέσμη διασταυρώνεται με τη σειρά της και χωρίζεται σε δύο ίσης έντασης ακτίνες από μια συσκευή μισού καθρέφτη (half-mirrored). Μία δέσμη, η δέσμη του δείγματος ,περνά μέσα από ένα κομμάτι quartz στο οποίο έχουμε αρχικώς κάνει εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag και έχει δεχτεί επεξεργασία μέσω πλάσματος . Η άλλη δέσμη, η δέσμη αναφοράς περνά μέσα από ένα καθαρό κομμάτι quartz στο οποίο δεν έχει γίνει κάποια εναπόθεση η δεν έχει υποστεί κάποια άλλη επεξεργασία. Οι εντάσεις των εν λόγω δεσμών φωτός μετρούνται συνεχώς μέσω ηλεκτρονικών ανιχνευτών και έπειτα συγκρίνονται. Η ένταση της δέσμης αναφοράς, η οποία θα πρέπει να έχει υποστεί μικρή η καθόλου απορρόφηση, ορίζεται ως I_0 . Η ένταση της δέσμης δείγματος ορίζεται ως I. Μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, το φασματόμετρο σαρώνει αυτόματα όλα τα μήκη κύματος με τον τρόπο που περιγράφτηκε παραπάνω. Η υπεριώδης (UV) περιοχή που σαρώνεται είναι συνήθως στα 200 - 400 nm, και το ορατό τμήμα είναι στα 400 - 700 nm.

Αν το σύνθετο δείγμα δεν απορροφά φως ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος, τότε προκύπτει ότι $\mathbf{I} = \mathbf{I}_{0}$. Ωστόσο, εάν το δείγμα το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία απορροφά φως τότε θα είναι μικρότερη από \mathbf{I}_{0} και αυτή η διαφορά μπορεί να αποτυπώνονται σε γραφική παράσταση σε σχέση με το μήκος κύματος, όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 1.10 : Φάσμα του μορίου της αλδεΰδης

Η απορρόφηση μπορούν να παρουσιαστεί ως διαπερατότητα ($\mathbf{T} = \mathbf{I} / \mathbf{I}_0$)ή ως απορρόφηση ($A = \log \mathbf{I}_0 / \mathbf{I}$).Εάν δεν συμβεί καθόλου απορρόφηση τότε, $\mathbf{T} = 1$ και A = 0. Οι περισσότεροι φασματογράφοι απορρόφησης παρουσιάζουν την απορρόφηση στον κάθετο άξονα. Το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης είναι μια χαρακτηριστική τιμή, η οποία ορίζεται ως λ_{max} .

1.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning electron microscope)



Σχήμα 1.11 : Μορφή ενός τυπικού SEM

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μια μέθοδος για απεικόνιση των επιφανειών έχοντας υψηλή ευκρίνεια. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την απεικόνιση μιας επιφάνειας ,όπως ένα οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό φως. Τα πλεονεκτήματα του SEM σε σχέση με την μικροσκοπία φωτός είναι αφενός η πολύ υψηλότερη μεγέθυνση (>100,000X) που μπορεί να επιτευχτεί με αυτό και αφετέρου το μεγαλύτερο βάθος πεδίου που είναι μέχρι 100 φορές μεγαλύτερο από αυτό της μικροσκοπίας με φως.

Σε περίπτωση που κανείς θέλει να λάβει ποιοτικές και ποσοτικές χημικές πληροφορίες ανάλυσης από μια επιφάνεια τότε αυτές μπορούν να ληφθούν χρησιμοποιώντας ένα ενεργειακό φασματόμετρο διασποράς ακτινών X (EDS) μαζί με το SEM.

Το SEM παράγει μια δέσμη από προσπίπτοντα ηλεκτρόνια επάνω από το χώρο του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από μια θερμική πηγή εκπομπής. Η ενέργεια των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων μπορεί να κυμαίνεται από τα 100 eV (χαμηλή) έως τα 30 keV (υψηλή) ανάλογα με τους στόχους που έχουν τεθεί για ένα συγκεκριμένο δείγμα. Τα ηλεκτρόνια εστιάζονται σε μια μικρή δέσμη μέσα από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών του SEM. Πηνία κοντά στο τέλος της στήλης κατευθύνουν την δέσμη επάνω στην επιφάνεια δειγμάτων. Η δέσμη ηλεκτρονίων σκανάρεται πέρα από την επιφάνεια ούτως ώστε να γίνει η απεικόνιση. Η δέσμη μπορεί επίσης να εστιαστεί σε ένα σημείο ή να σκανάρει σε μια γραμμή για να γίνει ανάλυση μέσω ακτινών X. Η δέσμη μπορεί να εστιαστεί σε μια τελική διάμετρο ιση περίπου με 10 Å.

Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν αναγκάζουν τώρα ηλεκτρόνια του δείγματος να εκπεμφθούν λόγω των ελαστικών και ανελαστικών σκεδάσεων μέσα στην επιφάνεια του υλικού του δείγματος. Τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια που εκτινάσσονται από μια ελαστική σύγκρουση ενός προσπίπτοντος ηλεκτρονίου, τυπικά με τον πυρήνα ενός ατόμου του δείγματος, χαρακτηρίζονται ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων θα είναι συγκρίσιμη με αυτήν των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας που είναι αποτέλεσμα της ανελαστικής σκέδασης καλούνται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η ενέργεια των δεύγρια των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι περίπου 50 eV ή λιγότερη.

Για να δημιουργήσουμε μια εικόνα SEM, η δέσμη των ηλεκτρονίων που προσπίπτει σκανάρει όλη την επιφάνεια του δείγματος. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται για κάθε θέση στην ανιχνευόμενη περιοχή από έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων. Η ένταση του εκπεμπόμενου σήματος ηλεκτρονίων εμφανίζεται ως φωτεινότητα σε έναν σωλήνα καθοδικών ακτινών (CRT). Συγχρονίζοντας το CRT με την δέσμη των ηλεκτρονίων, αυτό που βλέπουμε στην οθόνη του CRT αντιπροσωπεύει τη μορφολογία της σκαναρισμένης περιοχής της επιφάνειας του δείγματος που σκανάρεται από τη δέσμη. Η μεγέθυνση της εικόνας του CRT είναι ο λόγος του μεγέθους της εικόνας προς την περιοχή του δείγματος που ανιχνεύεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων.

27

Δύο τύποι ανιχνευτών ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται κυρίως για την απεικόνιση SEM. Οι ανιχνευτές τύπου Scintillator χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Αυτός ο ανιχνευτής φορτίζεται με μια θετική τάση για να προσελκύσει τα ηλεκτρόνια στον ανιχνευτή με σκοπό να βελτιώσει την αναλογία σήματοςθορύβου. Οι ανιχνευτές για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να είναι τύπου scintillator ή τύπου στερεάς κατάστασης.

Ο θάλαμος του SEM μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα είναι σε ένα μέτριο κενό για να επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια να ταξιδεύουν ελεύθερα από την πηγή της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα και έπειτα στους ανιχνευτές. Η υψηλής ευκρίνειας απεικόνιση γίνεται με την αίθουσα στο υψηλότερο κενό, χαρακτηριστικά από 10⁻⁵ έως 10⁻⁷ Torr. Η απεικόνιση των μη αγώγιμων, πτητικών, και των ευαίσθητων σε κενό δειγμάτων μπορεί να εκτελεσθεί σε υψηλότερες πιέσεις.

1.8.1 Απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων

Αυτή η λειτουργιά μας παρέχει απεικόνιση υψηλής ευκρίνειας της μορφολογίας της επιφάνειας του δείγματος. Η ανελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων που προκαλείται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του δείγματος και των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας από την επιφάνεια του δείγματος. Η τοπογραφία των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων της επιφάνειας επηρεάζει τον αριθμό ηλεκτρονίων που φθάνουν στον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων από οποιοδήποτε σημείο στην ανιχνευόμενη επιφάνεια. Αυτή η τοπική διαφοροποίηση στην ένταση των ηλεκτρονίων δημιουργεί την αντίθεση της εικόνας και μας αποκαλύπτει τη μορφολογία της επιφάνειας. Η ανάλυση εικόνας μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων για ένα ιδανικό δείγμα



Σχήμα 1.12 : Διάγραμμα αλληλεπίδρασης ηλεκτρονικής δέσμης

1.8.2 Απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων

Αυτός ο τρόπος παρέχει την αντίθεση εικόνας ως αποτέλεσμα της χημικής σύνθεσης, καθώς επίσης και της τοπογραφίας της επιφάνειας. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παράγονται από τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του δείγματος και της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν σε αυτό. Αυτά τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια μπορούν να δραπετεύσουν από πολύ βαθύτερο σημείο του δείγματος σε σχέση με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, έτσι η τοπογραφία επιφάνειας δεν είναι τόσο ακριβής όσο εκείνη που προκύπτει από την απεικόνιση μέσω των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η αποδοτικότητα της παραγωγής για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ανάλογη του ατομικού αριθμό του υλικού του δείγματος, η οποία οδηγεί στην αντίθεση εικόνας μέσω της χημικής σύνθεσης, δηλαδή κάποιο υλικό με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό εμφανίζεται φωτεινότερο από ένα άλλο με χαμηλότερο ατομικό αριθμό σε μια απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Η βέλτιστη ανάλυση για την απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι περίπου 5.5 nm.



Σχήμα 1.13: Σκίσιμο σε Χάλυβα

2.1 Πειραματικές λεπτομέρειες

Τα νανοσωματίδια Ag εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου και quartz χρησιμοποιώντας τη διάταξη nanogen της εταιρίας Mantis το οποίο περιγράφηκε σε προηγούμενο σημείο. Το sputtering μέσω του magnetron DC πραγματοποιήθηκε υπό τις ακόλουθες συνθήκες: DC power 300 V και 0,2 A. Ροή Ar στα 60 sccm και πίεση θαλάμου πριν την εναπόθεση 2 × 10⁻⁶ mbar. Επειδή ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα sputtering μπορεί εύκολα να ρυπανθεί λόγω του αέρα μέσω χημικών αντιδράσεων του Ag, πριν την εναπόθεση των νανοσωματιδίων, προηγούταν πάντοτε μια διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειας με ιοντοβολή. Αυτή γινόταν βάζοντας στο σύστημα μας αέριο Ar της τάξης των 10 sccm για 20 λεπτά.

Για την επεξεργασία πλάσματος χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας πλάσματος υψηλής πυκνότητας (σύστημα MET από Alcatel-Adixen). Η επεξεργασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα MET έγινε με μείγματα αερίων O2: Ar στις ακόλουθες συνθήκες: ισχύς πηγής πλάσματος: 1500 W, τάση : 0V, πίεση του αερίου : 100 mT,και θερμοκρασία υποστρώματος :15 °C.

Ο χαρακτηρισμός της τοπογραφίας και του μεγέθους των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM από Jeol). Η στατιστική ανάλυση έγινε μέσω των εικόνων που πήραμε από το SEM και με τη βοήθεια του λογισμικού image J ούτως ώστε να αποκτηθεί πληροφορία για τις κατανομές της πυκνότητα και του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

2.1.1 Εναπόθεση νανοσωματιδίων Ag

Παρακάτω γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση για τα αποτελέσματα των εναποθέσεων για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης. Με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) εξήχθη πληροφορία για την επιφανειακή πυκνότητα της εναπόθεσης αλλά και για το μέσο μέγεθος των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων.

Συνολικά εξετάστηκαν 6 σετ δειγμάτων με εναποθέσεις οι οποίες είχαν διάρκεια από 8 έως 16 λεπτά. Οι συνθήκες πραγματοποίησης των εναποθέσεων ήταν κοινές για όλα τα δείγματα και αναφέρθηκαν προηγούμενα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ίδιο χρόνοι εναπόθεσης ενδέχεται να οδηγήσουν σε διαφορετικές πυκνότητες νανοσωματιδίων.

