



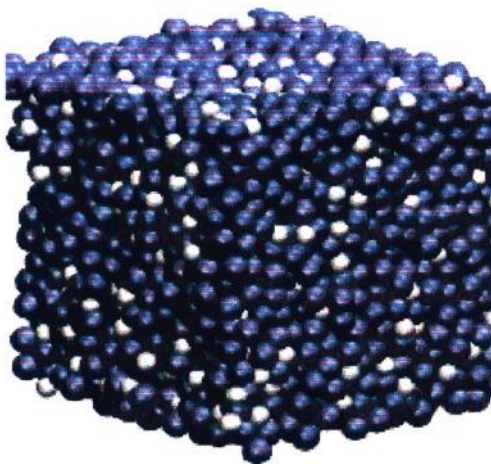
**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ : Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ  
ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ Ni – P ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ**



**ΜΙΣΙΡΛΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:**

**ΑΝ.ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π. ΧΑΙΔΩ-ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ**

**ΑΘΗΝΑ**

**2011**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο στο εργαστήριο Α2 του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της σχολής Χημικών Μηχανικών το ακαδημαϊκό έτος 2010 - 2011. Αισθάνομαι υποχρεωμένος να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και συγκεκριμένα τους: την κα. Καραγιάννη Χάϊδω-Στεφανία Αν. Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, αλλά και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, την πολύ μεγάλη βοήθεια και την αμέριστη συμπαράσταση της, ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία η παρούσα Διπλωματική Εργασία. Τέλος θα ήθελα ευχαριστήσω ιδιαίτερα το προσωπικό του S.E.M., για τη βοήθεια του, στους ελέγχους των δοκιμίων, και τον συμφοιτητή και πολύ καλό μου φίλο Κωνσταντίνο Ψαρρά για την πολύτιμη συμπαράσταση και βοήθειά του.

ΑΘΗΝΑ 2011

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική εργασία αποτελεί μέρος ενός έργου ανάπτυξης νέων διατάξεων εγγραφής και ανάγνωσης πληροφορίας. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει την ανάπτυξη και χαρακτηρισμό άμορφων υμενίων Ni - P σε υποστρώματα χαλκού, τη μελέτη των αναστρέψιμων μετασχηματισμών φάσεων των υμενίων μέσω θερμικής κατεργασίας.

Παράχθηκε ένας ικανός αριθμός δοκιμίων ώστε να εκτιμηθούν οι βέλτιστες συνθήκες σχηματισμού άμορφων υμενίων Ni - P μέσω ηλεκτραπόθεσης και στη συνέχεια ελέγχθηκε η δομή αυτών μέσω ακτινανάλυσης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Αφού επελέγησαν οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτραπόθεσης, τα δοκίμια επιχαλκώθηκαν και στη συνέχεια κατεργάστηκαν θερμικά ώστε να μελετηθεί ο μετασχηματισμός φάσεων μέσω θέρμανσης από την άμορφη στην κρυσταλλική δομή κι αντίστροφα μέσω απότομης ψύξης.

Συνοπτικά η Διπλωματική Εργασία χωρίζεται σε 3 μέρη.

- Μέρος 1<sup>ο</sup>: Δίνονται οι ορισμοί των άμορφων μεταλλικών υλικών, οι βασικές τεχνικές παραγωγής, οι εφαρμογές τους, καθώς και η ανάπτυξη της δομής και οι μέθοδοι ελέγχου αυτής.
- Μέρος 2<sup>ο</sup>: Περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη και οι συνθήκες παραγωγής των άμορφων υμενίων Ni - P και παρατίθενται τα αποτελέσματα του ελέγχου της δομής των. Αξιολογούνται τα αποτελέσματα και καταγράφονται οι ιδανικότερες συνθήκες σχηματισμού άμορφης δομής με ηλεκτρολυτική απόθεση. Επίσης μελετάται ο αναστρέψιμος μετασχηματισμός φάσης άμορφου σε κρυσταλλικό και κρυσταλλικού σε άμορφο Ni-P.
- Μέρος 3<sup>ο</sup>: Παρουσιάζεται η βασική εφαρμογή των αποτελεσμάτων σε μια κυψέλη μνήμης, αναφέρονται τα συμπεράσματα των πειραματικών μετρήσεων των δοκιμίων και προτείνεται μελλοντική έρευνα.

## SUMMARY

The present Thesis is a part of a research project targeting the development of new devices for reading and writing information. Specifically, it includes the development and the characterization of Ni-P amorphous alloy films on Cu substrates and the observation of the reversible phase transformations of the films through thermal treatment.

A number of samples has been developed in order to estimate the optimum conditions of the formation of amorphous Ni-P films via electro-deposition. The films have been studied with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. After selecting the optimum conditions of electro-deposition the samples have been coated with a Cu film and then they have been treated for the amorphous to crystalline and vice versa phase transformation

The Thesis has been divided in 3 Chapters including:

1. Chapter 1<sup>st</sup>: The definitions of amorphous metallic materials, developing techniques and uses, as well as the main mechanisms for the phase transformations are given.
2. Chapter 2<sup>nd</sup>: The analytical description of the development of amorphous Ni - P films is described. The results from the structural characterization are summarized and the proper conditions of developing amorphous thin films by electro-deposition, are discussed. Furthermore the reversible phase transformation of amorphous to crystalline and crystalline to amorphous Ni-P is discussed.
3. Chapter 3<sup>rd</sup>: The basic application of the phase transformations in memory cells is discussed. The conclusions and suggestions for future research are given.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΜΕΡΟΣ 1<sup>ο</sup>

### ΑΜΟΡΦΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

<b>1. ΑΜΟΡΦΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Σύσταση άμορφων μαγνητικών RIBBONS .....	4
1.3. Διαγράμματα εκτός ισορροπίας.....	5
1.4. Επίδραση των κραματικών στοιχείων στην άμορφη κατάσταση.....	6
1.5. Τεχνικές παρασκευής άμορφων μεταλλικών υλικών.....	8
1.6. Εφαρμογές άμορφων μαγνητικών υλικών.....	9
1.6.1 Εφαρμογές χαμηλών συχνοτήτων.....	11
1.6.2 Εφαρμογές υψηλών συχνοτήτων.....	13
1.6.3 Νανοκρυσταλλικά υλικά.....	13
<b>2. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΜΟΡΦΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....</b>	<b>15</b>
2.1 Σιδηρομαγνητικά άμορφα και νανο-κρυσταλλικά κράματα .....	19
<b>3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ.....</b>	<b>20</b>

3.1	Περίθλαση Ακτίνων-X ( X-Ray Diffraction).....	20
3.1.1	Γενικά.....	20
3.1.2	Εξίσωση του Bragg.....	22
3.1.3	Ερμηνεία διαγραμμάτων περίθλασης.....	24
3.2.	S.E.M.....	25
3.2.1	Υποσυστήματα του SEM.....	26
<b>4.</b>	<b>ΜΕΤΑΛΛΑ.....</b>	<b>32</b>
4.1.	Χαλκός (Cu).....	32
4.1.1.	Ιδιότητες Χαλκού.....	33
4.2.	Νικέλιο (Ni).....	34
4.2.1.	Ιδιότητες νικελίου.....	34
<b>5.</b>	<b>ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ Ni – P.....</b>	<b>36</b>

## **ΜΕΡΟΣ 2°**

### **Πειραματική Διάταξη - Αποτελέσματα**

<b>6.</b>	<b>ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΡΟ.....</b>	<b>42</b>
<b>7.</b>	<b>ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....</b>	<b>43</b>

7.1. Δοκίμια.....	43
7.2. Διάταξη ηλεκτρόλυσης.....	44
7.3. Ρόλος χημικών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	46
7.4. Έλεγχοι.....	48
7.4.1 pH ηλεκτρολύτη.....	48
7.4.2 Προσδιορισμός της Επιφανειακής Τάσης.....	48
7.5 Μηχανισμός Απόθεσης.....	49
7.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΜΕΝΙΩΝ Ni – P.....	50
<b>8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>52</b>
8.1 Αποτελέσματα - Διαγράμματα ακτινανάλυσης X.R.D.....	52
8.2 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (S.E.M.) - Στοιχειακή Ανάλυση (E.D.S.).....	54
<b>9. ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗ.....</b>	<b>60</b>
<b>10. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ.....</b>	<b>61</b>

## **ΜΕΡΟΣ 3<sup>ο</sup>**

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

<b>11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ.....</b>	<b>63</b>
11.1. Η υπάρχουσα τεχνογνωσία.....	63
11.2 Η μοναδιαία κυψέλη μνήμης.....	64

11.3 Διαδικασία εγγραφής πληροφορίας .....	65
11.4 Διαδικασία ανάγνωσης πληροφορίας .....	65
11.5 Διάταξη μνήμης .....	66

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>69</b>
--------------------------	-----------

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</b>	<b>71</b>
-------------------------	-----------

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</b>	<b>78</b>
-------------------------	-----------



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΑΜΟΡΦΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 1.1 Εισαγωγή

Πριν από περισσότερα από 50 χρόνια Γερμανοί επιστήμονες παρατήρησαν κατά τη διάρκεια ψύξης κασσιτέρου (Sn) με ρυθμό υπόψυξης περίπου ενός τρισεκατομμυρίου Kelvin το δευτερόλεπτο, ότι τα άτομα του κασσιτέρου δεν είχαν τον χρόνο για να πάρουν τις αναμενόμενες ενεργειακές τους θέσεις και να σχηματίσουν κρυστάλλους με αποτέλεσμα να σχηματίσουν άμορφη δομή.

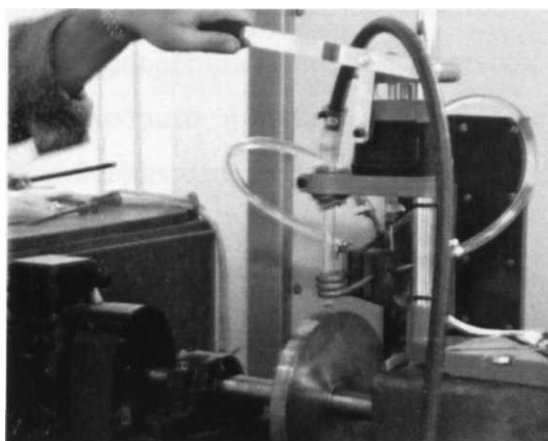
Τα τέλη της δεκαετίας του 1960 ο Paul Duwez από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας στην Καλιφόρνια, απόψυξε υγρό  $Au_{75}Si_{25}$  ταχύτερα από 1 εκατομμύριο βαθμούς Kelvin το δευτερόλεπτο, το οποίο είχε σαν αποτέλεσμα τη μη δημιουργία μεταλλικής δομής κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Για να επιτύχει τέτοιο ρυθμό ψύξης, η θερμότητα έπρεπε να απάγεται ταχύτατα, το οποίο περιόριζε τη γεωμετρία της μίας διάστασης του υλικού σε 50μm.

Ο χαμηλότερος ρυθμός υπόψυξης στον οποίο η δημιουργία κρυσταλλικής δομής μπορεί να αποφευχθεί ονομάζεται κρίσιμος ρυθμός ψύξης. Αυτό μπορεί να συσχετιστεί με το μεγαλύτερο δυνατό πάχος που ένα τήγμα μπορεί να χυτευθεί σε άμορφη κατάσταση και ονομάζεται κρίσιμο πάχος χύτευσης. Η συγκεκριμένη παρασκευή άμορφων υλικών  $Au_{75}Si_{25}$  από τον καθηγητή Duwez οδήγησε στην αναγνώριση και αποδοχή των άμορφων υλικών από την ακαδημαϊκή κοινότητα. Το 1975 οι Lubosky, Becker και McCay ανακοίνωσαν την παραγωγή ενός άμορφου μεταλλικού υλικού, βασισμένο στο κράμα Fe - Ni. Από τότε η έρευνα και η παραγωγή άμορφων μεταλλικών υλικών συνεχίζεται αδιάκοπα. Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 τα bulk άμορφα μεταλλικά κράματα παρασκευάστηκαν και άρχισαν να αποκτούν, εκτός από ακαδημαϊκό, εμπορικό ενδιαφέρον. Αυτό το ενδιαφέρον δημιουργήθηκε από την παρασκευή άμορφων κραμάτων πολλών συστατικών με βάση το ζιρκόνιο, τα οποία μπορούσαν να στερεοποιηθούν σε άμορφη δομή με ρυθμούς ψύξης τόσο χαμηλούς όσο περίπου  $1^{\circ}K/sec$ , το οποίο με τη σειρά του μπορούσε να οδηγήσει στην παρασκευή υλικών με πάχος αρκετά cm.