2.2.1 1^{η} εναπόθεση διάρκειας 8 λεπτών

Η πρώτη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 710 nps/μm² ενώ η μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων βρέθηκε να είναι ίση με 9,2 nm.



Σχήμα 2.1: Εικόνα SEM με το αποτέλεσμα της $1^{\eta\varsigma}$ εναπόθεσης

2.2.2 2^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών

Η δεύτερη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 711 nps/μm² και μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων ίση με 9,6 nm.



Σχήμα 2.2: Εικόνα SEM με το αποτέλεσμα της $2^{\eta\varsigma}$ εικόνας

Η τρίτη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 712 nps/μm² και μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων ίση με 9,5 nm.



Schua 2.3 : Eikóva SEM me to apotélesma th
ς $3^{\eta\varsigma}$ enapódesh
ς

2.2.4 4^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών

Η τέταρτη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 1807 $nps/\mu m^2$ και μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων ίση με 12,25 nm.



Schua 2.4 : Eikóva SEM me to apotélesma th
ς $4^{\eta\varsigma}$ enapódesh
ς

2.2.5 5^{η} εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών

Η πέμπτη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 757 nps/ μ m² και μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων ίση με 9,89 nm.



Schua 2.5 : Eikóva SEM me to apotélesma th
ς $5^{\eta\varsigma}$ enapódesh
ς
2.2.6 6^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών

Η έκτη εναπόθεση όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έδωσε επιφανειακή πυκνότητα της τάξης των 395 nps/μm² και μέση ακτίνα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων ίση με 14,92 nm.



Σχήμα 2.6 : Εικόνα SEM με το αποτέλεσμα της $6^{\eta\varsigma}$ εναπόθεσης

Αύξοντας	Χρόνος	Επιφανειακή	Μέση ακτίνα	
Αριθμός	εναπόθεσης	πυκνότητα	νανοσωματιδίων	
Εναπόθεσης	(λεπτά)	(nps/µm2)	(nm)	
1 ^η	8	710	9,18	
2 ^η	12	711	9,6	
3 ^η	12	732	9,54	
4 ^ŋ	12	1807	12,25	
5 ^η	16	757	9,89	
6 ^η	16	395	14,92	

Πίνακας 1 : Αποτελέσματα εναποθέσεων νανοσωματιδίων Ag

Παρατηρώντας κανείς τον Πίνακα 1 βλέπει μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ του γρόνου εναπόθεσης και των αποτελεσμάτων που κάθε μια εξ αυτών προκάλεσε. Για παράδειγμα ενώ η 1η εναπόθεση διήρκεσε 8 λεπτά έδωσε ίδια σχεδόν αποτελέσματα με τις δυο επόμενες οι οποίες διήρκεσαν 4 λεπτά περισσότερο (στο σύνολο 12 λεπτά). Η 4^η εναπόθεση η οποία είχε διάρκεια και αυτή 12 λεπτών έδωσε εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα σε σχέση με τις δυο που προηγήθηκαν για τον ίδιο χρόνο εναπόθεσης. Ενώ λοιπόν στην 2^η και 3^η εναπόθεση βλέπουμε πως η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων που εναποτέθηκαν είναι της τάξης των ~720 nps/ μ m² και η μέση τιμή της ακτίνας είναι ~9.6 nm στην 4^η εναπόθεση η επιφανειακή πυκνότητα αυξάνεται εντυπωσιακά στα 1807 nps/ μ m² ενώ η μέση τιμή της ακτίνας των νανοσωματιδίων είναι ίση με 12.25 nm. Σημαντικές ομοιότητες παρατηρούνται επίσης μεταξύ των τριών πρώτων εναποθέσεων και της 5^{ης} ,παρόλο που η τελευταία είχε μεγαλύτερη διάρκεια σε σχέση με την μεν πρώτη κατά 8 λεπτά ,ενώ σε σχέση με την 2^η και την 3^η κατά 4 λεπτά. Τέλος η 6^η και τελευταία εναπόθεση η οποία είχε την μεγαλύτερη διάρκεια από όλες τις προηγούμενες (16 λεπτά) έδωσε επιφανειακή πυκνότητα 395 nps/μm² η οποία είναι μικρότερη από όλες τις προηγούμενες ,ενώ η μέση τιμή των ακτινών των νανοσωματιδίων ήταν ίση με 14.92 nm (η μεγαλύτερη που παρατηρήθηκε στη διαδικασία των πειραματικών διαδικασιών). Τα αποτελέσματα αυτά αναδεικνύουν λοιπόν ένα πολύ συγκεκριμένο πρόβλημα σε σχέση με τις εναποθέσεις που

επιτυγχάνονται με τη βοήθεια του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

2.2.8 Παρατήρηση

Εδώ λοιπόν θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν με τη βοήθεια του προγράμματος image j (λόγος για τα οποία έγινε στην προηγούμενη παράγραφο) μπορεί κανείς να δει πως η καλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων κατά την διαδικασία της εναπόθεσης δεν θα πρέπει να θεωρείται δεδομένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δυο λογούς: Το σύστημα nanogen γρησιμοποιεί μια πηγή DC Magnetron sputtering η οποία είναι τοποθετημένη σε ένα σωλήνα χαμηλού κενού που ονομάζεται ζώνη συμπύκνωσης. Κατά τη διάρκεια της ιοντοβολής εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού περίπου 300 V ανάμεσα στο στόχο που στην προκειμένη περίπτωση είναι Άργυρος, και στο περίβλημα της ζώνης συμπύκνωσης. Ένας παράγοντας αστάθειας όσον αφορά αυτή τη διαφορά δυναμικού μπορεί να προκληθεί από υλικά τα οποία έχουν εναποτεθεί στο μεταλλικό περίβλημα από παλαιότερες διαδικασίες. Ακόμα και στην περίπτωση που τα υλικά αυτά είναι μέταλλα, με την πάροδο του χρόνου είναι πολύ πιθανό να έχουν οξειδωθεί οπότε λειτουργούν σαν ένα διηλεκτρικό στρώμα με μη ελεγχόμενες ιδιότητες. Μπορεί κανείς να πει ότι αυτό το λεπτό διηλεκτρικό στρώμα αποτελεί έναν παράγοντα που ερμηνεύει τις παρατηρούμενες διαφορές στην πυκνότητα των νανοσωματιδίων, ακόμα και όταν οι συνθήκες εναπόθεσης είναι οι ίδιες.

Ο δεύτερος λόγος ο όποιος οδηγεί στο συγκεκριμένο αποτέλεσμα έχει να κάνει με το πάχος του στόχου. Στη διάρκεια ενός πρώτου κύκλου κατασκευής δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε στόχος αργύρου πάχους 1.5 mm. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η πυκνότητα των νανοσωματιδίων που εναποτίθενται στις εξής δυο περιπτώσεις: όταν ο στόχος τοποθετείται κατευθείαν επάνω στην κεφαλή του συστήματος ιοντοβολής και όταν ανάμεσα στο στόχο και την κεφαλή ιοντοβολής τοποθετείται ένα παρέμβασμα (spacer) χαλκού. Στη δεύτερη περίπτωση ήταν εμφανές με γυμνό μάτι ότι η πυκνότητα των νανοσωματιδίων ήταν πολλαπλάσια. Το αποτέλεσμα αυτό έδειξε με ποιοτικό τρόπο την εξάρτηση του ρυθμού εναπόθεσης των νανοσωματιδίων από το πάχος του στόχου. Η παρατήρηση αυτή επιτρέπει την ερμηνεία σύμφωνα με την οποία η χρήση του στόχου πέρα από κάποιο σημείο είναι δυνατό να οδηγεί σε έντονες μεταβολές της πυκνότητας των νανοσωματιδίων. Ο παράγοντας της επιφανειακής οξείδωσης του στόχου αποφεύχθηκε παρεμβάλλοντας ένα στάδιο καθαρισμού του στόχου με ιοντοβολή (κλειστό Shutter) πριν από κάθε εναπόθεση. Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν ότι οι συνθήκες ιοντοβολής (δηλαδή ρεύμα τροφοδοτικού, ροή αερίου πλάσματος) δεν καθορίζουν με μονοσήμαντο τρόπο την πυκνότητα των

39

νανοσωματιδίων. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να μελετά κανείς τις ιδιότητες των δειγμάτων με βάση την πυκνότητα των νανοσωματιδίων όπως αυτή καταγράφεται σε μια εικόνα μικροσκοπίας.

3.1 Αποδόμηση των νανοσωματιδίων στα πρώτα στάδια επεξεργασίας πλάσματος

Οπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κομμάτι της εργασίας σκοπός μας ήταν να φτιάξουμε μεγαλύτερα νανοσωματίδια από ότι είχαν φτιαχτεί σε παλαιότερες εργασίες συναδέλφων της τάξης των 3-4 nm περίπου σε ακτίνα για να εξετάσουμε αν λειτούργει και σε ποιο βαθμό το φαινόμενο Ostwald ripening σε νανοσωματίδια μεγαλυτέρων διαστάσεων της τάξης των 10-15 nm περίπου σε ακτίνα. Όταν λοιπόν υποβάλαμε τα νανοσωματίδια σε επεξεργασία πλάσματος άρχισαν να αποδομούνται και να δίνουν νανοσωματίδια πολύ μικρής ακτίνας. Για να καταδειχθεί αυτό το γεγονός παρουσιάζονται στη συνέχεια σε αντιπαράθεση οι εικόνες SEM και η κατανομή των διαστάσεων ιστόγραμμα για τα δείγματα χωρίς επεξεργασία και μετά από ένα λεπτό επεξεργασία πλάσματος.. Στις επόμενες φωτογραφίες δίνεται μια εικόνα των νανοσωματιδίων πριν και μετά από ένα λεπτό επεξεργασία πλάσματος (και για τα έξι σετ δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν) από τις οποίες μπορεί να δει κάνεις αυτήν την παράγωγη των νέων μικρότερων νανοσωματιδίων που με την πάροδο του χρόνου τείνουν να ενώνονται και να δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία έχουν την τάση να αυξάνουν το μέγεθος τους.

3.2 Επεξεργασία πλάσματος 100%:0₂

3.2.1 πυκνότητα νανοσωματιδίων 710 nps/μm2 και μέση τιμή ακτινών 9.2 nm

Τα συγκεκριμένο σετ δειγμάτων έπειτα από την αρχική εναπόθεση που διήρκεσε 8 λεπτά υπέστη επεξεργασία πλάσματος μόνο με οξυγόνο. Παρακάτω παρατίθενται αρχικά η φωτογραφία που λάβαμε (μέσω SEM) από το δείγμα που δεν υπέστη κάποια άλλη επεξεργασία και έπειτα η φωτογραφία από το δείγμα το οποίο υπέστη επεξεργασία πλάσματος για ένα λεπτό. Κάτω από κάθε μια εξ αυτών βρίσκεται η κατανομή των νανοσωματιδίων για κάθε μια από αυτές.



3.2.2 πυκνότητα νανοσωματιδίων 711 nps/μm² και μέση τιμή ακτινών 9.6 nm

Τα δείγματα του δεύτερου σετ μετά την αρχική εναπόθεση η οποία διήρκεσε 12 λεπτά υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με οξυγόνο. Έτσι αντίστοιχα και για αυτά τα δείγματα παρακάτω μπορεί κανείς να δει την διαφοροποίηση των κατανομών και των μεγεθών που προκαλεί μετά από ένα λεπτό η επεξεργασία πλάσματος.



3.2.3 πυκνότητα νανοσωματιδίων 757 nps/μm² και μέση τιμή ακτινών 9.89 nm

Στα δείγματα του συγκεκριμένου σετ κάναμε εναπόθεση νανοσωματιδίων για 16 λεπτά και έπειτα τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο (O₂) . Μετά από τις συγκεκριμένες διαδικασίες λάβαμε τις παρακάτω εικόνες για το δείγμα χωρίς επεξεργασία πλάσματος ,αλλά και για εκείνο που είχε υποστεί επεξεργασία πλάσματος για ένα λεπτό.



3.2.4 πυκνότητα νανοσωματιδίων 395 nps/μm² και μέση τιμή ακτινών 14,92 nm

Τα δείγματα του έκτου και τελευταίου σετ που κατασκευάστηκαν για την παρούσα εργασία μετά την αρχική εναπόθεση που διήρκεσε 16 λεπτά υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο (O₂). Τα αποτελέσματα της διαδικασίας που προαναφέρθηκε παραπάνω φαίνονται στα επόμενα σχήματα και στα ιστογράμματα που τα ακολουθούν.



Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τα στατιστικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται κάτω από την κάθε εικόνα έχουν εξαχθεί όχι μόνο από τις φωτογραφίες οι οποίες παρουσιάζονται αλλά από ένα πλήθος φωτογραφιών ούτως ώστε ο όγκος της πληροφορίας που εισάγεται στην στατιστική ανάλυση να είναι αντιπροσωπευτικότερος του κάθε δείγματος. Έτσι οποιαδήποτε διάφορα μεταξύ οπτικής παρατήρησης και στατιστικής ανάλυσης οφείλεται στο γεγονός ότι κάποια φωτογραφία δεν είναι η αντιπροσωπευτικότερη του δείγματος αλλά έχει προτιμηθεί από άλλες λόγω καλύτερης ανάλυσης η άλλων λόγων.

Από τις εικόνες που παρατέθηκαν πιο πάνω είναι σαφές ότι μετά την επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο (O₂) ,παράγεται ένα μεγάλο πλήθος νανοσωματιδίων με ακτίνες μικρότερες των 5 nm. Αυτή η μεγάλη παραγωγή νέων νανοσωματιδίων έκανε την διαχείριση των αποτελεσμάτων αρκετά δύσκολη. Ακριβώς λόγω αυτού του μεγάλου πληθυσμού (των νανοσωματιδίων <5 nm) η παρακολούθηση των άλλων πληθυσμών των οποίων το ποσοστό επί του συνόλου ήταν πολύ μικρό αποφασίστηκε να διαχωριστούν τα νανοσωματίδια σε δυο μεγάλες υποκατηγορίες : α) σε εκείνη την περιοχή των νανοσωματιδίων των οποίων οι ακτίνες ήταν μικρότερες των 15 nm.

Τέλος το γεγονός ότι τα περισσότερα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο (O_2) οφείλεται στο γεγονός ότι έγινε συστηματική προσπάθεια να ελεγχθεί αν είναι δυνατή η δημιουργία δομών νανομημάτων διαμέτρου 30-60 nm και μήκους 200-500nm οι οποίες αναφέρθηκαν σε προηγούμενες δημοσιεύσεις [11]. Το αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας δεν είχε επιτυχία αφού μόνο σε ορισμένες περιοχές των δειγμάτων παρατηρήθηκαν δομές αυτής της μορφής και διαστάσεων. Αυτή η απόκλιση των αποτελεσμάτων θεωρούμε ότι οφείλεται στην μεγαλύτερη πυκνότητα και μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων που εναποτέθηκαν στα πειράματα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

3.3 Επεξεργασία πλάσματος O₂:Ar 25%:75%

3.3.1 πυκνότητα νανοσωματιδίων 732 nps/μm² και μέση τιμή ακτινών 9.54 nm

Τα δείγματα του τρίτου σετ μετά την αρχική εναπόθεση που διήρκεσε 12 λεπτά υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος με μείγμα αεριών το οποίο περιείχε κατά 25% Οξυγόνο (O₂) και κατά 75% Αργο (Ar). Τα αποτελέσματα της διαδικασίας που προαναφέρθηκε παραπάνω φαίνονται στα επόμενα σχήματα και στα ιστογράμματα που τα ακολουθούν.



Στα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία πλάσματος με μείγμα αερίων O₂:Ar σε αναλογία 25%:75% παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων με ακτίνα μικρότερη από 5 nm συνοδευομένη από μείωση των μεγαλύτερων νανοσωματιδίων που ήταν όμως σαφώς πιο ήπια σε σύγκριση με το πλάσμα Οξυγόνου. Πράγματι ο ρόλος του Οξυγόνου στην κινητική των διαστάσεων των νανοσωματιδίων έχει τονιστεί και σε άλλες

έρευνες [11]. Κατά συνέπεια η αποδόμηση των μεγαλύτερων νανοσωματιδίων δεν οφείλεται στις συγκρούσεις με τα άτομα του αερίου του πλάσματος αλλά σημαντικό ρόλο παίζει και το είδος του ατόμου. Αυτό φαίνεται καθαρά αν κανείς συγκρίνει τα ιστογράμματα που περιγράφουν την κατανομή των διαστάσεων για την περίπτωση πλάσματος Οξυγόνου με αυτά για την περίπτωση του μείγματος Οξυγόνου –Αργου. Στην δεύτερη περίπτωση τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν ένα μεγαλύτερο ποσοστό στον συνολικό πληθυσμό.

3.4 Επεξεργασία πλάσματος Ar:100%

3.4.1 Πυκνότητα νανοσωματιδίων 1807 nps/μm² και μέση τιμή ακτινών 12.25 nm

Τα δείγματα του τελευταίου σετ μετά την αρχική εναπόθεση που διήρκεσε 12 λεπτά υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με Αργο (Ar). Εδώ βλέπουμε μια διαφοροποίηση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα αφού δεν παρατηρείται το «σπάσιμο» των μεγάλων νανοσωματιδίων στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας επεξεργασίας πλάσματος. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας που προαναφέρθηκε παραπάνω φαίνονται στα επόμενα σχήματα και στα ιστογράμματα που τα ακολουθούν.



Οι εικόνες SEM αυτής της σειράς δειγμάτων δεν απεικονίζουν την πραγματική κατανομή των διαστάσεων (η κλίμακα ήταν μεγαλύτερη από 200nm και το επίπεδο αντίθεσης της εικόνας (contrast) δεν αναδεικνύει τις λεπτομέρειες) και για αυτό αντιμετωπίστηκαν με κάποια επιφύλαξη. Η σημασία της χημικής δραστηριότητας του αερίου του πλάσματος φάνηκε με χαρακτηριστικό τρόπο στις μετρήσεις Raman. Συγκεκριμένα δεν παρατηρήθηκε φάσμα Raman από τα δείγματα τα οποία υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος με καθαρό οξυγόνο η με μείγμα Οξυγόνου – Αργού. Αντίθετα για τα δείγματα που υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος Αργού τα φάσματα Raman με υποστρώματα για πυρίτιο και χαλαζία παρουσιάζονται στα σχήματα 3.25 και 3.26 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.25 : Raman Intensity vs Wavelength στο πυρίτιο



Σχήμα 3.26 : Raman Intensity vs Wavelength στο χαλαζία

Αυτό συμβαίνει για ένα πολύ συγκεκριμένο λόγο. Η επεξεργασία πλάσματος με καθαρό Οξυγόνο η μείγμα Αργού -Οξυγόνου επηρεάζει την χημική σύσταση των νανοσωματιδίων (επιφανειακά η σε όλο τον όγκο τους). Με αυτόν τον τρόπο πιθανότατα παράγεται ένα λεπτό στρώμα Οξειδίου του Αργύρου γύρω από το κάθε νανοσωματίδιο Αργύρου με αποτέλεσμα, να είναι αδύνατη η ενίσχυση Raman.

Στην αντίθετη περίπτωση όμως όπου το Οξυγόνο απουσιάζει από την επεξεργασία πλάσματος (στην δεδομένη περίπτωση μόνο Αργό) παρατηρείται η ενίσχυση Raman.

Μελετήθηκαν φασματοσκοπικά συστήματα νανοσωματιδίων αργύρου σε επιφάνειες πυριτίου και χαλαζία. Η μελέτη διεξήχθη με τη βοήθεια μιας διάταξης φασματόμετρου micro-Raman. Τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman βυθίστηκαν, για 10 λεπτά, σε διάλυμα ροδαμίνης και μεθανόλης συγκέντρωσης 10⁻⁴ M. Το δείγμα μετά την εμβάπτιση στο διάλυμα αφήνεται στην ατμόσφαιρα για να εξατμιστεί η μεθανόλη. Οι μετρήσεις Raman έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μήκος κύματος της διέγερσης laser Ar στα 514,5 nm. Οι μετρήσεις έγιναν μετά από ένα διάστημα 10 λεπτών έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί το σήμα Raman. Για τις micro-Raman μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ένα τριπλός μονοχρωμάτορας, JY T64000 με οπτικό μικροσκόπιο μεγέθυνσης έως και 100x. Η ανίχνευση του σήματος έγινε με έναν ανιχνευτή CCD. Για αυτή τη σειρά των μετρήσεων, η ισχύς της δέσμης διέγερσης ήταν 0,05 mW, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η θέρμανση των δειγμάτων.

Στα σχήματα που ακολουθούν (3.27,3.28) φαίνονται οι κορυφές των φασμάτων Raman των δειγμάτων στα οποία εκτελέστηκε επεξεργασία πλάσματος μόνο με Αργό (Ar) σε σχέση με τον χρόνο της επεξεργασία πλάσματος που υπέστησαν.



Σχήμα 3. 27 : Διάγραμμα μεγίστων έντασης Raman της κορυφής 612cm⁻¹ συναρτήσει χρόνου πλάσματος στα υποστρώματα πυριτίου



Σχήμα 3. 28 : Διάγραμμα μεγίστων έντασης Raman της κορυφής 612cm⁻¹ συναρτήσει χρόνου πλάσματος στα υποστρώματα χαλαζία

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα τα δείγματα για τα οποία χρησιμοποιήθηκε Πυρίτιο ως υπόστρωμα δίνουν μικρότερο σήμα Raman με μικρές αυξομειώσεις σε σχέση με το χρόνο της επεξεργασίας πλάσματος ,ενώ τα δείγματα για τα οποία χρησιμοποιήθηκε χαλαζίας για υπόστρωμα έδωσαν μεγάλο σήμα Raman αρχικά της τάξης των 10.000 αλλά μετά την μεγάλη πτώση μετά τα τρία πρώτα λεπτά της επεξεργασία πλάσματος παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις του σήματος γύρω από την τιμή των 2000.