Σήμερα τα υλικά τα οποία μπορούν να στερεοποιηθούν σε άμορφη δομή με αργούς ρυθμούς ψύξης μπορούν να περιέχουν: Νικέλιο, Χαλκό, Σίδηρο, Τιτάνιο, Παλλάδιο, Λευκόχρυσο και Χρυσό.

Τα υλικά αυτά αποτελούν «παγωμένα» υγρά μέταλλα με άμορφη ατομική δομή που διαμορφώνεται μέσω της παράκαμψης κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Αυτά τα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μια νέα και ανεξάρτητη κατηγορία υλικών.

Η άμορφη δομή τους και η σύνθεση τους μπορούν να δημιουργήσουν υψηλής αντοχής κράματα τα οποία στη συνέχεια μπορούν να επεξεργαστούν όπως περίπου τα πλαστικά υλικά. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων τους και της δυνατότητας επεξεργασίας τους, τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα σε πολλές μηχανικές εφαρμογές. Ο βασικότερος παράγοντας για την παραγωγή μιας μεταλλικής άμορφης (δηλαδή μη κρυσταλλικής φάσης), είναι ο αυστηρός έλεγχος της υγρής υπόψυξης. Διάφορες τεχνικές ήδη υπάρχουν για το σχηματισμό ενός άμορφου μεταλλικού υλικού π.χ. εξάχνωση στο κενό, επιφανειακή κατεργασία μεταλλικών υλικών με δέσμη laser ή ηλεκτρονίων. Η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος, η οποία κάνει χρήση της υγρής φάσης ενός μεταλλικού υλικού, είναι αυτή η οποία κάνει χρήση της πτώσης ενός τηγμένου μεταλλικού υλικού σε ένα ταχύτατα περιστρεφόμενο μεταλλικό κύλινδρο. Το παρακάτω (Σχ. 1) σχήμα δείχνει χαρακτηριστικά την τεχνική της παραγωγής μιας άμορφης μεταλλικής λωρίδας. Το κράμα βρίσκεται σε ένα χωνευτήρι από χαλαζία και τήκεται σε ένα επαγωγικό φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Πάνω από το τηγμένο μεταλλικό υλικό, υπάρχει μια μικρή αποθήκη αδρανούς αερίου. Αυτό το αέριο προσπίπτει στο τηγμένο υλικό και το ωθεί από μία οπή του χωνευτηρίου, στην περιφέρεια ενός ταχύτατα περιστρεφόμενου κυλίνδρου από χαλκό. Από την περιφέρεια αυτού του κυλίνδρου εξέρχεται μία συνεχή και λεπτή λωρίδα στερεού άμορφου υλικού.



ια 1. Σχηματική παράσταση της συσκευής με την οποία παράγονται άμορφα μεταλλικά υλικά. (Ερευνητική ομάδα ηλεκτρονικών υλικών ΕΜΠ).

Για να παραχθεί ένα άμορφο μεταλλικό υλικό, βασισμένο σε κράμα του σιδήρου ο ρυθμός στερεοποίησης του υλικού αυτού πρέπει να είναι  $10^6$  °C/sec. Αυτή η πειραματική συνθήκη έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μιας στερεής λωρίδας πάχους 50μm και πλάτους 20cm. Ο δε ρυθμός παραγωγής αυτών των λωρίδων είναι 20 - 30 m/sec.

Με τη χρήση της παραπάνω τεχνικής, άμορφα μεταλλικά υλικά των ακόλουθων τύπων έχουν παραχθεί:

1. μέταλλο + μέταλλο π.χ.  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$
2. μέταλλο + μέταλλο π.χ.  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$

Επειδή τα καθαρά μεταλλικά στοιχεία, για να εμφανισθούν άμορφα, απαιτούν υψηλούς ρυθμούς ψύξης και μετά εμφανίζουν μικρή θερμική σταθερότητα, η παρασκευή αυτών των υλικών παρουσιάζεται πολύ δύσκολη και μάλλον αδύνατη. Η δομή ενός άμορφου μεταλλικού υλικού ελέγχεται με περίθλαση ακτίνων X, νετρονίων και ηλεκτρονίων.

Πολλές και ενδιαφέρουσες τεχνολογικές εφαρμογές έχουν ήδη παρατηρηθεί με τη χρήση άμορφων μεταλλικών υλικών. Μία από αυτές, είναι η αντικατάσταση των κλασσικών μαγνητικών κραμάτων με άμορφα κράματα στους πυρήνες μετασχηματιστών υψηλής ενέργειας. Επειδή τα άμορφα κράματα δεν

εμφανίζουν όρια κόκκων, η αντιδιαβρωτική και αντιοξειδωτική τους ικανότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Ο συνδυασμός υψηλής σκληρότητας και αντίστασης στην εκτριβή, βρίσκει τα άμορφα μεταλλικά υλικά εφαρμόσιμα σε ποικίλες μηχανικές διατάξεις. Τα άμορφα μεταλλικά κράματα ή μεταλλικά γυαλιά, αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία υλικών με ενδιαφέρουσες τεχνολογικές εφαρμογές. Η κατάλληλη ανάμιξη στοιχείων μετάπτωσης, με στοιχεία όπως P, B, Si και C επιτρέπει την παραγωγή μαλακών φερρομαγνητικών υλικών με πολύ καλές ιδιότητες. Χαμηλές μαγνητικές απώλειες, σε συνδυασμό με υψηλή τιμή μαγνήτισης κορεσμού, επιτρέπουν την χρήση τους με επιτυχία, σε ηλεκτρομαγνητικές εφαρμογές, όπως ηλεκτρικοί κινητήρες και μετασχηματιστές. Η ανάπτυξη διαφόρων συνθέσεων οδήγησε σε μεταλλικά γυαλιά με υψηλή μηχανική αντοχή και καλή αντίσταση στη διάβρωση.

Μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες άμορφων μεταλλικών κραμάτων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

*Πίνακας 1. Ιδιότητες μερικών επιλεγμένων άμορφων κραμάτων.*

Ιδιότητα	Κράματα Zr	Κράματα Pt	Κράματα Au
T <sub>g</sub> , °C	350	230	130
T <sub>m</sub> , °C	~600	~500	~400
σ <sub>y</sub> , MPa	2000	1470	~1200
HV 560	400	360	-
ε <sub>el</sub> , %	2	1,5	1,5
Y, GPa	95	95	74
K <sub>1c</sub> , MPa m <sup>-1/2</sup>	40	80	-
T <sub>casting process</sub> , °C	800	650	550
T <sub>SPF process</sub> , °C	380 με 470	250 με 300	150 με 190

### 1.2 Σύσταση άμορφων μαγνητικών RIBBONS

Οι συνθέσεις των μεταλλικών γυαλιών ποικίλουν και συχνά είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες, αφού η άμορφη κατάσταση είναι μετασταθής στις συνθήκες συνθήκες. Σχεδόν όλες οι συνθέσεις που είναι σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου, έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στοιχεία μετάπτωσης ή σπάνιες γαίες.

Τα κράματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή άμορφων μαγνητικών ταινιών, είναι σύστασης T<sub>80</sub>M<sub>20</sub> περίπου, όπου T ένα ή περισσότερα στοιχεία μετάπτωσης (Transition metal) και M ένα ή περισσότερα μεταλλοειδή, ή στοιχεία που σταθεροποιούν την άμορφη κατάσταση, όπως B, P, και C. Η

εμπειρία έχει δείξει ότι είναι δυνατή η παραγωγή της άμορφης φάσης με χαμηλότερους ρυθμούς απόψυξης, όταν οι T και M περιέχουν περισσότερα από ένα στοιχεία, υποδεικνύοντας συχνά την παραγωγή ιδιαίτερα πολύπλοκων κραμάτων. Από τα παραγόμενα κράματα αυτά που ενδιαφέρουν κυρίως, λόγω των μαγνητικών ιδιοτήτων τους και της σχετικά μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής τους, είναι αυτά που περιέχουν κυρίως Fe, Ni και λιγότερο Co, σε περιεκτικότητες γύρω στο 75%.

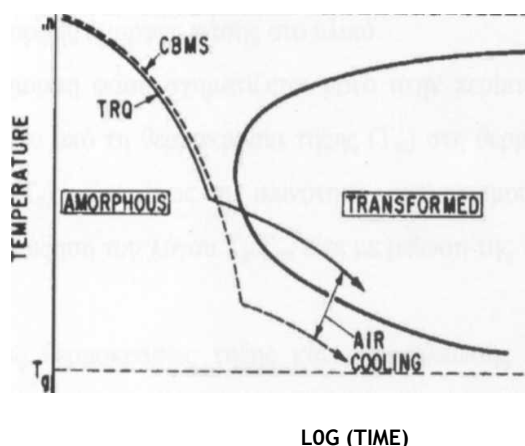
Από τις λίγες περιπτώσεις που είναι γνωστά τα διαγράμματα φάσεων των συστημάτων  $T_{80}M_{20}$ , προκύπτει ότι για τα περισσότερα κράματα της κατηγορίας αυτής η ευτηκτική αναλογία κυμαίνεται στο 75-80% σε μέταλλα μετάπτωσης. Όπως είναι αναμενόμενο η ευτηκτική αναλογία είναι η επιθυμητή καθώς εξασφαλίζει πρώτα από όλα σχετικά ταυτόχρονη στερεοποίηση όλων των συστατικών του κράματος, άρα και τη μέγιστη δυνατή ομοιογένεια στο παραγόμενο άμορφο κράμα. Συγχρόνως παρατηρείται ευκολότερος σχηματισμός και μεγαλύτερη σταθερότητα της άμορφης κατάστασης κατά την ευτηκτική αναλογία. Η ύπαρξη της ευτηκτικής αναλογίας, σημαίνει ότι η υγρή φάση είναι σταθερή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, άρα είναι μικρότερο το θερμοκρασιακό διάστημα που πρέπει να διανυθεί κατά την ταχεία απόψυξη (quenching). Η απόψυξη διευκολύνεται και από επιβράδυνση στην κινητική της κρυστάλλωσης του κράματος, η οποία φαίνεται ότι είναι αποτέλεσμα της αύξησης της ενέργειας ενεργοποίησης της πυρήνωσης κατά τη στερεοποίηση.

Έρευνες εισηγούνται ότι κατά την ευτηκτική αναλογία η στερεά με την άμορφη κατάσταση δεν διαφέρουν πολύ ενεργειακά. Διάφορα επιχειρήματα έχουν προταθεί για την εξήγηση της πρότασης αυτής. Αναφέρεται ότι 20%at μικρών μεταλλοειδών ατόμων αρκούν ώστε να καλυφθούν ικανοποιητικά οι κενές θέσεις μεταξύ πυκνά τοποθετημένων ατόμων μετάπτωσης. Τα άτομα δηλαδή των μεταλλοειδών καταλαμβάνουν τις κενές θέσεις στο ασυμπλήρωτο πλέγμα των ατόμων μετάπτωσης μειώνοντας συνολικά την ενέργεια του άμορφου υλικού.

### **1.3 Διαγράμματα εκτός ισορροπίας**

Η κινητική του σχηματισμού της άμορφης φάσης στο υλικό, κατά την μέθοδο της ταχείας απόψυξης αντιμετωπίστηκε από τους ερευνητές μέσα στα πλαίσια της θεωρίας πυρήνωσης κατά τη στερεοποίηση των μεταλλικών υλικών. Σε αντιστοιχία με τα εκτός ισορροπίας διαγράμματα των χαλύβων

κατασκευάστηκαν καμπύλες C-C-T για ορισμένα κράματα που εμφανίζουν τάση σχηματισμού μεταλλικών γυαλιών. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό διάγραμμα C-C-T, όπου διακρίνεται η καμπύλη που χωρίζει την κρυσταλλική από την άμορφη κατάσταση.



*Σχήμα 2.* Χαρακτηριστική μορφή Διαγράμματος C-C-T, άμορφων κραμάτων. Στο διάγραμμα διακρίνονται οι καμπύλες απόψυξης της τεχνικής του ενός (CBMS) και των δύο τύμπανων (TRQ).