4.1 Επίδραση του χρόνου πλάσματος στο μέγεθος των νανοσωματιδίων

Όπως συζητήθηκε στην εισαγωγή, αρχική στόχευση της παρούσας εργασίας ήταν να μελετήσει πως μεταβάλλεται το μέγεθος νανοσωματιδίων που έχουν αρχική μέση ακτίνα 10-15 nm. Σε προηγούμενη εργασία είχε διερευνηθεί η επίδραση πλάσματος σε νανοσωματίδια με ακτίνα της τάξης των 3-4 nm και είχε βρεθεί ότι κατά κανόνα το μέσο μέγεθος αυξάνει λόγω του μηχανισμού OR. Το ερώτημα που τέθηκε ήταν κατά πόσο τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια ακολουθούν το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald όταν υποστούν επεξεργασία πλάσματος. Όπως εξηγήθηκε στην ενότητα «Αποδόμηση των νανοσωματιδίων στα πρώτα στάδια επεξεργασίας πλάσματος», στα πρώτα δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος, προκύπτει ένας μεγάλος αριθμός από νανοσωματίδια πολύ μικρότερα από αυτά που υπήρχαν στο δείγμα πριν την επεξεργασία πλάσματος. Για τον λόγο αυτό αποφασίστηκε να μελετηθούν χωριστά τα μικρά και τα μεγάλα νανοσωματίδια και να γίνει η στατιστική τους σε δυο ξεγωριστές υποκατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι εκείνη των νανοσωματιδίων με ακτίνα μικρότερη των 15nm ,ενώ η δεύτερη κατηγορία εκείνη με τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια (>15nm). Ο διαχωρισμός αυτός έγινε γιατί ο πληθυσμός των μικρών νανοσωματιδίων που σγηματίζονται κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος ήταν τόσο μεγάλος που έκανε σχεδόν αδύνατη την εξαγωγή συμπερασμάτων μετά την στατιστική μελέτη.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο έγινε η στατιστική επεξεργασία των μεγεθών των νανοσωματιδίων για ένα σύνολο δειγμάτων με πυκνότητα νανοσωματιδίων 710 nps/μm² και μέση ακτίνα ~9 nm που υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος Οξυγόνου. κατασκευάστηκαν. Η διαδικασία της στατιστική επεξεργασία είχε ως εξής : αρχικά εξετάζονταν κατά μέσο όρο 3-4 φωτογραφίες από κάθε δείγμα .Οι συγκεκριμένες φωτογραφίες αφορούσαν σε διαφορετικά σημεία του κάθε δείγματος ούτως ώστε τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικότερα όλης της επιφάνειες. Έπειτα γινόταν μελέτη για τους δυο πληθυσμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω ξεχωριστά και τέλος κατασκευάζονταν τα ιστογράμματα των ποσοστών επί του πλήθους των νανοσωματιδίων της κάθε υποκατηγορίας. Με αυτό τον τρόπο εξάγονταν μια αναλυτική εικόνα για κάθε ένα από τα δείγματα όπως αυτή που φαίνεται παρακάτω. Με αυτόν τον τρόπο επεξεργασίας μπόρεσαν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της επεξεργασίας πλάσματος στα νανοσωματίδια. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι τα μικρά νανοσωματίδια τείνουν να αυξάνουν την μέση ακτίνα τους ενώ τα πολύ μεγάλα (>15nm) μειώνονται σε πλήθος συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος. Όσον αφορά την μέση ακτίνα του συνολικού πληθυσμού αυτή δεν μεταβάλλεται με μια συγκεκριμένη μονοτονία.









Η επεξεργασία που παρουσιάζεται για αυτή τη σειρά δειγμάτων η οποία αναφέρεται σε επεξεργασία πλάσματος οξυγόνου 100 %, επαναλήφθηκε για όλες τις σειρές δειγμάτων .Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί κανείς να κάνει τις εξής παρατηρήσεις :

Με κριτήριο την γραμμική μεταβολή της μέσης ακτίνας συναρτήσει του t^{1/3}
 η σχέση που περιγράφει το μηχανισμό OR αναζητήθηκαν υποπληθυσμοί νανοσωματιδίων

που πληρούν αυτή η σχέση. Συγκεκριμένα έγιναν δοκιμές για νανοσωματίδια με ακτίνες ως 5 nm ,10 nm, 15 nm και 20 nm. Αξιολογώντας τα αποτελέσματα αυτά βρέθηκε ότι ο μεγαλύτερος υποπληθυσμός που ακολουθεί

την χαρακτηριστική εξάρτηση της μέσης ακτίνας από το χρόνο επεξεργασίας είναι αυτός από 0-15 nm.

Συγκρίνοντας κανείς τα ιστογράμματα που αφορούν στα νανοσωματίδια ως
 15 nm παρατηρείται μια συστηματική αύξηση του επικοισμού των μεγαλυτέρων τάξεων καθώς ο χρόνος επεξεργασίας αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται με σαφήνεια στα σχήματα δεξιά από τις φωτογραφίες του SEM.

3. Όσον αφορά τα νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη των 15 nm η εξέλιξη του επικοισμού των διαφόρων τάξεων με τον χρόνο επεξεργασίας πλάσματος παρουσιάζεται στα σχήματα που φαίνονται στο δεξί κομμάτι. Συνοπτικά η μεταβολή της μέσης ακτίνας συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας παρουσιάζεται στο γράφημα 4.20. Από το γράφημα αυτό φαίνεται ότι η μεταβολή της μέσης ακτίνας των μεγαλύτερων νανοσωματιδίων δεν ακολουθεί μια συγκεκριμένη μονοτονία.

4. Η κριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για τα μικρά (<15nm) και τα μεγάλα (>15nm) νανοσωματίδια οδηγεί στην εξής εικόνα .Στη διάρκεια των πρώτων δευτερολέπτων της επεξεργασίας πλάσματος ένας μεγάλος αριθμός νανοσωματιδίων με μέση ακτίνα περίπου 4nm αποκολλάτε από τα μεγάλα συσσωματώματα νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια με την επεξεργασία πλάσματος τα νανοσωματίδια αυτά μεταβάλουν την ακτίνα τους σύμφωνα με τον μηχανισμό OR.

5. Η εξέλιξη της μέσης ακτίνας των μεγάλων νανοσωματιδίων φαίνεται ότι προσδιορίζεται από τις εξής διαδικασίες ,η μια είναι η αύξηση του συγκεκριμένου υποπλυθησμού από εκείνα τα νανοσωματίδια του πρώτου υποπλυθησμού που μεγάλωσαν αρκετά ώστε να ξεπεράσουν τα 15nm. Η δεύτερη είναι η συνεχής αποδόμηση των πολύ μεγάλων νανοσωματιδίων μεγαλύτερα από 20nm η οποία θα εξηγηθεί πιο αναλυτικά παρακάτω. Μια τρίτη διαδικασία που περιγράφει αύξηση της μέσης ακτίνας κάποιων νανοσωματιδίων λόγω OR.

Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας με βάση τους εξής άξονες:

- i. Το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald για τα μικρά νανοσωματίδια
- ii. την αποδόμηση των νανοσωματιδίων για μεγαλύτερη ακτίνα από 20 nm

Με τον συγκεκριμένο τρόπο λήφθηκε σημαντική πληροφορία για την επιφανειακή πυκνότητα αλλά και για την μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων σε σχέση με τον χρόνο

58

επεξεργασίας πλάσματος για κάθε ένα από τα δείγματα, η οποία αξιοποιήθηκε αργότερα για να εξαχθούν τα βασικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας και για τα οποία θα γίνει λόγος παρακάτω.

4.2 Το φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald στα νανοσωματίδια μικρής ακτίνας

Μετά από μελέτη των παραπάνω αποτελεσμάτων το συμπέρασμα στο οποίο εύλογα μπορούσε να οδηγηθεί κανείς ήταν το εξής: αφού παρατηρήθηκε πως μετά από ένα λεπτό επεξεργασία πλάσματος τα νανοσωματίδια είχαν την τάση να αποδομούνται σε δυο η τρία μικρότερα κομμάτια η να χάνουν ένα σημαντικό μέρος της αρχικής τους μάζας. Με αυτό τον τρόπο προέκυπτε ένας νέος πληθυσμός μικρότερων σε ακτίνα νανοσωματιδίων που δεν υπήρχαν πριν μέσω της αρχικής εναπόθεσης. Έτσι μετά τη δημιουργία αυτού του νέου πληθυσμού έπρεπε να μελετηθεί η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων προϊόντος του χρόνου της επεξεργασία πλάσματος που δέχονταν τα δείγματα. Μετά από την μελέτη του συγκεκριμένου πληθυσμού πρόεκυψε πως ο συγκεκριμένος πληθυσμός είχε την τάση να μεγαλώνει την μέση τιμή της ακτίνας του. Έτσι παίρνοντας τις μέσες τιμές των ακτινών των νανοσωματιδίων τα οποια είχαν διαστάσεις ως και 15 nm σε ακτίνα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι αυτός ο πληθυσμός ακολουθεί το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald. Η διαδικασία που επιλέχτηκε προέβλεπε την κατασκευή των διαγραμμάτων της μέσης τιμής (mean radius) των ακτινών των προαναφερθέντων νανοσωματιδίων σε σχέση με τον χρόνο της επεξεργασία πλάσματος υψωμένο εις την 1/3 (t^{1/3}).Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας που αναλύθηκε νωρίτερα. Αρχικά παρατίθεται ο πίνακας με την εξέλιξη της μέσης τιμής των νανοσωματιδίων που έχουν ακτίνες ως και 15 nm και έπειτα οι γραφικές παραστάσεις που δείχνουν πως όταν κανείς κατασκευάσει τις γραφικές παραστάσεις της μέσης τιμής των νανοσωματιδίων σε σχέση με τον χρόνο επεξεργασία πλάσματος υψωμένο εις την 1/3 (t^{1/3}) προκύπτουν ευθείες όπως προβλέπει η θεωρία των Lifshitz και Slyozov για την οποία έγινε συζήτηση σε προηγούμενο σημείο.

χρόνος	t ^{1/3}	1ο σετ	20 σετ	30 σετ	40 σετ	50 σετ	60 σετ
plasma		μέση	μέση τιμή				
treatment		τιμή ακτινών	ακτινών	ακτινών	ακτινών	ακτινών	ακτινών (nm)
(min)		(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
1	1	4,42	3,26	2,99	4,23	3,18	4,48
3	1,44	5,62	4,9	4,21	4,31	4,96	8,71
5	1,71	7,32	5,26	5,54	5,38	7,32	5,51
7	1,91	7,88	5,33	5,65	5,64	9,38	3,32
9	2,08	8,3	5,52	6,07	6,81	10,38	6,81

Πίνακας 2 : Στον συγκεκριμένο πίνακα φαίνεται η αύξηση των μεγεθών των νανοσωματιδίων για τον πληθυσμό με ακτίνες ως 15 nm.

4.2.1 Επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο

Πρώτα θα παρουσιαστεί η πορεία των δειγμάτων εκείνων που υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με Οξυγόνο (O₂). Αυτά είναι τα 4 πρώτα σετ που φαίνονται στον πίνακα 2.



4.2.2 Επεξεργασία πλάσματος με μείγμα Οξυγόνου-Αργού σε αναλογία 25%-75%



Σχήμα 4.24: Μέσο μέγεθος συναρτήσει του $t^{1/3}$ για την 5^η εναπόθεση

Μετά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν μέσα από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι πια προφανές πως τα πολύ μικρά νανοσωματίδια που δημιουργούνται κατά το πρώτο λεπτό της επεξεργασία πλάσματος τείνουν ολοένα να μεγαλώνουν ακολουθώντας το Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald.Φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald λοιπόν παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα τα οποία είχαν υποστεί επεξεργασία πλάσματος είτε μόνο με οξυγόνο είτε με 25% Οξυγόνο (O₂) και 75% Αργό (Are).

4.2.3 Επεξεργασία πλάσματος μόνο με Αργό



Σχήμα 4.25: Μέσο μέγεθος συναρτήσει του $t^{1/3}$ για την 6^{η} εναπόθεση

Αντίθετα δεν παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά για τα δείγματα τα οποία υπέστησαν επεξεργασία πλάσματος μόνο με Ar, αφού σε εκείνα τα δείγματα μετά την αρχική αύξηση της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων μέχρι τα 3 πρώτα λεπτά για χρόνο 5 και 7 λεπτών βλέπουμε πως η μέση ακτίνα έχει πτωτική πορεία και φτάνει σε σημείο να μειωθεί και να γίνει μικρότερη από εκείνη που είχαν τα νανοσωματίδια μετά από ένα λεπτό επεξεργασία πλάσματος.

Σε αυτό το σημείο να υπενθυμιστεί πως οι φωτογραφίες που πάρθηκαν από τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία πλάσματος Αργού δεν είναι αξιόπιστες και η όποια διαφοροποίηση των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων μπορεί να οφείλεται σε αυτό ακριβώς το γεγονός.

4.3 Μείωση του πληθυσμού των μεγάλων

Το δεύτερο σημαντικό αποτέλεσμα το οποίο εξήχθη από την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, αφορά στην μεταβολή του πληθυσμού των νανοσωματιδίων που ανήκουν στην περιοχή (μιλώντας πάντα με μετρό τις ακτίνες των νανοσωματιδίων) μεταξύ 15-40nm. Αυτός ο πληθυσμός παρατηρήθηκε ότι μειώνεται με σταθερό ρυθμό σε αντίθεση με τα μικρά που ολοένα και μεγαλώνουν. Για μικρούς χρόνους επεξεργασίας πλάσματος παρατηρείται πως τα νανοσωματίδια της περιοχής ακτινών μεταξύ 15-40 nm αποδομούνται η χάνουν ένα μικρό ποσοστό της αρχικής τους μάζας. Ενώ όσο περνά ο χρόνος τα συγκεκριμένα νανοσωματίδια προσπαθούν να συγκρατήσουν τη μάζα που είχαν με τα το πέρας των πρώτων δευτερολέπτων της επεξεργασίας πλάσματος. Ενώ πια σε αυτή την περιοχή ακτινών τείνουν να εισέρχονται και νεόδμητα νανοσωματίδια τα όποια έχουν προσέλθει πιθανότατα από συσσωματώματα μικρότερων νανοσωματιδίων. Τα αποτελέσματα αυτά εξήχθησαν από τα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω . Σε αυτά τα διαγράμματα η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής : Αρχικά διαχωρίστηκαν τα νανοσωματίδια με βάση τις ακτίνες τους σε τάξεις εύρους 5 nm και υπολογίστηκε το ποσοστό τους επί του συνόλου των νανοσωματιδίων σε συγκεκριμένη επιφάνεια. Έπειτα από κάθε ποσοστό αφαιρέθηκε το αντίστοιχο ποσοστό που είχε η συγκεκριμένη τάξη όταν δεν είχε υποβληθεί το αρχικό δείγμα σε επεξεργασία πλάσματος. Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε η ανάδειξη της ποσοστιαίας αλλαγής της κάθε τάξης σε σχέση με τον χρόνο της επεξεργασίας πλάσματος. Έτσι μέσω των συγκεκριμένων διαγραμμάτων φαίνεται πως τα μικρά νανοσωματίδια τείνουν να μεγαλώνουν μέχρι την περιοχή των νανοσωματιδίων για ακτίνες ως 15 nm. Έπειτα υπάρχει μια ζώνη σταθεροποίησης για νανοσωματίδια ακτινών από 15-20 nm στην όποια δεν υπάρχουν σοβαρές μεταβολές. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο μειώνεται ο πληθυσμός της συγκεκριμένης περιοχή αρχικά λόγω μείωσης του μεγέθους των μεγαλυτέρων, τόσο αυξάνεται από τα νεόδμητα συσσωματώματα νανοσωματιδίων. Τέλος για την περιοχή των ακτινών από 20-40 nm βλέπουμε μια σταθερή πτώση του πληθυσμού της.





Σχήμα 4.26 : Επί τοις εκατό διαφοροποίηση του ποσοστού των πληθυσμών των νανοσωματιδίων (με βάση τις ακτίνες τους) σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Στο συγκεκριμένο σετ δειγμάτων φαίνεται ξεκάθαρα αύξηση του πληθυσμού των νανοσωματιδίων που ανήκουν στις τάξεις των 5-10 και 10-15 nm. Η τάξη των νανοσωματιδίων που αφορά εκείνη με ακτίνες 15-20 nm φαίνεται να έχει μια σταθερή πορεία στο χρόνο ενώ για τις τάξεις με μεγαλύτερη ακτίνα παρατηρούμε μια σταθερή πτώση των πληθυσμών.



4.3.2 2^η εναπόθεση διάρκειας 12 λεπτών (100% :O₂)

Σχήμα 4.27 : Επί τοις εκατό διαφοροποίηση του ποσοστού των πληθυσμών των νανοσωματιδίων (με βάση τις ακτίνες τους) σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Μετά από μελέτη της στατιστικής πορείας του δευτέρου σετ δειγμάτων παρατηρούμε όμοιες συμπεριφορές με εκείνες του πρώτου σετ. Δηλαδή αύξηση του πληθυσμού των νανοσωματιδίων των τάξεων 5-10 και 10-15 nm έπειτα μια σταθερή πορεία σε σχέση με τον χρόνο της τάξης των νανοσωματιδίων που οι ακτίνες τους είναι 15-20 nm και από εκεί και πέρα για τις τάξεις από 20 nm και πάνω πτωτικές πορείες για τους πληθυσμούς των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 4.28 : Επί τοις εκατό διαφοροποίηση του ποσοστού των πληθυσμών των νανοσωματιδίων (με βάση τις ακτίνες τους) σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Στα δείγματα του τρίτου σετ αν και αλλάξαμε το μείγμα του αερίου με το οποίο εκτελέστηκε η επεξεργασίας πλάσματος αφού σε αυτό χρησιμοποιήσαμε κατά 25% Οξυγόνο (O₂) και κατά 75% Αργό (Ar) τα αποτελέσματα που εξήχθησαν ήταν και πάλι όμοια με πριν δηλαδή αύξηση πληθυσμού για τις δυο πρώτες τάξεις σταθερότητα στην τρίτη και μείωση του πληθυσμού των νανοσωματιδίων για τις επόμενες. Μια διαφορά που παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο σετ δειγμάτων σε σχέση με τα προηγούμενα είναι πως ο πληθυσμός της τάξης 5-10 nm για αρχίζει να μεγαλώνει μετά από τα 3 λεπτά επεξεργασίας πλάσματος και όχι νωρίτερα όπως στα προηγούμενα παραδείγματα.



4.3.4 4^η εναπόθεση διάρκειας 12 λ επτών (100% : Ar)

plasma time (min)



Περνώντας στα αποτελέσματα του τέταρτου σετ δειγμάτων του οποίου η βασική διαφορά ήταν ότι η επεξεργασίας πλάσματος των δειγμάτων έγινε χρησιμοποιώντας μόνο Αργο (Ar) παρατηρούμε μια βασική διαφοροποίηση σε σχέση με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Αυτή η βασική διαφοροποίηση φαίνεται όταν κανείς προσέξει την συμπεριφορά των πληθυσμών μετά από τρία λεπτά επεξεργασίας πλάσματος.Η αύξηση του πληθυσμού των μικρών νανοσωματιδίων και η μείωση του πληθυσμού των μεγάλων είναι εμφανέστερη μετά το πέρας των τριών πρώτων λεπτών του treatment.



4.3.5 5^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών

Σχήμα 4.30 : Επί τοις εκατό διαφοροποίηση του ποσοστού των πληθυσμών των νανοσωματιδίων (με βάση τις ακτίνες τους) σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Όπως και πριν τα δείγματα που αφορούν το συγκεκριμένο σετ έδωσαν κάποιες διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα αποτελέσματα που είχαμε πάρει στις προηγούμενες μας προσπάθειες. Εδώ παρατηρούμε ότι ο πληθυσμός της τάξης των νανοσωματιδίων που αφορά

τις ακτίνες 5-10 nm παραμένει αμετάβλητος αν εξαιρέσουμε το δείγμα των 7 λεπτών οπού φαίνεται μια πτώση του πληθυσμού. Η αύξηση των πληθυσμών που παρατηρήθηκε προηγούμενα για τις τάξεις των 5-10 και 10-15 nm συμβαίνει τώρα στις τάξεις με νανοσωματίδια ακτινών 10-15 και 15-20 nm. Οι επόμενες τάξεις νανοσωματιδίων φαίνεται να έχουν πτωτική τάση όσων αφορά τους πληθυσμούς τους αλλά όχι τόσο σημαντική όσο των δειγμάτων που προηγήθηκαν.

4.3.6 6^η εναπόθεση διάρκειας 16 λεπτών



Σχήμα 4.31: Επί τοις εκατό διαφοροποίηση του ποσοστού των πληθυσμών των νανοσωματιδίων (με βάση τις ακτίνες τους) σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Στα δείγματα του τελευταίου σετ παρατηρούμε μια συμπεριφορά που μοιάζει με εκείνη των δειγμάτων του πέμπτου σετ. Μονό που αυτή τη φορά στη πρώτη τάξη ακτινών βλέπουμε πτώση του πληθυσμού των νανοσωματιδίων και από εκεί και πέρα αύξηση του πληθυσμού για τις τάξεις που αφορούν τους πληθυσμούς με ακτίνες 10-15 και 15-20 nm. Παράλληλα υπάρχει η πτώση των πληθυσμών με μεγαλύτερες ακτίνες η οποία όμως και αυτή τη φορά δεν είναι τόσο σημαντική για τις τάξεις των πληθυσμών με ακτίνες 30-35 και 35-40 nm.

5.1 Αποτελέσματα απορρόφησης – Συσχετισμός με την εξέλιξη των διαστάσεων των νανοσωματιδίων

Μετά την μελέτη των διαστάσεων των νανοσωματιδίων με τη βοήθεια του SEM ακολουθούσε φασματοσκοπία απορρόφησης για κάθε ένα από τα δείγματα. Είναι γνωστό ότι κανείς μπορεί να συσχετίσει τα αποτελέσματα των μετρήσεων απορρόφησης από ένα φιλμ νανοσωματιδίων αργύρου με πληροφορίες που προκύπτουν από την στατιστική επεξεργασία των διαστάσεων των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα όπως και στην εργασία των Porel et al [39] μπορεί κανείς να συσχετίσει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης με τις περιγραφόμενες πληροφορίες από την στατιστική ανάλυση των δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη είναι τα εξής: α) η σχέση του FWHM της απορρόφησης και της διασποράς των μεγεθών των νανοσωματιδίων (dispertion) , β) η σχέση της επιφανειακής πυκνότητας (density) και της μέγιστης έντασης της απορρόφησης (peak intensity) και τέλος γ) τη σχέση του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων (average size) και του μήκος κύματος για το οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης (peak wavelength).

Οι μετρήσεις της απορρόφησης μας έδωσαν μια πληθώρα από πληροφορίες για τις οποίες πρόκειται να γίνει εκτενεστέρα λόγος παρακάτω. Στις επόμενες σελίδες γίνεται μια εκτενή παρουσίαση των αποτελεσμάτων της απορρόφησης. Αρχικά για κάθε ένα από τα δείγματα παρουσιάζεται η εικόνα που λήφθηκε μέσω SEM και δίπλα από κάθε μια από αυτές το φάσμα απορρόφησης για κάθε ένα από τα δείγματα.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα γραφήματα :

- του FWHM και της διασποράς των μεγεθών των νανοσωματιδίων (dispertion) συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος
- της επιφανειακής πυκνότητας (density) και της μέγιστης έντασης της απορρόφησης (peak intensity) συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος
- iii. του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων (average size) και του μήκος κύματος για το οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης (peak wavelength) συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως στο συγκεκριμένο κομμάτι της εργασίας επιλέχτηκε να μην συμμετέχουν στη μελέτη των διαστάσεων των νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια εκείνα με ακτίνα λίγο μικρότερη από 5 nm. Αυτό συνέβη αφ' ενός γιατί τα πολύ μικρά νανοσωματίδια με ακτίνες κάτω των 5 nm έχουν οξειδωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν στα παρατηρούμενα αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης που λήφθηκαν. Αφ' ετέρου όταν προχώρησε η στατιστική ανάλυση ο μεγάλος αριθμός των μικρών νανοσωματιδίων (ακτίνας λίγο μικρότερης από 5 nm) έκανε αδύνατη την εξαγωγή ασφαλών στατιστικών αποτελεσμάτων και την σύγκριση της με τα αποτελέσματα της απορρόφησης , αφού λόγω αυτού του μεγάλου πληθυσμού των μικρών νανοσωματιδίων οι κατανομές «έγερναν» προς τους πληθυσμούς των μικρών σε ακτίνα νανοσωματιδίων. Έτσι η πληροφορία για τις πιο μεγάλες τάξεις χανόταν. Με αυτή την επιλογή επετεύχθη η αύξηση της εξαγόμενης πληροφορίας για τις κατανομές των μεγαλυτέρων σε ακτίνα νανοσωματιδίων.