Οι οριακές τιμές θερμοκρασίας μεταξύ των οποίων, ο ρυθμός απόψυξης πρέπει να ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, είναι η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  και η θερμοκρασία υαλώδους μετασχηματισμού  $T_g$ . Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή πραγματοποιούνται μεγάλες ατομικές κινήσεις στην άμορφη κατάσταση και συνήθως για τα μεταλλικά γυαλιά βρίσκεται λίγο κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_x$ . Κατά την παραγωγή άμορφων μεταλλικών κραμάτων η καμπύλη απόψυξης θα πρέπει να βρίσκεται αριστερά της καμπύλης μετασχηματισμού, για να αποφευχθούν ανεπιθύμητοι μετασχηματισμοί φάσεων. Ο κρίσιμος ρυθμός απόψυξης για τα συνήθη μεταλλικά γυαλιά είναι της τάξης των  $10^6$  K/s.

Η μορφή των διαγραμμάτων CCT για τα μαγνητικά υλικά, δηλαδή η τάση τους να σχηματίζουν άμορφα κράματα εξαρτάται αποκλειστικά από τη σύστασή τους και έχουν ιδιαίτερη σημασία στο σχεδιασμό του κράματος.

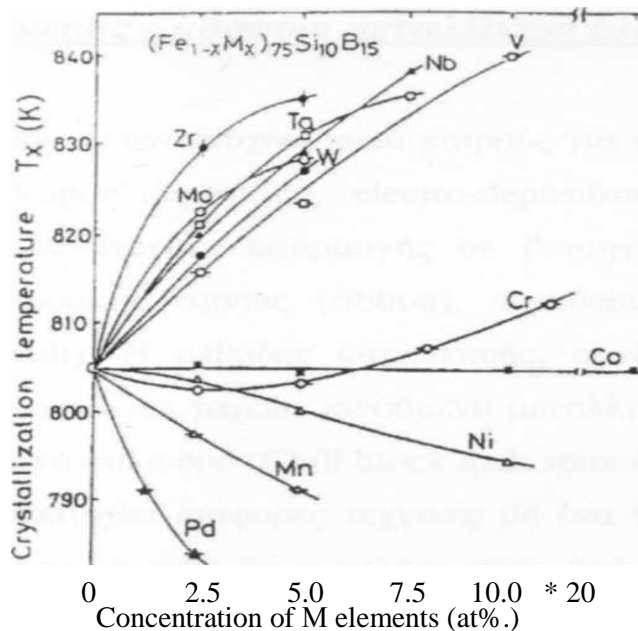
#### **1.4 Επίδραση των κραματικών στοιχείων στην άμορφη κατάσταση**

Όπως έγινε φανερό από τις προηγούμενες παραγράφους, η προσθήκη σε μικρές ποσότητες, στοιχείων της ομάδας V και VI του περιοδικού συστήματος (V, Nb,

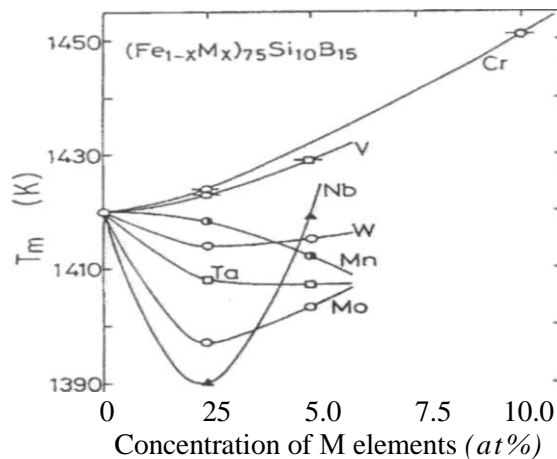
Ta, Cr, Mo, W) επιφέρει μεγάλη αύξηση στην τιμή του κρίσιμου πάχους δείγματος για το σχηματισμό ομοιόμορφης άμορφης φάσης στο υλικό.

Η ομοιόμορφη, άμορφη φάση σχηματίζεται μόνο στην περίπτωση που το τήγμα αποψύχεται ταχύτατα από τη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) στη θερμοκρασία υαλώδους μετασχηματισμού ( $T_g$ ). Επομένως η ικανότητα σχηματισμού άμορφης φάσης βελτιώνεται με την αύξηση του λόγου  $T_g/T_m$ , είτε με μείωση της  $T_m$ , είτε με αύξηση της  $T_g$ .

Οι μεταβολές στις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης των κραμάτων με αντικατάσταση των μετάλλων μετάπτωσης Fe, Co με V, Nb, Ta, Cr, Mo, W φαίνονται στα Σχήματα 3 και 4 αντίστοιχα. Οι μελέτες των Donald και Davies, έδειξαν ότι το σφάλμα με χρήση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης  $T_X$  αντί της  $T_g$ , στην εκτίμηση της ευκολίας των κραμάτων να σχηματίζουν μεταλλικά γυαλιά είναι μικρό. Κατά την προσθήκη των στοιχείων αυτών παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και σχετική μείωση της θερμοκρασίας τήξης, γίνεται δε φανερό ότι η αύξηση της  $T_X$  εμφανίζει μεγαλύτερη επίδραση στην ευκολία σχηματισμού άμορφης φάσης και δείχνει να την σταθεροποιεί, σε σχέση με τη μείωση της θερμοκρασίας τήξης.



**Σχήμα 3.** Μεταβολή της  $T_X$  άμορφων των κραμάτων  $(Fe_{1-x}M_x)_{75}Si_{10}B_{15}$  συναρτήσει της περιεκτικότητας σε  $M=Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Al$ . (Διδακτορική Διατριβή, Δέσποινας Κεπατσόγλου 2006).



**Σχήμα 4.** Μεταβολή της  $T_m$  άμορφων των κραμάτων  $(Fe_{1-x}M_x)_{75}Si_{10}B_{15}$  συναρτήσει της περιεκτικότητας σε  $M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn$ . (Διδακτορική Διατριβή, Δέσποινας Κεπαπτσόγλου 2006).

### 1.5 Τεχνικές παρασκευής άμορφων μεταλλικών υλικών

Από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς για την παρασκευή άμορφων μεταλλικών υλικών (Vapor deposition, electro-deposition, sputtering), η πλέον ενδιαφέρουσα και με δυνατότητα εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η χύτευση άμορφης μεταλλικής ταινίας (ribbon), απευθείας από το τήγμα (rapid quenching from the melt). Η μέθοδος κατασκευής, συνίσταται στην εκτόξευση τηγμένου μεταλλικού υλικού, σε ταχέως κινούμενο μεταλλικό υπόστρωμα, συνήθως περιστρεφόμενο μεταλλικό κύλινδρο (Chill block melt spinning: CBMS). Με βάση τη μέθοδο αυτή έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές με ένα ή δύο περιστρεφόμενους κυλίνδρους κ.λ.π. Παρά το γεγονός ότι η μελέτη γύρω από την παραγωγή άμορφων μεταλλικών υλικών με τη μέθοδο της ταχείας ψύξης από το τήγμα είναι εκτενής, εμφανίζονται σημαντικές δυσκολίες στην ακριβή μαθηματική περιγραφή της καθώς τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας πραγματοποιούνται σχεδόν ακαριαία. Έτσι, η μελέτη των παραμέτρων της μεθόδου, συχνά βασίζεται σε εμπειρικές εξισώσεις.

Μεγάλο ενδιαφέρον σήμερα παρουσιάζουν και οι τεχνικές παραγωγής άμορφων ταινιών (φιλμς) με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε το 1950 και σήμερα παρουσιάζει έντονη δραστηριότητα. Τα παραγόμενα επιμεταλλωμένα υλικά, προορίζονται κυρίως για ηλεκτρονικές εφαρμογές.



Σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το πολύ χαμηλό κόστος (σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές παραγωγής άμορφων υλικών) και η ευκολία με την οποία μπορεί να στηθεί μια τέτοια διάταξη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Η υπάρχουσα τεχνογνωσία και η μελέτη της κατασκευής άμορφων μαγνητικών ταινιών, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: την ανάπτυξη της βέλτιστης σύστασης του μητρικού κράματος (mother alloy) και τη βελτίωση αυτής καθεαυτής της τεχνικής κατασκευής, με το μαθηματικό προσδιορισμό των παραμέτρων, για την συνεχή πλέον παραγωγή μεταλλικών γυαλιών με βελτιωμένες ιδιότητες για νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθούν, τα σημαντικότερα βήματα στην τεχνολογία κατασκευής άμορφων μαγνητικών ταινιών, αλλά και στην σύσταση των, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πάνω στο θέμα.

### 1.6 Εφαρμογές άμορφων μαγνητικών υλικών

Ο Luborsky πραγματοποίησε το 1978 αποτίμηση, των μελλοντικών εφαρμογών των άμορφων κραμάτων. Το βασικό χαρακτηριστικό των πρώτων άμορφων κραμάτων που κατασκευάστηκαν ήταν οι χαμηλές απώλειες, σε συνδυασμό όμως με μικρότερες τιμές επαγωγής. Το σύννηθες υλικό που χρησιμοποιούταν, ήταν Fe- 2,3% Si με  $4\pi M_s = 2T$ . Συγκριτικά, το άμορφο  $Fe_{80}B_{20}$  είχε τιμή  $4\pi M_s = 1,6 T$ . Οι εφαρμογές που συμπεριλήφθησαν στη μελέτη του Luborsky περιελάμβαναν μετασχηματιστές ισχύος, μαγνητικές ασπίδες, ηχητικές γραμμές καθυστέρησης, tensile stress transducers, transverse filters. Οι Warlimont και Boll ανασκόπησαν τις ιδιότητες των άμορφων υλικών με βάση τις εφαρμογές στην ηλεκτρονική. Ειδικό βάρος δίνεται στη μαγνήτιση κορεσμού, τη διαπερατότητα, στην υστέρηση και τις απώλειες λόγω δινορευμάτων καθώς και τις μαγνητοελαστικές ιδιότητες. Οι εφαρμογές που εισηγούνται για τα άμορφα μαγνητικά υλικά περιλαμβάνουν: μετασχηματιστές ισχύος 400 Hz, μαγνητοελαστικούς μορφομετατροπείς, μαγνητικές ασπίδες, μαγνητικές κεφαλές για εφαρμογές αποθήκευσης δεδομένων.

Τα τελευταία χρόνια, οι εφαρμογές των άμορφων μαγνητικών υλικών επεκτείνονται και σε εφαρμογές ηλεκτρικών κινητήρων υψηλής ιπποδύναμης, μετασχηματιστών μεγάλης απόδοσης, αισθητήρων, ενώ σημαντικά βήματα πραγματοποιούνται στο χώρο των ηλεκτρονικών μέσων καταγραφής με πολύ μεγάλες χωρητικότητες και ταχύτητες καταγραφής πληροφορίας.

Νέες, βελτιωμένες τεχνικές παραγωγής, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη κραμάτων πολύπλοκων συνθέσεων, οδηγούν στην παραγωγή υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες στην κατεύθυνση των εφαρμογών αυτών, ενώ αποδεικνύεται ότι με τη βοήθεια τεχνικών ανόπτησης υπό φορτίο, στρέψη και μαγνητικό πεδίο, οδηγούν σε ιδιαίτερα υψηλής απόδοσης υλικά. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ιδιαίτερα σημαντική για τις εφαρμογές αυτές θεωρείται και η απόδοση των άμορφων μαγνητικών υλικών κατά την μηχανική καταπόνηση καθώς και σε συνθήκες διάβρωσης. Βασική αδυναμία στην ευρεία εμπορική χρήση των άμορφων μεταλλικών κραμάτων, είναι η μεγάλη εγκατεστημένη ισχύς άλλων κλασικών μεθόδων παραγωγής μαγνητικών υλικών. Ακόμα οι εκμεταλλεύσιμες μαγνητικές ιδιότητες εμφανίζονται σε κράματα πολύπλοκης σύνθεσης, που συχνά περιέχουν δυσεύρετα και ιδιαίτερα ακριβά στοιχεία που ανεβάζουν πολύ το κόστος παραγωγής. Οι έρευνες στο πεδίο των άμορφων υλικών στρέφονται στην ανάπτυξη:

1. μεθόδων παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα.
2. μαλακών μαγνητικών υλικών υψηλής μαγνητικής διαπερατότητας, μεγάλων τιμών μαγνήτισης κορεσμού και παραμένουσας μαγνήτισης, χαμηλές απώλειες (λόγω υστέρησης και δινορευμάτων), με δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες
3. υψηλής ενέργειας μόνιμων μαγνητών, με δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες
4. βελτιωμένη μηχανική αντοχή και αντοχή στη διάβρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας
5. ανάπτυξη νέων γεωμετριών μαγνητικών συσκευών που θα εκμεταλλεύονται πλήρως τα νέα υλικά.