Όταν το φώς προσπίπτει σε ένα μακροσκοπικό αντικείμενο που αποτελείται από Άργυρο το ηλεκτρικό πεδίο εισέρχεται μέσα σε αυτό σε βάθος ~20nm (skin deapth) .Αυτό σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια με ακτίνα μέχρι 20 nm κυρίως απορροφούν το φως. Αντίθετα τα νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη από 50 nm κυρίως σκεδάζουν το φως. Για ενδιάμεσες τιμές τα δυο φαινόμενα συμβαίνουν σε συγκρίσιμο βαθμό. Με βάση αυτό εξετάστηκε η ένταση της απορρόφησης σε σύγκριση με τη στατιστική των νανοσωματιδίων με ακτίνα μέχρι 20 nm. Στη μελέτη αυτή που δεν παρουσιάζεται εδώ δεν φάνηκε κάποια εμφανής διαφοροποίηση σε σύγκριση με το σημαντικό πληθυσμό. Για τους παραπάνω λογούς επιλέχτηκε να συγκριθούν τα φάσματα απορρόφησης με τα στοιχεία που προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία των νανοσωματιδίων με ακτίνες από 5-40 nm.
Επεξεργασία πλάσματος 100%: Ο2-πυκνότητα νανοσωματιδίων 710 nps/μm²-αρχική μέση τιμή ακτινών 9.18 nm 0,22 -0,20 0,20 -0,18 - – without treatment 0,15 0,16 absorption (nm) - 010 -Ê 0,14 5 min 0,12 0,10 -0,08 0,05 0,06 0,04 0,00 -0,02 -200 300 400 500 600 700 0,00 wavelength (nm) 200 300 400 500 600 700 800 wavelength (nm) 3.5kV X95,000 WD 4.1mm 100nm Sb:80 SEM SEI 3.5kV X95,000 WD 4.1mm 100nm IMEL Sb:80 SEM SEI IMEL 0,22 -0,20 -0,20 -0,18 -• 1 min 0,16 -7 min . 0,15 Ê 0,14 (Line) - 0,12 -0,10 unio 10 0,08 -0,06 0,05 0,04 0,02 -0,00 0,00 200 300 400 500 600 700 ลก่ก 300 700 400 500 600 800 wavelength (nm) wavelength (nm) X95,000 WD 4.2mm Sb:80 SEM SEI 3.5kV Sb:80 SEM SEI 3.5kV X200,000 WD 4.2mm 100nm IMEL 100nm IMEL 0,22 -0,20 -0,20 -0,18 -9 min 0,15 0,16 · (uu • 3 min 0,10 absc - 80,0 apsor 0,05 0,06 -0,04 -0,00 -200 300 400 500 600 700 800 0,02 wavelength (nm) 0,00 -200 300 500 600 700 400 800 wavelength (nm) Sb:80 SEM SEI 3.5kV X95,000 WD 4.3mm X95,000 WD 4.2mm IMEL 100m IMEL Sb:80 SEM SEI 3.5kV 100nm

Πίνακας 1 : Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα



Πίνακας 2 : Γραφήματα συσχετισμού μεγεθών απορρόφησης και αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Επεξεργασία πλάσματος 100%:O2-πυκνότητα νανοσωματιδίων 711 nps/μm²-αρχική μέση τιμή ακτινών 9.6 nm



Πίνακας 3: Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα



Πίνακας 4 : Γραφήματα συσχετισμού μεγεθών απορρόφησης και αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος



Πίνακας 5 : Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα



Πίνακας 6 : Γραφήματα συσχετισμού μεγεθών απορρόφησης και αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος



Πίνακας 7 : Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα



Πίνακας 8 : Γραφήματα συσχετισμού μεγεθών απορρόφησης και αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος

Επεξεργασία πλάσματος O₂:Ar 25%:75%-πυκνότητα νανοσωματιδίων 732 nps/μm²-αρχική μέση τιμή ακτινών 9.54 nm



Πίνακας 9 : Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα



ίνακας 10 : Γραφήματα συσχετισμού μεγεθών απορρόφησης και αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας πλάσματος



Πίνακας 11 : Στα αριστερά εικόνες από SEM των νανοσωματιδίων μετά από συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας πλάσματος. Δεξιά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης για κάθε δείγμα





5.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων απορρόφησης-διαστάσεων νανοσωματιδίων

Από τα γραφήματα που παρουσιαστήκαν στις προηγούμενες σελίδες μπορεί κανείς να εξάγει για κάθε μια από τις 3 υποπεριπτώσεις τα παρακάτω συμπεράσματα :

i. <u>Σύγκριση FWHM-διασποράς μεγεθών (dispertion) σε σχέση με τον χρόνο</u> επεξεργασίας πλάσματος

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν μέσω της στατιστικής ανάλυσης των διαστάσεων των νανοσωματιδίων αλλά και της απορρόφησης για κάθε ένα από τα δείγματα δείχνουν ότι υπάρχει σε μεγάλο βαθμό συμφωνία μεταξύ της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων (density) και του εύρους των φασμάτων απορρόφησης που εκφράζεται μέσω του εύρους μισής ισχύος (FWHM) των απορροφήσεων . Αυτή η συμφωνία αναπαράγεται για όλες τις σειρές δειγμάτων εκτός από εκείνη με αρχική πυκνότητα νανοσωματιδίων 757 nps/μm² (επεξεργασία πλάσματος 100% O₂) και εκείνης με αρχική πυκνότητα νανοσωματιδίων 1807 nps/μm² (επεξεργασία πλάσματος 100% Ar).

 Σύγκριση επιφανειακής πυκνότητας (density) - μέγιστης έντασης της απορρόφησης (peak intensity) για διάφορους χρόνους επεξεργασίας πλάσματος

Τα αποτελέσματα έδειξαν συμφωνία σε μεγάλο βαθμό μεταξύ της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων και της μέγιστης έντασης της απορρόφησης, αφού σε όλες τις σειρές των δειγμάτων παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη μείωση και των δυο μεγεθών στο πρώτο λεπτό της επεξεργασίας πλάσματος και στη συνέχεια μια μικρή αυξομείωση των μεγεθών τάξης του 10-15%.

iii. Σύγκριση μεταξύ της μέσης τιμής της ακτίνας των νανοσωματιδίων (average size) και του μήκους κύματος για το οποίο παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης (peak wavelength) σε σχέση πάντα με τον χρόνο επεξεργασίας πλάσματος.

Τέλος παρατηρώντας κανείς τα αποτελέσματα για την μέση τιμή της ακτίνας των νανοσωματιδίων και για το μήκος κύματος για το οποίο παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση δεν προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα δύο αυτά μεγέθη ακολουθούν την ίδια μεταβολή συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος. Όμοια συμπεριφορά παρ' όλα αυτά παρατηρείται για τις δυο τελευταίες σειρές δειγμάτων με αρχικές επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων 732 nps/μm² (επεξεργασία πλάσματος O₂:Ar 25%:75%) και 1807 nps/μm² (επεξεργασία πλάσματος Ar:100%) αντίστοιχα.

Αυτές οι μη αναμενόμενες διαφοροποιήσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων της στατιστικής ανάλυσης των διαστάσεων των νανοσωματιδίων και των χαρακτηριστικών της απορρόφησης πιθανότατα οφείλεται σε δυο λόγους. Ο πρώτος εξ αυτών είναι το γεγονός ότι μετά την επεξεργασία πλάσματος κάποια από τα νανοσωματίδια δεν είναι πλέον νανοσωματίδια Αργύρου αλλά ενδεχομένως αποκτούν ένα κέλυφος οξειδίου του Αργύρου είτε περιέχουν οξυγόνο σε όλο τον όγκο τους. Αυτά τα νανοσωματίδια δημιουργούν έναν υποπληθυσμό νανοσωματιδίων πέρα από τα «καθαρά» νανοσωματίδια Αργύρου τα οποία λειτουργούν διαφορετικά κατά τη διαδικασία της απορρόφησης του φωτός με αποτέλεσμα τις διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων που παρατηρούνται στα διαγράμματα. Ο δεύτερος λόγος που οδηγεί σε διαφοροποιήσεις των χαρακτηριστικών της απορρόφησης, με την πληροφορία από την στατιστική ανάλυση των διαστάσεων των νανοσωματιδίων είναι ότι δεν είναι ξεκάθαρο το ποια νανοσωματίδια συμμετέχουν περισσότερο στο τελικό αποτέλεσμα της εικόνας της απορρόφησης («ισχυροί απορροφητές») και ποιά λιγότερο στο φάσμα της απορρόφησης («ασθενείς απορροφητές») ,σε σχέση πάντα με την ακτίνα τους. Στην επόμενη ενότητα παρατίθενται αποτελέσματα από τις θεωρητικές προβλέψεις της θεωρίας του Mie οπότε και η εικόνα σχετικά με την απορρόφηση των νανοσωματιδίων γίνεται πιο ξεκάθαρη.

5.3 Προσομοίωση απορρόφησης σύμφωνα με τη θεωρία του Mie

Για να κατανοηθεί καλύτερα η εξάρτηση της απορρόφησης από τις διαστάσεις των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής για τη Θεωρία του Mie της ιστοσελίδας nanohub.org [40] ο οποίος βασίστηκε στους αλγορίθμους των Wu και Wang [41-43]. Στον συγκεκριμένο προσομοιωτή μπορεί κανείς να εισάγει διάφορες τιμές σε σχέση με την τιμή της μέσης ακτίνας των νανοσωματιδίων, την τιμή του δείκτη διάθλασης του μέσου, αλλά ακόμα και να εισάγει τιμές για τις ακτίνες αλλά και για τους δείκτες διάθλασης φλοιούκελύφους νανοσωματιδίων με τέτοια μορφή.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι βασική παραδοχή στον συγκεκριμένο αλγόριθμο είναι ότι ο πληθυσμός των νανοσωματιδίων που συμμετέχει στους υπολογισμούς αποτελείται από σφαιρικά όμοια νανοσωματίδια κάτι που δεν ισχύει για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Ο προσομοιωτής μας δίνει μετά από επεξεργασία των συγκεκριμένων πληροφοριών την αναμενόμενη μορφή του φάσματος απορρόφησης συμφώνα με τις προβλέψεις της Θεωρίας του Mie.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα των προσομοιώσεων που εκτελέστηκαν με τη βοήθεια του συγκεκριμένου προσομοιωτή. Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις με τις εξής παραδοχές :

δείκτης διάθλασης του μέσου διάδοσης της ακτινοβολίας $\rightarrow 1$ (για τον αέρα) ή 1.544 (για τον χαλαζία), δύο περιπτώσεις των οποίων η συνεισφορά στην απορρόφηση μελετάται παρακάτω, δείκτης διάθλασης του πυρήνα νανοσωματιδίου $\rightarrow 0.135$ (για τον Άργυρο), δείκτης διάθλασης του κελύφους του νανοσωματιδίου $\rightarrow 1.72$ (για το Οξείδιο του Αργύρου). Με τις προηγούμενες τιμές σταθερές για όλες τις προσομειώσεις, επιλέχτηκαν διάφορες τιμές για την μέση τιμή της ακτίνας των νανοσωματιδίων αλλά και για το πηλίκο που ως αριθμητή έχει την τιμή της ακτίνας του πυρήνα του νανοσωματιδίου συμπεριλαμβανόμενου του κελύφους του νανοσωματιδίου συμπεριλαμβανόμενου του κελύφους του κατοροφηση και το πηλίκο που ως αριθμητή έχει την τιμή της ακτίνας όλου του νανοσωματιδίου συμπεριλαμβανόμενου του κελύφους του (R) που σε όλες τις προσομοιώσεις ήταν ίσο με 3 nm. Με αυτόν τον τρόπο καταλήγουμε στις παρακάτω θεωρητικές προβλέψεις για τα φάσματα απορρόφησης σύμφωνα με την θεωρία του Mie.

87



Σχήμα 5.1: Απορρόφηση νανοσωματιδίων διαφόρων ακτινών θεωρώντας ως μέσο διάδοσης τον αέρα (n=1) συμφώνα με την θεωρία του Mie. Τα συγκεκριμένα φάσματα προέκυψαν με τη βοήθεια του προσομοιωτή της ιστοσελίδας nanohub.org





Μετά από μια σειρά προσομοιώσεων τα αποτελέσματα των οποίων παρατέθηκαν αναλυτικά στα παραπάνω γραφήματα, τέσσερα βασικά συμπεράσματα πρόεκυψαν για την απορρόφηση των νανοσωματιδίων. Αυτά έχουν ως εξής:

i. Θεωρώντας δομές πυρήνα-κελύφους (Άργυρος-Οξείδιο του Αργύρου 3nm) οι οποίες βρίσκονται μέσα στον αέρα (n=1), παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων η κορυφή της απορρόφησης η οποία αντιστοιχεί στον διπολικό συντονισμό αυξάνει αντιστοίχως και κινείται αρχικά προς τα αριστερά (blue shifting) για νανοσωματίδια ακτίνας ως 25 nm, ενώ για μεγαλύτερα νανοσωματίδια οι κορυφές της απορρόφησης μετακινούνται προς τα δεξιά (red shifting). Στην περίπτωση που οι δομές Αργύρου-Οξειδίου του Αργύρου βρίσκονται μέσα σε ένα διηλεκτρικό π.χ. χαλαζία (n=1.54) παρατηρείται μια συνεχής μετατόπιση της κορυφής των διπολικών συντονισμών προς τα δεξιά (red shifting).

i. Παρατηρώντας κανείς τις απορροφήσεις για τις διαφορές ακτίνες των νανοσωματιδίων είναι εμφανές πως όταν το μέσο διάδοσης είναι ο αέρας (n=1) και για

ακτίνες μεγαλύτερες των 35 nm εμφανίζεται μια δεύτερη κορυφή σε μικρότερα μήκη κύματος που ολοένα και ισχυροποιείται καθώς μεγαλώνουν οι ακτίνες των νανοσωματιδίων και οφείλεται στον τετραπολικό συντονισμό. Αντίστοιχα όταν το μέσο διάδοσης είναι ο χαλαζίας (n=1.54) η εμφάνιση αυτής της δεύτερης κορυφής που ισχυροποιείται με την αύξηση της ακτίνας των νανοσωματιδίων προκύπτει για νανοσωματίδια πολύ μικρότερα από ότι πριν, για νανοσωματίδια δηλαδή της τάξης των 20 nm.

ii. Από την μελέτη των φασμάτων απορρόφησης επίσης προκύπτει πως τα νανοσωματίδια με ακτίνα ως και λίγο μεγαλύτερα των 5 nm δεν είναι ισχυροί απορροφητές καθώς η θεωρητική τιμή για την μέγιστη απορρόφηση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων είναι κατά πολύ μικρότερη από εκείνη που δίνουν τα νανοσωματίδια της περιοχής ακτινών ~10-40 nm. Η περιοχή των νανοσωματιδίων με τις ακτίνες που αναφέρθηκαν νωρίτερα δίνουν τις μεγαλύτερες τιμές για τις κορυφές της απορρόφησης. Ενώ για νανοσωματίδια με μεγαλύτερες ακτίνες από 40 nm η ένταση της απορρόφησης μειώνονται πάλι επιστρέφοντας σε τιμές περίπου ίσες με εκείνες για τα πολύ μικρά νανοσωματίδια. Έτσι επιστρέφοντας πάλι στο πολύ σημαντικό ερώτημα για το ποια νανοσωματίδια είναι ισχυροί και ποια ασθενείς απορροφητές είναι τα νανοσωματίδια εκείνα με ακτίνες κάτω από 5 nm και εκείνα πάνω από 40 nm. Αντίθετα ισχυροί απορροφητές είναι τα νανοσωματίδια εκείνα με ακτίνες στην περιοχή 5-40 nm και συγκεκριμένα οι ισχυρότεροι στην μικρή περιοχή 15-20 nm.

iii. Είναι γνωστό πως η εξασθένηση (extinction) είναι το άθροισμα της απορρόφησης (absorption) και της σκέδασης (scattering) ενός νανοσωματιδίου. Η τελευταία παρατήρηση που προκύπτει από την παρατήρηση των προσομοιώσεων είναι πως η απορρόφηση παίζει πολύ μεγάλο ρολό στο άθροισμα της εξασθένισης για τα μικρά νανοσωματίδια με ακτίνα ως 20 nm ενώ για μεγαλύτερα νανοσωματίδια παρατηρείται αύξηση του ρολού της σκέδασης στο άθροισμα της εξασθένισης.

Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και στην εργασία των Noguez et al. [44] την οποία γίνεται ένας σαφής διαχωρισμός μεταξύ των μικρών νανοσωματιδίων με διαμέτρους ως 40 nm και στα μεγάλα νανοσωματίδια με διαμέτρους πάνω από 40 nm. Επίσης αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται οι διαφόρων τάξεων επιφανειακοί πλασμονικοί συντονισμοί ανάλογα με τις διαστάσεις του νανοσωματιδίων. Αναλυτικότερα :

Μικρά νανοσωματίδια

Όταν το μέγεθος ενός ομοιογενούς σωματιδίου είναι κατά πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φως, τα νανοσωματίδια αισθάνονται ένα πεδίο χωρικά σταθερό, αλλά με μια χρονοεξαρτημένη φάση, η οποία είναι γνωστή ως ημιστατικό όριο (quasistatic limit). Στην περίπτωση μιας μικρής σφαίρας, η μετατόπιση των φορτίων γίνεται με ομοιόμορφο τρόπο, παρέχοντας διπολική κατανομή φορτίου στην επιφάνεια. Αυτά τα φορτία προκαλούν μόνο ένα συγκεκριμένο συντονισμό (resonance), ο οποίος καθορίζεται κυρίως από το σχήμα του νανοσωματιδίου η οποία με τη σειρά της καθορίζει την επιφανειακή πυκνότητα των ηλεκτρονίων του. Επιπλέον, όπως το σωματίδιο γίνεται λιγότερο συμμετρικό, η επαγόμενη κατανομή φορτίου που προκαλείται στην επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει όχι μόνο σε διπολικό συντονισμό, αλλά και σε ακόμα μεγαλύτερη πολυπολική κατανομή φορτίου ακόμη και στο ημιστατικό (quasistatic) όριο. Για παράδειγμα, το ηλεκτρονικό νέφος που προκαλείται σε κυβικά νανοσωματίδια δεν διανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια, έτσι ώστε, επιπλέον πολυπολικές κατανομές φορτίου προκαλούνται.

Οι υψηλής τάξης πολυπολικοί επιφανειακοί πλασμονικοί συντονισμοί πάντα βρίσκονται σε μικρότερα μήκη κύματος «σεβόμενοι» τους διπολικούς, οι οποίοι, επιπλέον, είναι πάντα μετατοπισμένοι προς το κόκκινο (red shifted) λόγω της παρουσίας του ηλεκτρικού πεδίου που παράγεται από τις ψηλότερες πολυπολικές επιφανειακές κατανομές.

Μεγάλα νανοσωματίδια

Όταν το μέγεθος του σωματιδίου αυξάνεται, οι επιπτώσεις της ακτινοβολίας γίνονται όλο και πιο σημαντικές. Η κατανομή του ηλεκτρονικού σύννεφου δεν είναι πλέον ομοιογενής ακόμη και για σφαιρικά σωματίδια, και για μια ακόμη φορά, ισχυρά πολυπολικά φορτία επάγονται στην επιφάνεια . Το γεγονός αυτό μπορεί να φανεί από τη θεωρία Mie, όπου η εξασθένιση και η σκέδαση εκφράζονται σε εκτεταμένες σειρές των εμπλεκόμενων πεδίων, τα οποία περιγράφονται με όρους σφαιρικών αρμονικών, έτσι ώστε, οι διάφορες πολυπολικές διεγέρσεις και η συνεισφορά τους να μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα.

Για παράδειγμα, σε πρόσφατα πειράματα, παρατηρήθηκαν μέχρι εξαπολικές κατανομές φορτίων σε μεγάλα σφαιρικά νανοσωματίδια. Επιπλέον, τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια παράγουν ένα επιπλέον πεδίο πόλωσης που εξαρτάται από τον λόγο του μεγέθους του σωματιδίου και το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Λόγω αυτής της δευτερογενούς ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργεια μέσα από μια εξασθένιση (dumping effect) , η οποία διευρύνει την κορυφή.

Το πεδίο αυτό αντιδρά στην πόλωση και μετατοπίζει τη θέση των συχνοτήτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Έτσι, η ακτινοβολία εξασθένισης (dumping radiation) μειώνει την ένταση της και κάνει ευρύτερη και πιο ασύμμετρη την κορυφή που προκαλείται από τον επιφανειακό πλασμονικό συντονισμό, η οποία είναι μετατοπισμένη προς το κόκκινο.

Εν ολίγοις, η «οπτική» υπογραφή των μικρών σωματιδίων δίνεται από τον επιφανειακό

91

πλασμονικό συντονισμό ο οποίος εξαρτάται από το σχήμα των νανοσωματιδίων, τα οποία συνδέονται με διαφορετικές επιφανειακές κατανομές φορτίου . Ο επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός επηρεάζεται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, έτσι που, για σωματίδια μερικών νανομέτρων οι συντονισμοί δεν αλλάζουν τη θέση ή τη συχνότητά τους, αλλά διευρύνονται, λόγω της επιφανειακής διασποράς των νανοσωματιδίων. Όταν το μέγεθος αυξάνει ο επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός επηρεάζεται από τη δευτερεύουσα ακτινοβολία, η οποία μετακινεί τη θέση του συντονισμού σε μικρότερες συχνότητες και διευρύνει τις κορυφές. Εκτός αυτού, σκεδαζόμενο φως είναι επίσης παρών, και προκαλεί τη διέγερση νέων επιφανειακών πλασμονικών συντονισμών υψηλότερων πολυπολικών τάξεων.

Εν κατακλείδι, για να περιγράφει η οπτική απόκριση ενός νανοσωματιδίου, είναι ζωτικής σημασίας να κατανοηθεί ο αριθμός, η θέση και το πλάτος του επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού ως συνάρτηση του σχήματος, του μεγέθους και του περιβάλλοντος του νανοσωματιδίου.

Εξάρτηση επιφανειακών πλασμονικών συντονισμών από τον δείκτη διάθλασης του μέσου

Τέλος στη συγκεκριμένη εργασία έγινε μια συστηματική μελέτη σε σχέση με τη θέση του συντονισμού σε συνάρτηση με τον λόγο των πλευρών για νανοσωματίδια από Χρυσό και Άργυρο τα οποία βρίσκονταν μέσα στο κενό με n=1, σε μείγμα νερού /γλυκερίνης με n= 1.3, διμεθυλοσουλφοξείδιο ή γυαλί πυριτίου με n= 1,47, ζαφείρι με n= 1,77 και τέλος TiO₂ με n= 2.79. Γενικά, επιβεβαιώθηκε ότι, όπως ο δείκτης διάθλασης του μέσου μέσα στο οποίο είναι τα νανοσωματίδια αυξάνει, όλοι οι συντονισμοί είναι πάντα μετατοπισμένοι προς το κόκκινο.