Η έρευνα στο πεδίο της εφαρμογής των άμορφων μαγνητικών υλικών προσανατολίζεται σε τρεις βασικές κατηγορίες τεχνολογικών εφαρμογών:

- Αισθητήρες
- Μορφομετατροπείς
- Μέσα καταγραφής δεδομένων

#### 1.6.1 Εφαρμογές χαμηλών συχνοτήτων

##### **Οικιακοί μετασχηματιστές**

Πάρα το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια δεν έχει σημειωθεί ιδιαίτερη πρόοδος στις χημικές συνθέσεις των άμορφων κραμάτων του Fe που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μετασχηματιστών, σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στις διαδικασίες παραγωγής και επεξεργασίας. Αυτές περιλαμβάνουν βελτίωση της ποιότητας επιφανείας των άμορφων μεταλλικών ταινιών, που είχε σαν

αποτέλεσμα τη βελτίωση του παράγοντα επιφανειακής προστασίας. Ο μέσος όρος του παράγοντα αυτού ήταν 75% πριν από 10 περίπου χρόνια, ενώ τώρα ξεπερνά το 85%. Το πλεονέκτημα της αύξησης αυτής αντικατοπτρίζεται στη μείωση του όγκου του πυρήνα, που συνεπάγεται μείωση του όγκου των υπολοίπων υλικών του μετασχηματιστή, δηλαδή μείωση του κόστους κατασκευής του.

Η χρήση τέτοιου είδους μετασχηματιστών έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της εκπομπής ρύπων CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Μόνο στην Ιαπωνία η αντικατάσταση των συμβατικών μετασχηματιστών οδήγησε σε μείωση της τάξης των 4 εκατ. τόνων το χρόνο. Το διπλό πλεονέκτημα της χρήσης άμορφων κραμάτων, δηλαδή εξοικονόμηση ενέργειας και μείωση της εκπομπής τοξικών αερίων θα είναι πολύ σύντομα ορατό στην Ιαπωνία, ενώ ήδη αρκετές χώρες υιοθετούν τη χρήση άμορφων κραμάτων, σαν βήμα προς την επίλυση του ενεργειακού προβλήματος.

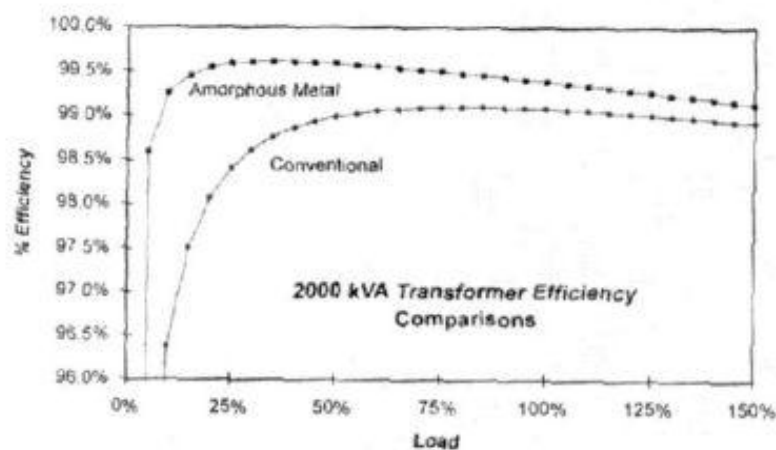
Όπως φαίνεται στον πίνακα 2, η επίδραση της μείωσης των απωλειών του πυρήνα είναι υπολογίσιμη για μονάδες μετασχηματιστών βιομηχανικής κλίμακας. Στην Ευρώπη η πλειοψηφία των βιομηχανικών μετασχηματιστών έχουν εύρος ισχύος πάνω από 300kVA. Παρόμοιο επίπεδο οικονομίας ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί αν χρησιμοποιηθούν άμορφα κράματα σαν πυρήνες μετασχηματιστών.

Εύρος ισχύος (kVA)	Si-Fe (W) (σε λειτουργία)	Si-Fe (W) (μεγ. Απόδ.)	Άμορφο μεταλλικό υλικό (W)
50(1 φάση)	210	105	35
300 (3 φάσεις)	1000	500	165

Πίνακας 2. Σύγκριση απωλειών (χωρίς φορτίο) μεταξύ των κρυσταλλικών πυρήνων Si-Fe (σε λειτουργία και μέγιστης απόδοσης) και πυρήνων μετασχηματιστών από άμορφες μεταλλικές ταινίες.

Η χρήση τέτοιων μετασχηματιστών με άμορφο πυρήνα στην Ιαπωνία, έδειξε κατά μέσο όρο μεγαλύτερες απώλειες από ότι οι αντίστοιχοι οικιακοί μετασχηματιστές. Πάντως έχει σημειωθεί σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας σε εγκαταστάσεις όπου οι συμβατικοί πυρήνες έχουν αντικατασταθεί με πυρήνες από άμορφο υλικό. Οι περισσότεροι από του συμβατικούς μετασχηματιστές περιέχουν λάδι. Σε ορισμένα όμως περιβάλλοντα εργασίας, όπου υπάρχει κίνδυνος πυρκαγιάς χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι ξηροί μετασχηματιστές.

Έχει αναπτυχθεί σημαντικός αριθμός μετασχηματιστών τέτοιου τύπου και μάλιστα με αποδόσεις που αγγίζουν το 99,5%. Στο Σχήμα 5 φαίνεται σύγκριση της απόδοσης συναρτήσεως του φορτίου μεταξύ ενός σχηματιστή με άμορφο πυρήνα και ενός συμβατικού μετασχηματιστή άεργου ισχύος 2000 kVA. Η διαφορά στην απόδοση αντιστοιχεί περίπου σε μείωση εκπομπής CO<sub>2</sub> κατά 1000 τόνους σε μία περίοδο 30 ετών, όταν οι μετασχηματιστές χρησιμοποιούνται με φορτίο που κατά μέσο όρο δεν ξεπερνά το 60%.



Σχήμα 5. Σύγκριση απόδοσης μετασχηματιστή ξηρού τύπου 2000kVA - μετασχηματιστή με άμορφο υλικό.

### 1.6.2 Εφαρμογή υψηλών συχνοτήτων

#### Αισθητήρες ασφάλειας και μαγνητικοί αισθητήρες

Στις μέρες μας χρησιμοποιούνται τρία είδη αισθητήρων ασφάλειας (security sensors), η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο συντονισμό σε ραδιοσυχνότητες, αρμονική διέγερση μαλακών μαγνητικών υλικών και μαγνητοελαστικό συντονισμό αντίστοιχα. Στα δύο τελευταία συστήματα χρησιμοποιείται συνδυασμός μαλακών και ημί-σκληρων μαγνητών. Άμορφα μέταλλα με υψηλές τιμές διαπερατότητας και χαμηλές μαγνητικές απώλειες είναι κατάλληλα για ανιχνευτές κωδικών αποθήκης σε αρμονικά συστήματα. Αντίθετα τα μαγνητοελαστικά συστήματα συντονισμού, απαιτούν markers που συντονίζονται μηχανικά στην συχνότητα του επιβαλλόμενου πεδίου. Άμορφα

υλικά με υψηλές τιμές διαπερατότητας, μέση μαγνητοσυστολή, μέση μαγνητική ανισοτροπία και σχετικά μεγάλες τιμές επαγωγής προτιμώνται για τέτοιου είδους εφαρμογές. Τα άμορφα κράματα Fe-Ni χρησιμοποιούνται στην «όπως-χυτεύθηκε» κατάσταση, ενώ πρόσφατη εξέλιξη περιλαμβάνει την κατασκευή ανιχνευτών που χρησιμοποιούν τις συνδυασμένες μαγνητοελαστικές ιδιότητες των άμορφων κραμάτων Fe-Ni-Co.

Στο πεδίο των μαγνητικών αισθητήρων, έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός εφαρμογών με βάση το φαινόμενο της μαγνητοεμπέδησης. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε αρχικά σε μη μαγνητοσυστολικά άμορφα σύρματα, αλλά έχει επίσης παρατηρηθεί και σε άμορφες ταινίες. Καθώς η απαραίτητη διαμόρφωση των μαγνητικών περιοχών είναι εφικτή, είναι αναμενόμενο ότι αισθητήρες μεγάλης ευαισθησίας, θα αναπτυχθούν πολύ σύντομα.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί, μεγάλος αριθμός μαγνητικών αισθητήρων η λειτουργία των οποίων βασίζεται στο φαινόμενο της μαγνητοσυστολής. Οι αισθητήρες αυτοί περιλαμβάνουν αισθητήρες πεδίου, μετατόπισης, δύναμης καθώς και αισθητήρες καταγραφής (δηλαδή κεφαλές εγγραφής και ανάγνωσης μαγνητικών μέσων) για πλήθος εφαρμογών.

### **1.6.3 Νανοκρυσταλλικά υλικά**

Τελευταία έχει επίσης βρεθεί ότι σε ορισμένα κράματα, κατάλληλη θερμική κατεργασία της άμορφης δομής οδηγεί στο σχηματισμό εξαιρετικά λεπτών, μαλακών μαγνητικών νανοκρυσταλλικών κόκκων, τυχαία διασκορπισμένων σε άμορφη μήτρα. Η δομή αυτή δίνει ιδιότητες, ανώτερες από αυτές των κλασικών μαγνητικών υλικών. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά σαν νανοκρυσταλλικά υλικά.

Το ποσοστό όγκου της νανοκρυσταλλικής φάσης μπορεί να φτάσει το 50%, ενώ το υπόλοιπο συμπληρώνεται από άμορφη δομή που αποτρέπει τη μεγέθυνση των κόκκων της νανοκρυσταλλικής δομής. Η επίτευξη τέτοιων ιδιοτήτων υψηλής απόδοσης σε υλικά, απαιτεί βαθιά γνώση των θερμοδυναμικών συνθηκών, που αφορούν το σχηματισμό άμορφης δομής και των μετασταθών άμορφων, πολύ ή νανοκρυσταλλικών φάσεων, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος των κατάλληλων μετασχηματισμών φάσεων που θα οδηγήσουν στις επιθυμητές μικροδομές. Μέχρι στιγμής, υπάρχει έλλειψη επιστημονικής κατανόησης της θερμοδυναμικής των δομών αυτών, σε συνάρτηση της χημικής σύστασης και των συνθηκών παραγωγής. Επιπλέον η υπάρχουσα βιβλιογραφία πάνω στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων τέτοιων μετασταθών υλικών και της

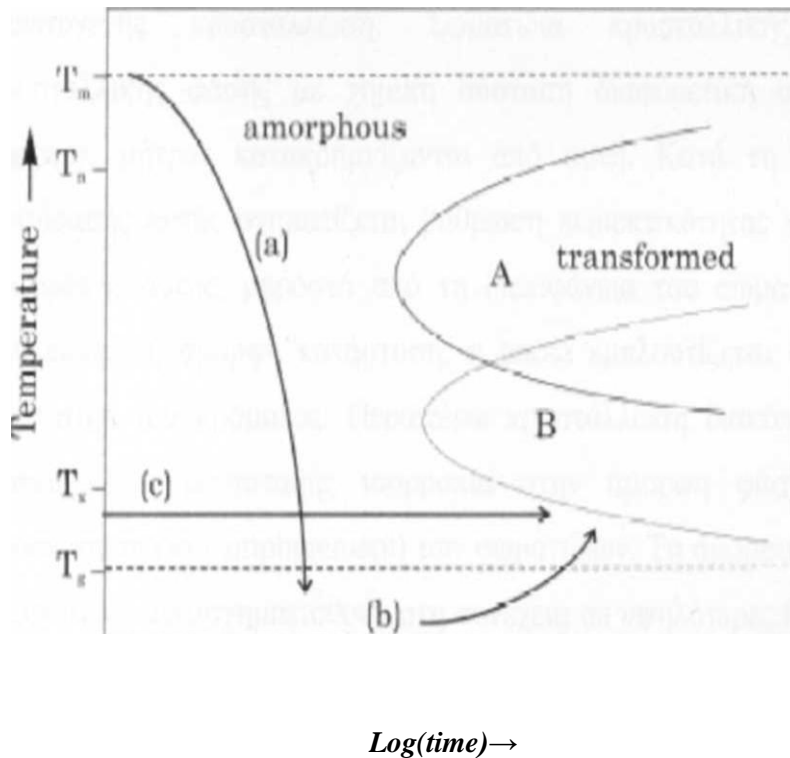
συμπεριφοράς τους μακροχρόνια, είναι ακόμα φτωχή. Η δυνατότητα πρόβλεψης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και διαδρομών μετασχηματισμών φάσεων με χρήση διαγραμμάτων φάσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική στον έλεγχο της μικροδομής που θα προκύψει και βοηθά στην επιλογή των συνθηκών και των κραματικών στοιχείων.

Η έλλειψη γνώσης πάνω στη σχέση θερμοδυναμικών καταστάσεων - ιδιοτήτων περιορίζει μέχρι στιγμής, την εκμετάλλευση αυτών των μετασταθών υλικών σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές.

## **2. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ**

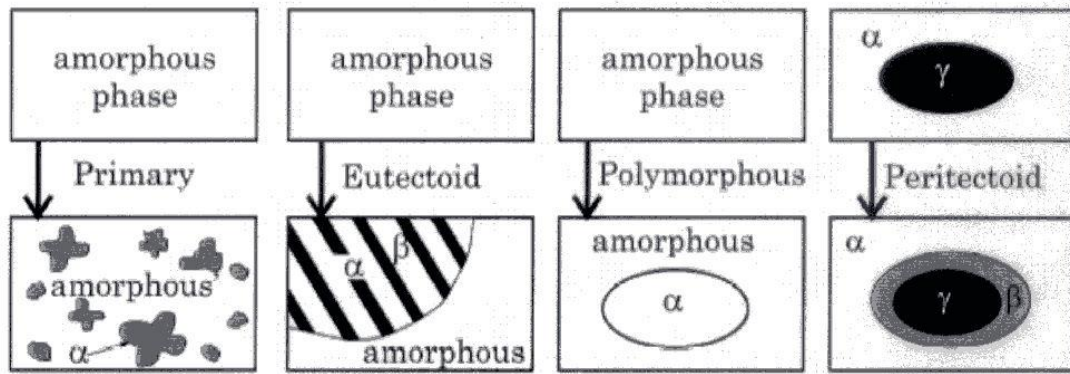
Οι αλλαγές φάσης σε μεταλλικά συστήματα λαμβάνουν χώρα με πυρήνωση και διάδοση των ορίων μιας φάσης (που αναφέρονται και ως μεγέθυνση). Ο ρυθμός των μετασχηματισμών είναι συνδυασμός ανεξάρτητων διεργασιών πυρήνωσης και μεγέθυνσης, σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη μητρική φάση.

Η μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση λαμβάνει χώρα μέσω θερμικά ενεργοποιημένων διεργασιών πυρήνωσης και μεγέθυνσης, αντίστοιχων ή παρόμοιων με αυτές που λαμβάνουν χώρα σε τήγματα κάτω από τη θερμοκρασία liquidus. Όμως η μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση συνήθως λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς μετασταθών φάσεων, αντί φάσεων ισορροπίας, ξεκινώντας από τις φάσεις χαμηλής θερμοκρασίας προς τις φάσεις υψηλότερων θερμοκρασιών. Σχηματική προσέγγιση αυτής της διαδικασίας δίνεται μέσω του διαγράμματος συνεχούς απόψυξης του σχήματος 6. Η άμορφη κατάσταση επιτυγχάνεται μέσω ταχείας απόψυξης (καμπύλη (α) από τη θερμοκρασία τήξης  $T_m$  κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ ), τόσο γρήγορα όσο χρειάζεται για να αποφευχθεί η πυρήνωση της κρυσταλλικής φάσης ισορροπίας A (στο διάγραμμα η θερμοκρασία διακρίνεται σαν θερμοκρασιακή πυρήνωση  $T_n$ ). Δυναμική (καμπύλη (b) ) ή ισοθερμοκρασιακή (καμπύλη (c) ) θέρμανση έχει σαν αποτέλεσμα την κρυστάλλωση της φάσης χαμηλότερης θερμοκρασίας B, σε θερμοκρασία  $T_x$  ή χρόνο  $t_x$  κρυστάλλωσης, αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.** Σχηματική προσέγγιση ενός διαγράμματος TTT, σχηματισμού της άμορφης κατάστασης σε μεταλλικά κράματα, (διαδρομή (a)) αποφεύγοντας την κρυστάλλωση της φάσης ισορροπίας A. Δυναμική (διαδρομή (b)) ή ισοθερμοκρασιακή (διαδρομή (c)) θέρμανση του άμορφου κράματος οδηγεί στο σχηματισμό της φάσης B.

Κατά την κλασσική προσέγγιση, ο βασικός μηχανισμός κρυστάλλωσης είναι η βραχείας ή μακράς κλίμακας μετακίνησης ατόμων, σε αποστάσεις κατάλληλες για το σχηματισμό σταθερών πυρήνων. Οι πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού της άμορφης σε κρυσταλλική κατάσταση με βάση την κλασσική προσέγγιση δίνονται από τους Herold and Koster για το διμερές σύστημα Fe-B (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Σχηματικό διάγραμμα συνήθων τύπων κρυστάλλωσης από την άμορφη κατάσταση από τους Herold and Koster. (Διδακτορική Διατριβή, Δέσποινας Κεραπτσόγλου 2006).

1. Πρωτογενής κρυστάλλωση. Σωματίδια κρυσταλλικής ή quasi-κρυσταλλικής φάσης με χημική σύσταση διαφορετική από αυτή της άμορφης μήτρας κατακρημνίζονται από αυτή. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυτής σχηματίζεται βάθμωση περιεκτικότητας των στοιχείων της φάσης αυτής, μπροστά από τη διεπιφάνεια του σωματιδίου με την υπολειπόμενη άμορφη κατάσταση, η οποία εμπλουτίζεται στα υπόλοιπα συστατικά του κράματος. Περαιτέρω κρυστάλλωση διακόπτεται εφόσον επιτευχθεί η μετασταθής ισορροπία στην άμορφη φάση ή μαλακή πρόσκρουση (soft-impingement) των σωματιδίων. Τα άμορφα υπολείμματα μπορούν να μετασχηματισθούν στη συνέχεια σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η κρυσταλλική φάση λειτουργεί σαν προτιμώμενες θέσεις ετερογενούς πυρήνωσης. Στην κλασσική προσέγγιση, οι ρυθμοί μεγέθυνσης κατά την πρωτογενή κρυστάλλωση είναι παραβολικοί στο χρόνο, με τη διάχυση όγκου (ατομική διάχυση μακράς κλίμακας) να είναι το στάδιο που ελέγχει τη διεργασία. Η ναοκρυσταλλική δομή είναι ένα παράδειγμα κατακρήμνισης, κρυσταλλικών μεγέθους νανομέτρων από άμορφους προδρόμους.
2. Ευτηκτοειδής κρυστάλλωση. Δύο κρυσταλλικές φάσεις μεγαλώνουν ταυτόχρονα από την άμορφη μήτρα με μια ασυνεχή αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει τη μεγαλύτερη κινητήριο δύναμη και μπορεί να λάβει χώρα σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο φάσεων. Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού δεν υπάρχει διαφορά στη συγκέντρωση εκατέρωθεν του πεδίου αντίδρασης. Τα συστατικά χωρίζονται σε δύο φάσεις μέσα, πριν ή μετά το πεδίο αντίδρασης, έχοντας σαν αποτέλεσμα οι ρυθμοί μεγέθυνσης της ευτηκτοειδούς αντίδρασης να είναι χαμηλότεροι αυτών της πολυμορφικής αντίδρασης. Η μεγέθυνση γενικά ελέγχεται από τη διάχυση στη διεπιφάνεια κι εξαρτάται από το πάχος του πεδίου αντίδρασης.



3. Η πολυμορφική κρυστάλλωση περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας κρυσταλλικής φάσης, από την άμορφη μήτρα χωρίς καμία αλλαγή στη συγκέντρωση. Η παραγόμενη φάση είναι υπέρκορο κρυσταλλικό κράμα, μετασταθής ή σταθερή κρυσταλλική φάση, που αργότερα μπορεί να μετασχηματισθεί με επακόλουθες αντιδράσεις σε πιο σταθερές φάσεις, ή φάσεις ισορροπίας. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε συγκεντρώσεις κοντά στη συγκέντρωση καθαρού μετάλλου, ή ένωσης. Η πολυμορφική κρυστάλλωση είναι μαζική με μεγάλους ρυθμούς μεγέθυνσης. Ο μηχανισμός ενδιάμεσος, μεταξύ αντιδράσεων ισορροπίας και μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, δηλαδή περιλαμβάνει τοπική αναδιάταξη ατόμων ή ομάδων ατόμων στο χώρο.
4. Περιτηκτοειδής κρυστάλλωση. Μια σταθερή φάση β μεγαλώνει κατά την περικτηκτοειδή αντίδραση, στη διεπιφάνεια της μετασταθούς φάσης γ η οποία είναι εγκιβωτισμένη στην άμορφη φάση α. Η μικροδομή που προκύπτει είναι σωματίδια της φάσης που περικλείονται από ένα στρώμα της φάσης β και είναι εγκιβωτισμένα στη φάση α. Οι ρυθμοί μεγέθυνσης είναι παραβολικοί και μειώνονται με αύξηση του πάχους του στρώματος της φάσης β ενώ το στάδιο που ελέγχει τη διεργασία είναι η διάχυση διαμέσου του στρώματος αυτού.

Σύμφωνα με τη θεωρία των εμβρύων (cluster approach) ο μηχανισμός που ελέγχει την κρυστάλλωση σχετίζεται με τη συντεταγμένη μετακίνηση πολλών ατόμων, αντί μοναδικών ατομικών διεργασιών ή τουλάχιστον συμμετοχή των εμβρύων στις διεργασίες κρυστάλλωσης. Τα έμβρυα (clusters) θεωρούνται σταθερές ή quasi-σταθερές μονάδες μεγέθους κάτω του κρίσιμου μεγέθους πυρήνα και η συμμετοχή τους στην κρυστάλλωση καλύπτεται συχνά υπό το γενικό πρίσμα της ιξώδους ροής. Διαφορετικά κινητικά μοντέλα που περιγράφουν την κρυστάλλωση των μεταλλικών υάλων, για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των διεργασιών. Παρότι η ορθότητα τους έχει αρκετές φορές αμφισβητηθεί, τα μοντέλα που απαντώνται συχνότερα στη βιβλιογραφία είναι ο εκθετικός νόμος, γνωστός και σαν ανάλυση Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (ή Kolmogorov και Erofeev), που εφαρμόζεται σε πειράματα γραμμικής θέρμανσης. Τα νεότερα κινητικά μοντέλα είναι συχνά τροποποιήσεις του εκθετικού νόμου, ενώ προτείνονται και αναλυτικά ή φαινομενολογικά μοντέλα με κοινό στόχο το μακροσκοπικό προσδιορισμό του μηχανισμού της κρυστάλλωσης των μεταλλικών υάλων.

## 2.1 Σιδηρομαγνητικά άμορφα και νανο-κρυσταλλικά κράματα

Ο σχηματισμός υάλου έχει μελετηθεί σε πλήθος μετασταθών συστημάτων, πολλά από τα οποία προορίζονταν για τεχνολογικές εφαρμογές. Ξεκινώντας από διμερή προς πολυκραματικά συστήματα συνήθως περιλαμβάνουν σιδηρομαγνητικά στοιχεία μετάπτωσης (Late Transition Metals Fe - Co - Ni) σε συνδυασμό με μεταλλοειδή στοιχεία (B, C, P, Si) και/ή Early Transition Metals (Nb, Zr, Hf κ.λ.π.). Τα προηγούμενα χρόνια έντονη προσοχή δόθηκε στα διμερή και τριμερή κράματα του Fe- λόγω των καλών μαλακών μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Τα διμερή κράματα Fe-B έχουν αποτελέσει τη βάση μελέτης των δομικών μαγνητικών ιδιοτήτων των άμορφων κραμάτων και τη βάση παραγωγής των περισσοτέρων άμορφων και νανο-κρυσταλλικών κραματικών συνθέσεων.