6. Βασικά συμπεράσματα

Μέσα από τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν από την συγκεκριμένη εργασία καταλήξαμε σε τρία πολύ βασικά συμπεράσματα για το πώς συμπεριφέρονται τα νανοσωματίδια όταν υποβάλλονται σε επεξεργασία πλάσματος όπως αυτό στο οποίο υποβλήθηκαν τα νανοσωματίδια τα οποία είχαν εναποτεθεί αρχικώς σε υποστρώματα πυριτίου p-type. Αυτά τα τρία βασικά συμπεράσματα είναι τα εξής :

- 1) Βρέθηκε ότι τα μεγάλα νανοσωματίδια έχουν την τάση να αποδομούνται μετά από επεξεργασία πλάσματος. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι σε όλα τα δείγματα ο αριθμός των νανοσωματιδίων με ακτίνα μικρότερη από 5 nm ήταν εξαιρετικά μικρός πριν την επεξεργασία πλάσματος. Ένα λεπτό επεξεργασίας πλάσματος είχε σαν συνέπεια το πολλαπλασιασμό αυτού του πληθυσμού κατά ένα παράγοντα ίσο περίπου με 3. Περαιτέρω επεξεργασία πλάσματος έδειξε ότι η μέση ακτίνα των μικρών νανοσωματιδίων αυξάνεται ακολουθώντας το φαινόμενο ωρίμανσης Ostwald. Η περιγραφή αυτή δημιουργεί μια ποιοτική εικόνα σύμφωνα με την οποία στα πρώτα λεπτά η δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος δημιουργείται ένας σημαντικός αριθμός από μικρά νανοσωματίδια τα οποία στη συνέχεια συνενώνονται για να φτιάξουν μεγαλύτερα.
- 2) Τα νανοσωματίδια τα οποία σχηματίζονται στα πρώτα δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος και αυτά που ήδη υπάρχουν πάνω στις επιφάνειες και έχουν ακτίνα ως και 15 nm φαίνεται να ακολουθούν το φαινόμενο του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald, δηλαδή τείνουν να μεγαλώνουν συνεχεία συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας πλάσματος. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν η επεξεργασία πλάσματος εκτελείται με Οξυγόνο, ενώ όταν η επεξεργασία πλάσματος εκτελείται με Οξυγόνο, ενώ όταν η επεξεργασία πλάσματος και διαστάσεις των νανοσωματιδίων με ακτίνες ως 15 nm φαίνεται να αυξομειώνονται χωρίς να ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση.
- 3) Οι επιφάνειες στις οποίες έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια αργύρου δίνουν φάσμα Raman μονό όταν έχουν υποστεί επεξεργασία πλάσματος με Ar (Apyo), πράγμα που δείχνει ότι η επεξεργασία πλάσματος με καθαρό οξυγόνο η μείγμα Apyoύ-Oξυγόνου επηρεάζει την χημική σύσταση των νανοσωματιδίων (επιφανειακά η σε όλο τον όγκο τους).

Λόγω αυτού του φαινομένου τα νανοσωματίδια δεν είναι πλέον νανοσωματίδια αργύρου αλλά είναι νανοσωματίδια οξειδίου του αργύρου η δομές πυρήνα αργύρου-κελύφους οξειδίου του αργύρου. Και στα δυο ενδεχόμενα η παρουσία οξειδίου αποτρέπει την ενίσχυση Raman.

7. Μελλοντικές τάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η γενική συμπεριφορά των διαστάσεων και των χαρακτηριστικών μεγεθών της απορρόφησης των νανοσωματιδίων Αργύρου όταν αυτά υπόκεινται επεξεργασία πλάσματος με O₂, Ar ή και τα δυο μαζί. Ένα σημαντικό συμπέρασμα που εξήχθη από την συγκεκριμένη εργασία ήταν το γεγονός πως όταν μεγάλα σε μέγεθος νανοσωματίδια της τάξης των 10 nm υπόκεινται επεξεργασία πλάσματος δεν ακολουθούν την πρόβλεψη του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald με αποτέλεσμα να αυξάνουν σε μέγεθος συνεχώς, αλλά υπάρχει ένας πληθυσμός νανοσωματιδίων πολύ μικρών διαστάσεων ως 15 nm σε ακτίνα που παράγεται στα πρώτα δευτερόλεπτα της επεξεργασίας πλάσματος ο οποίος ακλουθεί τις προβλέψεις του Φαινομένου ωρίμανσης Ostwald. Προηγούμενες εργασίες έδειξαν πως νανοσωματίδια με ακτίνες της τάξης των 3-4 nm όταν υποστούν επεξεργασία πλάσματος μεγαλώνουν συνεχώς. Έτσι θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί εκ νέου αν όντως μετά από επεξεργασία πλάσματος νανοσωματίδια με μικρές διαστάσεις επαληθεύουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο παρελθόν.

Μεγάλο ενδιαφέρον θα είχε ακόμα η μελέτη μέσω μετρήσεων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) για να ελεγχθεί το αν και σε ποιο ποσοστό το O_2 έχει εισχωρήσει στα νανοσωματίδια Αργύρου. Η πληροφορία αυτή θα βοηθούσε στην κατανόηση του ρόλου του O_2 α) στην αλλαγή των διαστάσεων των νανοσωματιδίων , β) στην αδυναμία των νανοσωματιδίων να δώσουν φάσματα Raman όταν υποστούν επεξεργασία πλάσματος μόνο με O_2 και τέλος γ) στην απορρόφηση των νανοσωματιδίων στην περίπτωση που πάνω σε αυτά έχει σχηματιστεί κέλυφος AgO₂ (Οξειδίου του Αργύρου).

Λόγω του ότι στην παρούσα εργασία δεν υπήρχε η δυνατότητα να μελετηθούν τα νανοσωματίδια Αργύρου με TEM (Transmision Electron Microscope) αλλά μόνο με SEM θα ήταν σκόπιμο σε κάποια μελλοντική εργασία να μελετηθούν αντίστοιχα νανοσωματίδια με TEM. Το TEM έχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και έτσι θα ήταν δυνατό να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν η πρόβλεψη για την ύπαρξη ενός πολύ μικρού κελύφους Οξειδίου του Αργύρου της τάξης των 3 περίπου nm ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα. Η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για τη ύπαρξη ή όχι αυτού του κελύφους αλλά και για το μέγεθος του θα βοηθούσε στην κατανόηση των φασμάτων απορρόφησης.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να υπενθυμιστεί πως για τα αποτελέσματα που εξήχθησαν μετά από την επεξεργασία πλάσματος μόνο με Ar οι εικόνες SEM των δειγμάτων δεν ήταν αρκούντως αξιόπιστες (η κλίμακα ήταν μεγαλύτερη από 200nm και το επίπεδο αντίθεσης της εικόνας (contrast) δεν αναδείκνυε τις λεπτομέρειες και για αυτό αντιμετωπίστηκαν με κάποια επιφύλαξη). Έτσι σημαντικό θα ήταν να μελετηθεί ξανά το πώς η επεξεργασία πλάσματος μόνο με Ar, επηρεάζει την κατανομή και τις διαστάσεις των νανοσωματιδίων Αργύρου με τέτοιο τρόπο ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον ρόλο του Ar.

8.Αναφορές

[1] Irena Ban, Janja Stergar, Miha Drofenik, Gregor Ferk, Darko Makovec Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2254–2258

[2] I. Manouchehri, P. Kameli, H. Salamati J Supercond Nov Magn (2011) 24:1907–1910
DOI 10.1007/s10948-011-1141-5

[3] J.Y. Xiang , S.C. Liu , W.T. Hu, Y. Zhang , C.K. Chen, P. Wang, J.L. He, D.L. Yu , B.

Xu,Y.F. Lu, Y.J. Tian , Z.Y. Liu Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1491– 1496

[4] Roshaida Arbain, Munirah Othman, Samayamutthirian Palaniandy Minerals Engineering 24 (2011) 1–9

[5] Arnim Henglein Chem. Mater. 1998, 10, 444-450

[6] Young Kyong Jo and Sy-Bor Wen J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 305301

[7] Manuj Nahar , Ignacio F. Gallardo ,Kristofer L. Gleason , Michael F. Becker ,John W.

Keto , Desiderio Kovar J Nanopart Res (2011) 13:3455–3464 DOI 10.1007/s11051-011-0267-5

[8] V.V. Gafiychuk, B.K. Ostafiychuk, D.I. Popovych, I.D. Popovych, A.S. Serednytski Applied Surface Science 257 (2011) 8396–8401

[9] Kuk Ki Kim , Daehyun Kim , Sang Kyu Kim , Seung Min Park , Jae Kyu Song Chemical Physics Letters 511 (2011) 116–120

[10] Ioan Bica Journal of Magnetism and Magnetic Materials 201 (1999) 45}48

[11] J Tang, P Photopoulos, A Tserepi and D Tsoukalas 2011 Nanotechnology 22 235306

[12] http://www.mantisdeposition.com/?url=nanocoatings

[13] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T and Green M A 2007 J. Appl. Phys.

[14] Woo-JunYoon,Kyung-YoungJung , JiwenLiu , Thirumalai Duraisamy , Rao Revur , Fernando L. Teixeira , Suvankar Sengupta , PaulR.Berger Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 128–132

[15] S. Pillai , M.A.Green Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1481-1486

[16] Li M, Zhang Z S, Zhang X ,Li K Y and Yu X F 2008 Opt. Express

[17] Han H et al at 2008 Appl. Phys. Lett. 92, 023116 2008

[18] Qiu T, Zhang W, Lang X, Zhou Y, Cui T and Chu P K 2009

[19] Liang H, Li Z, Wang W, Wu Y and Xu H 2009 Adv. Mater. 21

4614-8

- [20] Stewart M E, Anderton C R, Thompson L B, Maria J, Gray S K, Rogers J A and Nuzzo R
- G 2008 Chem. Rev.
- [21] Lin S, Wong C Y, Pun E Y and Song F 2010 Nanotechnology
- [22] Biring S, Wang H H, Wang J K i and Wang Y L 2008 Opt.
- Express
- [23] Warren J A and Murray B T 1996 Modelling Simul. Mater . Sci. Eng.
- [24] Yao J, Elder K, Guo H and Grant M 1996 Phys. Rev. B
- [25] Baldan A 2002 J. Mater. Sci.
- [26] Nikos V. Mantzaris Chemical Engineering Science 60 (2005) 4749 4770
- [27] Voorhees P W 1992 Ann. Rev. Mater. Sci.

[28] Porter D A and Easterling K E 1992 Phase Transformation in Metal and Alloys 2nd edn (New York: Chapman and Hall)

- [29] Tadros T, Izquierdo P, Esquena J and Solans C 2004 Adv. Colloid Interface Sci.
- [30] Zinke-Allmang M, Feldman L C and Grabow M H 1992 Surf. Sci. Rep.
- [31] Bartelt W N, Theis C R and Tromp M 1996 Phys. Rev.
- [32] Lifshitz I M and Slyozov V V 1961 J. Phys. Chem. Solids
- [33] Wagner C and Elektrochem Z 1961 Angew. Phys. Chem.
- [34] Sreeram Cingarapu, Zhiqiang Yang, Christopher M. Sorensen and Kenneth J. Klabunde Inorg. Chem. 2011, 50, 5000–5005

[35] Ravi Shankar, Bin Bin Wu , and Terry P. Bigioni J. Phys. Chem. C 2010, 114, 15916– 15923

- [36] Deepa Jose and Balaji R. Jagirdar J. Phys. Chem. C 2008, 112, 10089-10094
- [37] Matthias Hillenkamp, Giulia Di Domenicantonio, Olivier Eugster, Christian F'elix
- 36.40.Vz, 36.40.Qv, 78.66.-w
- [38] Arnim Henglein Chem. Mater. 1998, 10, 444-450
- [39] Shatabdi Porel, Shashi Singh , S.Sree Harsha, D. Narayana Rao and T.P. Radhakrishnan Chem. Matter . 2005 ,17, 9-12
- [40] Bala Krishna Juluri; Jun Huang; Lasse Jensen (2010), DOI: 10254/nanohub-r8228.2.(DOI: 10254/nanohub-r8228.2)
- [41] Wu Z.P., Wang Y.P., Electromagnetic scattering for multilaered sphere using recursive algorithms, Radio Science 1991. V. 26. P. 1393-1401
- [42] Voshchinnikov N.V., Mathis J.S., Calculating Cross Sections of Composite Interstellar Grains, Astrophys. J. 1999. V. 526
- [43] Johnson PB, Christy RW (1972) Phys Rev B 6,4370
- [44] Cecilia Noguez J. Phys. Chem. C 2007, 111, 3806-3819