Νανο-κρυσταλλικά αναφέρονται τα κράματα τα οποία τυπικά έχουν μέγεθος κόκκου της τάξης των 1-50 nm.

### **3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ**

Ο έλεγχος της δομής και η εξακρίβωση ποιοτικών και δομικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων έγιναν με τις μεθόδους X.R.D. και S.E.M.

#### **3.1 Περίθλαση Ακτίνων -X ( X-Ray Diffraction )**

##### **3.1.1 Γενικά**

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων X (XRD) αποτέλεσε το θεμέλιο λίθο της επιστήμης του εικοστού αιώνα. Η ανάπτυξη αυτής της μεθόδου έπαιξε ρόλο καταλυτικό για την περαιτέρω ανάπτυξη της επιστήμης στερεάς κατάστασης και βοήθησε στην καλύτερη κατανόηση των χημικών δεσμών των υλικών. Η μέθοδος XRD είναι απαραίτητη στην έρευνα και την ανάπτυξη των υλικών διότι πολλά υλικά και μεταλλεύματα δεν είναι διαθέσιμα σε μονοκρυσταλλική μορφή. Παγκοσμίως χρησιμοποιούνται 10000-20000 περιθλασίμετρα κονιών (powder diffractometer) και 160000 πρότυπα διαγράμματα κονιών βρίσκονται σε ηλεκτρονική βάση δεδομένων Powder Diffraction File (PDF). Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να μελετηθούν οποιαδήποτε πολυκρυσταλλικά δοκίμια καθώς και μονολιθικά στερεά, λεπτά φιλμ και κονίες. Η περίθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών κελιών των κρυστάλλων. Στις εφαρμογές της XRD συμπεριλαμβάνονται οι εξής:

- Ποιοτική ταυτοποίηση των φάσεων ενός δοκιμίου. Αυτό πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το διάγραμμα ( διάγραμμα έντασης συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$  ) του δοκιμίου ως "δακτυλικό αποτύπωμα" και συγκρίνοντας το με κάποιο από τα πρότυπα διαγράμματα κάποιων ήδη μελετημένων κονιών που είναι αποθηκευμένα στη βάση δεδομένων του λογισμικού του XRD.
- Ποσοτική ανάλυση της συγκέντρωσης κάθε υπάρχουσας φάσης σε ένα πολυφασικό δοκίμιο.
- Προσδιορισμός των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας (unit cell metrics) όπως σχήμα και μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας.

- Προσδιορισμός των συναρτήσεων κατανομής που περιγράφουν την κρυσταλλική προέλευση σε πολυκρυσταλλικά υλικά.
- Μπορούν να προσδιορισθούν τοπικά εφαρμοσμένες καταπονήσεις (τάσεις) μετρώντας την εκτατική παραμόρφωση των κρυστάλλων που συνθέτουν ένα μονολιθικό σώμα.
- Προσδιορίζονται επίσης τα χαρακτηριστικά της μικροδομής ενός πολυκρυσταλλικού υλικού συμπεριλαμβανομένου του σχήματος των κρυστάλλων, των μικρο-εκτατικών παραμορφώσεων (microstrain) μεταξύ των κρυστάλλων, καθώς και των ατελειών των πυκνοτήτων (defect densities).
- Τεχνικές in situ υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αερίων, θερμοκρασίας, πίεσης και μηχανικού φορτίου είναι ένας τρόπος προσδιορισμού των διαγραμμάτων φάσεων και της κινητικής αντιδράσεων καθώς και ένας τρόπος ανίχνευσης τυχόν αλλαγών που έχουν υποστεί τα υλικά κατά τη διάρκεια της σύνθεσης τους και άλλων διεργασιών.
- Προσδιορισμός εντάσεων των δεσμών στον κρύσταλλο καθώς και αποστάσεων και γωνιών των δεσμών στον κρύσταλλο. Οι παραπάνω εφαρμογές είναι αυστηρά για πολυκρυσταλλικά υλικά. Πρέπει να τονίσουμε όμως ότι τα περιθλασίμετρα κόνεων [Powder Diffractometers] μπορούν να εξοπλισθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να μελετήσουν λεπτά φιλμ με χρήση ανακλαστικότητας ακτίνων X [X-ray Reflectivity] και περίθλαση υψηλής ευκρίνειας [High-Resolution Diffraction].

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι από ένα διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X μπορούμε να αντλήσουμε τις εξής πληροφορίες:

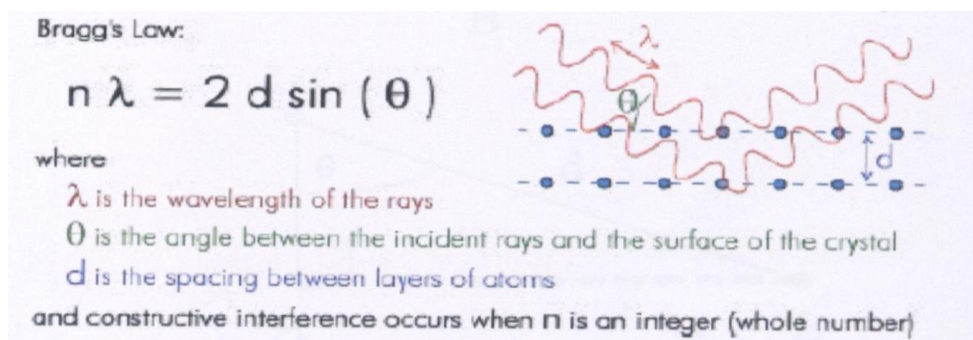
- από τη θέση των κορυφών λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με το κρυσταλλικό σύστημα και το μέγεθος του βασικού κελιού.
- η ένταση των κορυφών μας δείχνει το περιεχόμενο του βασικού κελιού και μια ποσοτική ανάλυση των φάσεων.
- από το σχήμα των κορυφών πληροφορούμαστε για το μέγεθος του κρυσταλλίτη, την ανομοιογενή καταπόνηση καθώς και τις ατέλειες του κρυστάλλου

Αν σε διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X παρατηρηθεί διεύρυνση των κορυφών τότε αυτή μπορεί να αποδοθεί σε:

- i) σφάλματα του οργάνου, όπως ατελή οπτικά συστήματα, διασπορά του μήκους κύματος, διαφάνεια του δείγματος ή μη ορθή τοποθέτηση του δείγματος.
- ii) Διακριτό μέγεθος του κρυσταλλίτη

iii) Κρυσταλλική καταπόνηση, που μπορεί να είναι ομοιογενής καταπόνηση που εκφράζεται με μετατόπιση κορυφών ή ανομοιογενής καταπόνηση που εκφράζεται με διεύρυνση των κορυφών.

### 3.1.2 Εξίσωση των Bragg

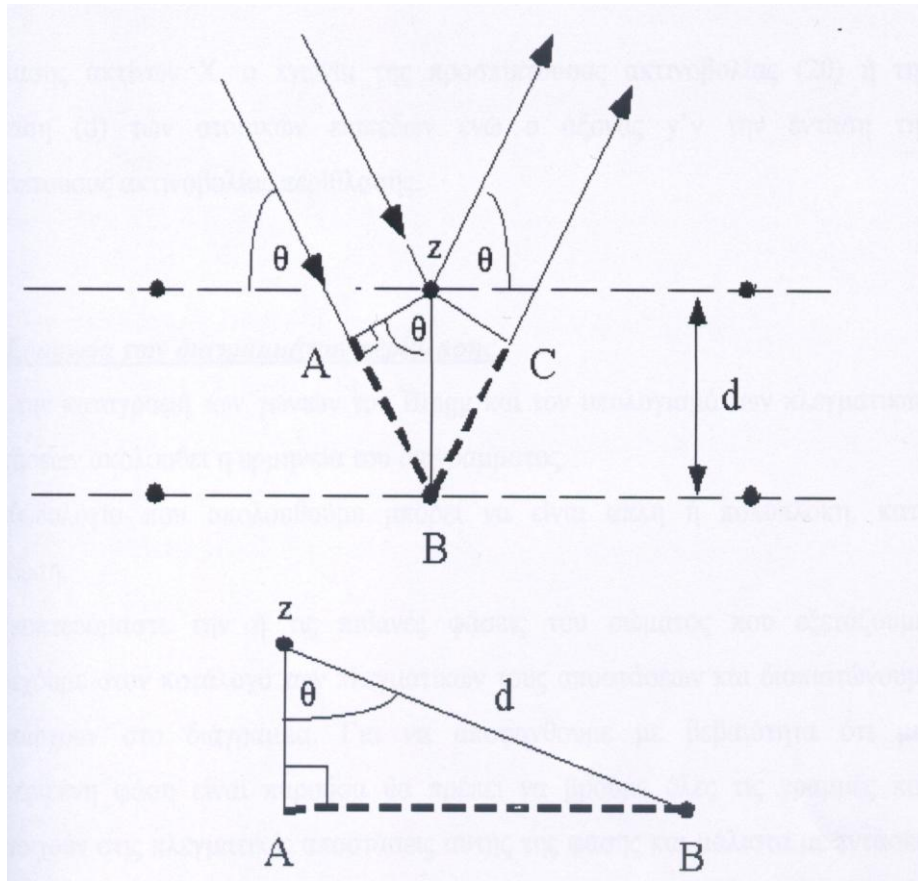


**Σχήμα 8.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθήκης του Bragg. (Διπλωματική εργασία Φλωροπούλου Βηθλεέμ, 2007)

Η συνθήκη του Bragg διατυπώθηκε πρώτη φορά από τους Βρετανούς Φυσικούς W. H. Bragg και τον υιό του W.L. Bragg το 1913 και εξηγεί γιατί οι κρύσταλλοι φαίνεται να ανακλούν δέσμη ακτίνων X σε ορισμένες γωνίες πρόσπτωσης ( $\theta$ ). Ισχύει δε η σχέση :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

όπου η παράμετρος ( $d$ ) συμβολίζει την απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων στον κρύσταλλο, ( $\lambda$ ) είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X και ( $n$ ) είναι ένας ακέραιος αριθμός. Η συνθήκη του Bragg μπορεί να αποδειχθεί με τη βοήθεια του σχήματος 9. Βάσει του σχήματος, οι ακτίνες της προσπίπτουσας δέσμης είναι παράλληλες και σε φάση μεταξύ τους. Ας υποθεθεί ότι μια ακτίνα προσπίπτει υπό γωνία ( $\theta$ ) πάνω στο άτομο Z, ενώ η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει την πορεία της μέχρι να συναντήσει το επόμενο επίπεδο και να διαχυθεί από το άτομο B.



**Σχήμα 9.** Γεωμετρική απεικόνιση της συνθήκης του Bragg.  
(Διπλωματική εργασία Φλωροπούλου Βηθλεέμ, 2007)

Η δεύτερη δέσμη πρέπει να ταξιδέψει μια επιπλέον απόσταση (AB+BC) αν οι δύο δέσμες πρέπει να συνεχίσουν να είναι παράλληλες. Η επιπλέον αυτή απόσταση πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) ώστε οι φάσεις των δύο ακτίνων να είναι ίδιες:

$$n\lambda = AB + BC$$

Αν (d) είναι η υποτείνουσα του τριγώνου ABZ:

$$AB = d \sin \theta$$

Όμως AB=BC οπότε:

$$n\lambda = 2AB = 2d \sin \theta$$

Η ύπαρξη της συνθήκης του Bragg είναι χρήσιμη, διότι τις γωνίες εκείνες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στις οποίες θα συμβεί εποικοδομητική συσχέτιση (λόγω ύπαρξης της ίδιας φάσης σε όλες τις ακτίνες, η ένταση της δέσμης περίθλασης μεγιστοποιείται). Οι γωνίες αυτές εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή (d) και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (λ). Σε ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, ο άξονας χ'χ παρουσιάζει την γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (2θ)

ή την απόσταση (d) των ατομικών επιπέδων ενώ ο άξονας γ'γ την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας περίθλασης.

### 3.1.3 Ερμηνεία των διαγραμμάτων περίθλασης

Μετά την καταγραφή των γωνιών του Bragg και τον υπολογισμό των πλεγματικών αποστάσεων ακολουθεί η ερμηνεία του διαγράμματος.

Η μεθοδολογία που ακολουθούμε μπορεί να είναι απλή ή πολύπλοκη, κατά περίπτωση.

Αν υποπτευόμαστε την ή τις πιθανές φάσεις του σώματος που εξετάζουμε, ανατρέχουμε στον κατάλογο των πλεγματικών τους αποστάσεων και διαπιστώνουμε αν υπάρχουν στο διάγραμμα. Για να αποφανθούμε με βεβαιότητα ότι μια συγκεκριμένη φάση είναι παρούσα θα πρέπει να βρούμε όλες τις γραμμές που αντιστοιχούν στις πλεγματικές αποστάσεις αυτής της φάσης και μάλιστα με εντάσεις που να συμφωνούν με τις θεωρητικές. Αν απουσιάζουν ορισμένες γραμμές, λογικά θα πρέπει να είναι οι ασθενέστερες, οι οποίες επικαλύπτονται από το θόρυβο του διαγράμματος. Όταν σε ένα μέταλλο έχουμε έντονο ιστό (δηλαδή τάση προσανατολισμού όλων των κρυστάλλων προς κατεύθυνση, από χύτευση ή από πλαστική παραμόρφωση) είναι δυνατόν στην επιφάνεια που εκθέσαμε στην περίθλαση να μην υπάρχουν αρκετά επίπεδα ενός ορισμένου τύπου κι επομένως ο τύπος αυτός του επιπέδου να απουσιάζει από το διάγραμμα. Τότε σε άλλη τομή του δοκιμίου, π.χ. κάθετη στην προηγούμενη, πρέπει να βρεθεί κι αυτό το επίπεδο. Για την ερμηνεία των διαγραμμάτων περίθλασης υπάρχουν αρχεία, όπως αυτά της ASTM, που περιέχουν πληροφορίες για όλες τις γνωστές χημικές ενώσεις, ορυκτά, μεταλλικές κι ενδομεταλλικές φάσεις. Μία τυπική κάρτα ASTM περιέχει τα στοιχεία που περιγράφουν τη δομή και τη σχετική βιβλιογραφία.

Σε αναλυτικό πίνακα δίδει για κάθε πλεγματικό επίπεδο την αντίστοιχη πλεγματική απόσταση και την αναμενόμενη πειραματική ένταση με την εντονότερη γραμμή, που βαθμολογείται με 100.

Τα σύγχρονα συστήματα περίθλασης επεξεργάζονται τις μετρήσεις, υπολογίζουν τις πλεγματικές αποστάσεις και με τη βοήθεια βάσεων δεδομένων αναγνωρίζουν τις φάσεις και δίνουν κατ' ευθείαν αποτελέσματα. Ωστόσο τίποτε δεν μπορεί να υποκαταστήσει την ανθρώπινη κρίση κι εμπειρία.

### 3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) S.E.M.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης **SEM** είναι μια από τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών όλων των φυσικών καταστάσεων. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η αλληλεπίδραση μιας ισχυρής ενεργειακά προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με το προς εξέταση υλικό. Με την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πάρα πολλές πληροφορίες, σε σχέση με την μετατόπιση ηλεκτρονίων από τις στοιβάδες των ατόμων των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό, οι οποίες και ανιχνεύονται από διάφορους ανιχνευτές. Η ανάλυση στα οπτικά μικροσκόπια περιορίζεται σε μεγέθυνση στις 1000 φορές ενώ η μεγέθυνση στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια φτάνει το 1000000. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παράγει μια ακτίνα ηλεκτρονίων σε κενό. Το **SEM** χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ποιοτική και ποσοτική αναγνώριση των στοιχείων που εκλύουν ακτίνες X, λόγω του μεγάλου βάθους εστίασης και της υψηλής του ανάλυσης, καθώς επίσης και της δυνατότητας συνδυασμού του με την XRF. Το **SEM** επίσης χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και με σκοπό τη λήψη εικόνων υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Επιπλέον δείχνει διαφορές δυναμικού, μαγνητικά πεδία, διοχετεύσεις ηλεκτρονίων στο δείγμα καθώς και μερικές ατέλειες πλέγματος. Επίσης, φαίνονται και τα αποτελέσματα θέρμανσης, ψύξης, κάμψης, ιοντικής εγχάραξης, μετακίνησης ηλεκτρονίων και μερικών δυναμικών δράσεων την ώρα που συμβαίνουν. Το **SEM** μας δίνει εικόνες δομών που ερμηνεύονται συνήθως εύκολα, καθώς επίσης και καθαρές εικόνες τόσο για τέλειες και χαραγμένες περιοχές όσο και για τελείως σκληρές επιφάνειες. Το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αναπτύχθηκε και περιγράφηκε από τον Zworykin το 1942. Το όργανο περιλάμβανε μια στήλη εναλλάκτη, τρεις ηλεκτροστατικούς φακούς και ηλεκτρομαγνητικά πηνία σάρωσης τοποθετημένα ανάμεσα στο δεύτερο και τον τρίτο φακό. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής ανίχνευε τα σπινθηρίσματα σε μια οθόνη φωσφόρου από τις εκπομπές δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Ένα παλαιότερο όργανο, το οποίο λειτουργούσε με μια ακτίνα ηλεκτρονίων σάρωσης, περιγράφηκε το 1938 από τον M. Von Ardenne και αποτέλεσε το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (**TEM**), όπου ηλεκτρόνια περνούσαν μέσα από ένα δείγμα για εξέταση.



Στο πανεπιστήμιο του Cambridge ο C.W.Oatley άρχισε την κατασκευή ενός **SEM** το 1948. Έγινε η αντικατάσταση των ηλεκτρομαγνητικών πηνίων με ηλεκτροστατικούς φακούς και προστέθηκε ένα σύστημα σάρωσης. Η επόμενη βελτίωση έγινε στη διαδικασία ανίχνευσης του σήματος. Η αρχική οθόνη φωσφόρου βελτιώθηκε με την προσθήκη ενός σωλήνα φωτός, που επέτρεπε την άμεση οπτική συσχέτιση ανάμεσα στο σπινθήρισμα και τον φωτοπολλαπλασιαστή και αποτέλεσε καινοτομία των T.E.Everhart και R.F.M.Thornley. Αυτό το όργανο αποτέλεσε τη βάση για το πρώτο **SEM** εμπορίου που κατασκευάστηκε το 1965.

### 3.2.1 Τα υποσυστήματα του S.E.M.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα Υποσυστήματα:

**A) Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων**, που αποτελείται από τα εξής [μήματα:

- Πηγή Ηλεκτρονίων: Διακρίνουμε τρεις τύπους πηγών ηλεκτρονίων,
- νήμα πυρακτώσεως από βολφράμιο
- μονοκρύσταλλος LaB6
- πηγή ηλεκτρονίων εκπομπής πεδίου (Field Emission Electron Gun)
- Συμπιεστής Wenholt: Τα ηλεκτρόνια εκλύονται από την πηγή προκατευθύνσεις. Ο συμπιεστής Wenholt, που ουσιαστικά είναι μια ασπίδα προστασίας γύρω από την πηγή ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται για να εστιάσει τα ηλεκτρόνια και να ελέγχει τη ροή τους από την πηγή προς την άνοδο. Βρίσκεται σε λίγο πιο αρνητικό δυναμικό πόλωσης σε σχέση με την πηγή ηλεκτρονίων, δημιουργώντας γραμμές δυναμικού ηλεκτροστατικού πεδίου με διάφορες τιμές δυναμικού (θετικές ή αρνητικές ) Ηλεκτρόνια από την πηγή ηλεκτρονίων εκλύονται μόνο από εκείνες τις περιοχές της πηγής όπου το ηλεκτροστατικό πεδίο είναι θετικό. Επιπρόσθετα η μορφή των ισοδυναμικών γραμμών του ηλεκτροστατικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τ σύγκλιση των ηλεκτρονίων προς το πρώτο σημείο σύγκλισης μεταξύ του συμπιεστή Wenholt και της ανόδου.
- Άνοδος: Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το το ψηλό αρνητικό δυναμικό της πηγής σε μηδενικό δυναμικό στην άνοδο.

**B) Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων** που επιτρέπει τη δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσης της πάνω στο δείγμα:

Οι φακοί ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται για την απομεγέθυνση του ειδώλου της πηγής στο τελικό μέγεθος σημείου στο δείγμα (1nm-1μm).

Στην κύρια στήλη χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί λόγω των μικρών σφαλμάτων τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο σειρές φακών, **(i)** οι φακοί συμπύκνωσης, οι οποίοι ελέγχουν το μέγεθος του σημείου, καθώς και **(ii)** οι αντικειμενικοί φακοί, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την εστίαση του ειδώλου της πηγής πάνω στο δείγμα.

**Γ) Σύστημα Πληροφοριών**, το οποίο περιλαμβάνει τους αισθητήρες που δέχονται τα διάφορα σήματα που εκλύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης με το υλικό μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής: **(i)** Ελαστικές συγκρούσεις που αλλοιώνουν την τροχιά των ηλεκτρονίων της δέσμης χωρίς να μεταβάλλουν την ενέργεια τους. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται ηλεκτρόνια ανάκλασης (Backscattered Electrons BSE) παρέχουν σημαντικές τοπογραφικές πληροφορίες και δεδομένα σύνθεσης του δείγματος καθώς και για τη σύνθεση του όγκου αλληλεπίδρασης, δηλαδή του σημείου στο οποίο προσπίπτει η δέσμη. Το κλάσμα της δέσμης που μετατρέπεται σε ηλεκτρόνια ανάκλασης BSE ορίζεται ως συντελεστής ανάκλασης ( $n$ )  $[n = n_{BSE} / n_B]$  ο οποίος αυξάνεται μονοτονικά με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου, τα άτομα του οποίου ανακλούν τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Έτσι στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό θα εκλύουν συγκριτικά περισσότερα BSE και ως αποτέλεσμα θα φαίνονται πιο ανοιχτόχρωμα στην οθόνη σε σχέση με στοιχεία μικρότερου ατομικού αριθμού. Ο συντελεστής ανάκλασης εξαρτάται επίσης σημαντικά από την κλίση ( $\theta$ ) της επιφάνειας στην οποία προσπίπτει η δέσμη. Ως κλίση ορίζεται η συμπληρωματική γωνία μεταξύ της δέσμης και του επιπέδου της επιφάνειας. Η μονοτονική αύξηση του συντελεστή ανάκλασης με τη γωνία  $\theta$  είναι ο βασικός παράγοντας πίσω από τον μηχανισμό τοπογραφικής αντίθεσης (contrast) στο SEM, με τον οποίο μηχανισμό μπορεί να αναγνωρισθεί το σχήμα ενός αντικειμένου. Η σχέση μεταξύ των  $n$  και  $\theta$  δίνει μόνο τον ολικό αριθμό των BSE που ανακλώνται για μια συγκεκριμένη γωνία κλίσης  $\theta$ , χωρίς να δίνει πληροφορίες σχετικά με τις διευθύνσεις και κατανομή των διευθύνσεων τους.

**(ii)** Ανελαστικές συγκρούσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας από τα ηλεκτρόνια δέσμης στα άτομα του δείγματος οδηγώντας στην παραγωγή δευτερευόντων ηλεκτρονίων (Secondary Electrons: SE), ηλεκτρονίων Auger, χαρακτηριστικών και συνεχών ακτίνων X,

ηλεκτρονικά ζεύγη (σε ημιαγωγούς και μονωτές ) και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος στο ορατό, υπεριώδες και υπέρυθρο.

Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια προέρχονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ενεργητικών ηλεκτρονίων της δέσμης και των ασθενικά δεσμευμένων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας (μέταλλα) ή των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων (ημιαγωγοί και μονωτές). Λόγω της μεγάλης διαφοράς ενέργειας μεταξύ των ηλεκτρονίων της δέσμης και των ηλεκτρονίων του υλικού, μόνο ένα μικρό ποσοστό της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων δέσμης μεταβιβάζεται στα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Τα SE ορίζονται αποκλειστικά και μόνο από την κινητική τους ενέργεια, δηλαδή όλα τα ηλεκτρόνια που εκλύονται από το δείγμα (συμπεριλαμβανομένων και των BSE) που η κινητική τους ενέργεια είναι μικρότερη των 50 eV ορίζονται ως δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Τα περισσότερα από τα SE έχουν ενέργεια 2-5 eV, ενώ περισσότερα από 90% έχουν ενέργεια 10 eV. Αντίστοιχα με τα BSE, μπορεί να ορισθεί συντελεστής δευτερευόντων ηλεκτρονίων, (δ)

$$[\delta = n_{SE} / n_B]$$
 όπου  $n_{SE}$  ο αριθμός των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Ο συντελεστής  $\delta$  είναι πρακτικά ανεξάρτητος του ατομικού αριθμού του δείγματος σε αντίθεση με το συντελεστή  $\eta$ , εξαρτάται όμως σημαντικά από την ενέργεια της δέσμης, η μείωση της οποίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του  $\delta$ .

**Παραγωγή συνεχούς ακτινοβολίας X.** Τα ηλεκτρόνια της δέσμης υπόκεινται σε επιβράδυνση λόγω της ύπαρξης πεδίου Coulomb των ατόμων. Η απώλεια ενέργειας των ηλεκτρονίων της δέσμης εκλύεται σαν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια που ονομάζεται Bremsstrahlung (braking radiation, ακτινοβολία πέδησης) και μπορεί να λάβει τιμές από σχεδόν μηδέν (υπέρυθρη, ορατή και υπεριώδης ακτινοβολία μερικών eV) έως ακτίνες X, με ενέργεια ίση με την ενέργεια του ηλεκτρονίου. Το συνεχές αυτό φάσμα δημιουργεί ένα υπόβαθρο που συχνά καλύπτει τις κορυφές των χαρακτηριστικών ακτίνων X.

Τα ηλεκτρόνια δέσμης αλληλεπιδρούν επίσης και με ισχυρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων που «βομβαρδίζονται», εκτοπίζοντας ένα ατομικό ηλεκτρόνιο και αφήνοντας ένα κενό στην αντίστοιχη στοιβάδα. Το άτομο ιονίζεται σε μια διεγερμένη ενεργητική κατάσταση, αλλά σε σχεδόν 1ps επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση

(ελάχιστη ενέργεια) μέσω διακριτών μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων σε εσωτερικές στοιβάδες για να καλύψουν τα κενά. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων στις στοιβάδες είναι καθορισμένες και εξαρτώνται από το εκάστοτε στοιχείο. Η διαφορά ενέργειας για οποιαδήποτε μετάπτωση είναι επομένως και αυτή διακριτή και έχει χαρακτηριστική τιμή. Η διαφορά ενέργειας μπορεί να απελευθερωθεί από το άτομο είτε με τη διαδικασία Auger είτε με τη διαδικασία παραγωγής χαρακτηριστικών ακτίνων X. Στη διαδικασία Auger η διαφορά ενέργειας μπορεί να προσφερθεί σε άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας εκτοξεύοντας το από το άτομο σαν ηλεκτρόνια χαρακτηριστικής ενέργειας. Στη διαδικασία παραγωγής χαρακτηριστικών ακτίνων X, η διαφορά ενέργειας εκλύεται σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Η διαδικασία Auger ευνοείται για στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό, ενώ αντίστοιχα, η παραγωγή χαρακτηριστικών ακτίνων X κυριαρχεί σε στοιχεία με υψηλό ατομικό αριθμό.

Αναπόσπαστο κομμάτι του συστήματος πληροφοριών είναι οι διάφοροι ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που εκλύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ης δέσμη ηλεκτρονίων με το δείγμα καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή).

Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα με τον ίδιο τρόπο όπως ένας καθοδικός σωλήνας, που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εικόνας στην οθόνη της τηλεόρασης. Ένας γεννήτορας που ελέγχει το ρεύμα των πηνίων σάρωσης ανακλά τη δέσμη σε πολύ λεπτές γραμμές. Η μεγέθυνση αλλάζει ρυθμίζοντας το ρεύμα των πηνίων ανάκλασης. Το σύνηθες πεδίο είναι από 10 έως 150000 μεγέθυνση. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια από τη δέσμη, καθώς επίσης και αυτά που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος, συλλέγονται σε έναν ανιχνευτή ηλεκτρονίων. Το ρεύμα που παράγεται από τα ηλεκτρόνια που χτυπούν τον ανιχνευτή είναι ακόμα μικρότερο από αυτό της πρώτης δέσμης και ενισχύεται με πολλαπλασιασμό ηλεκτρονίων και τοπικούς ενισχυτές ηλεκτρονίων. Το ενισχυμένο σήμα ελέγχει τη φωτεινότητα της δέσμης στον καθοδικό σωλήνα, που είναι συγχρονισμένος με τη δέσμη ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Σε συνδυασμό της προβολής της εικόνας σε μια υψηλής ποιότητας οθόνη τηλεόρασης, η πολύ καλή απόδοση του καθοδικού σωλήνα αποτυπώνεται και σε φωτογραφικό φιλμ ή πλάκα.

Ο ανιχνευτής ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Detector, EDX) επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Ο συγκεκριμένος

ανιχνευτής βρίσκεται κοντά στο δείγμα και έτσι ανιχνεύεται περίπου το 100% των ακτίνων X που εκπέμπονται από αυτό. Λόγω της μικρής αυτής απόστασης μεταξύ του ανιχνευτή και του δείγματος, το σύστημα EDX επιτρέπει τη χρήση ακτίνας μικρής διαμέτρου ίσης με 50 Α. Επίσης με το σύστημα αυτό μπορούμε να εξετάσουμε ένα μεγάλο εύρος ποσών ενέργειας ταυτόχρονα. Όμως επειδή ο ανιχνευτής βρίσκεται αρκετά κοντά στο δείγμα, δέχεται πολλές ακτίνες X και ηλεκτρόνια και ως αποτέλεσμα παρουσιάζει πλατύνσεις κορυφών, απορρόφηση, εσωτερικό φθορισμό πυριτίου και παραμόρφωση της κορυφής. Για το λόγο αυτό, συνήθως για την προστασία του ανιχνευτή από την επικίνδυνη ακτινοβολία και τις ακτίνες X χρησιμοποιείται διάφραγμα. Ένα διάφραγμα από βολφράμιο, το οποίο ανοίγει κατά την κίνηση του ανιχνευτή προς τη θέση ανάλυσης, είναι και ο λόγος για τον οποίο το σύστημα παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα. Διακρίνονται δε οι εξής κατηγορίες ανιχνευτών:

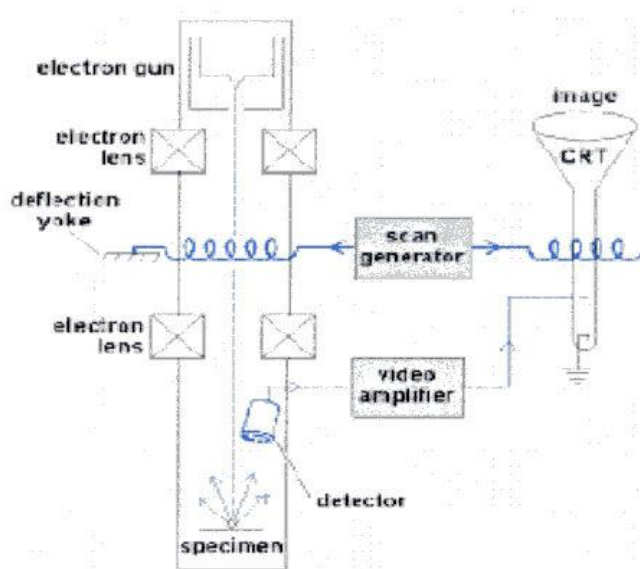
1. Ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD) -ανιχνεύει δευτερεύοντα ηλεκτρόνια SE που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση της ακτίνας με το δείγμα και παράγεται εικόνα.
2. Ανιχνευτής Διόδου Στερεάς Φάσης - ανιχνεύει οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια BSE.
3. Ανιχνευτής Διόδου Λιθίου Πυριτίου - ανιχνεύει ακτίνες X.

Μέσω των σημάτων που καταγράφουν οι διάφοροι ανιχνευτές αποκαλύπτονται οι ιδιότητες του δείγματος όσον αφορά την τοπογραφία και τη σύνθεση του δείγματος. Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες του δείγματος σε άλλη τοποθεσία-σημείο και τελικά να διαμορφωθεί μια εικόνα, η δέσμη πρέπει να μετακινείται από σημείο σε σημείο με τη βοήθεια του συστήματος σάρωσης. Το σύστημα σάρωσης αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικές περιελίξεις εκτροπής που τοποθετούνται υπό μορφή ζευγών γύρω από τον οπτικό άξονα του μικροσκοπίου. Το ένα ζεύγος εκτροπής μετακινεί τη δέσμη στον άξονα X, ενώ το άλλο στον άξονα Y (ο άξονας Z είναι ο οπτικός άξονας). Οι εκτροπείς της δέσμης γενικά τοποθετούνται στον πυρήνα των αντικειμενικών φακών και η γεωμετρία τους εξαρτάται από την εκάστοτε σχεδίαση του μικροσκοπίου. Κατά τη σάρωση της δέσμης πάνω στο δείγμα σαρώνεται ταυτόχρονα και η οθόνη παρουσίασης (CRT) με τον ίδιο τρόπο, και σε κάθε pixel της οθόνης παρουσίασης απεικονίζεται με την κατάλληλη ένταση το σήμα πληροφορίας που προέρχεται από το σημείο πρόσκρουσης της δέσμης με το δείγμα. Προφανώς η δέσμη δεν διανύει στη διεύθυνση X ή Y την ίδια

απόσταση που διανύει στην οθόνη CRT αλλά υπάρχει ένας βαθμός μεγέθυνσης  $M_x$  και  $M_y$ . Μια μεγάλη μεγέθυνση αντιστοιχεί σε μικρή εκτροπή της δέσμης, δηλαδή σαρώνεται μικρότερη περιοχή συγκριτικά με την περιοχή σάρωσης μικρότερης μεγέθυνσης.

#### Δ) Σύστημα Κενού.

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στο θάλαμο δείγματος της τάξης των  $10^{-4}$  Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό κενό. Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη των  $10^{-4}$  Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου ή μικρότερη από  $10^{-5}$  Pa για χρήση LaB<sub>6</sub>. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με τη στήλη επιτρέποντας τη μεταβολή πίεσης στο θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για τη βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στο θάλαμο του δείγματος ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα, που έχει σαν επακόλουθο τη σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητας της.



**Σχήμα 10.** Διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM (Δυτλωματική εργασία Φλωροπούλου Βηθλεέμ, 2007).

## 4. ΜΕΤΑΛΛΑ

### 4.1 Χαλκός (Cu)

**Προέλευση.** Ο χαλκός ανακαλύφθηκε κατά την αρχαιότητα σε αυτοφυή κατάσταση στη νήσο Κύπρο. Εξάγεται από θειούχα μεταλλεύματα, από τα οποία τα πιο σημαντικά, από πλευράς περιεκτικότητας, είναι ο Χαλκοπυρίτης ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2 + \text{S}_2$ ) με περιεκτικότητα σε χαλκό 34,5% και ο Χαλκοσίνης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) με περιεκτικότητα 80%. Επίσης εξάγεται, αλλά σε μικρή κλίμακα και από οξειδωτικά, όπως ο Κυπρίτης ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) και ανθρακωτικά μεταλλεύματα κυριότερα από τα οποία είναι ο Αζουρίτης ( $2\text{CuCO}_3$ ) και ο Μαλαχίτης ( $\text{CuCO}_3$ ). Από αυτά, τα οξειδωτικά βρίσκονται πλησιέστερα προς την επιφάνεια του εδάφους, ενώ τα θειούχα, που είναι και τα πλέον χρησιμοποιούμενα, βρίσκονται σε πιο μεγάλο βάθος.

**Μεταλλουργία.** Τα μεταλλεύματα του χαλκού τα επεξεργαζόμαστε κατά κανόνα με τη βοήθεια της θερμότητας (θερμομεταλλουργία), αλλά παράλληλα και με την ηλεκτρολυτική μέθοδο. Το μετάλλευμα, πριν φθάσει στο στάδιο της εξαγωγής του χαλκού με τη θερμομεταλλουργία, υπόκειται σε μια μηχανική επεξεργασία με την οποία το εμπλουτίζουμε αφαιρώντας τις ξένες προσμίξεις.

Ο εμπλουτισμός αυτός γίνεται με λειοτρίβηση του μεταλλεύματος και διαχωρισμό με πλύση κατά την οποία οι ξένες προσμίξεις που περιέχονται σαν πιο βαριά στοιχεία επικάθονται στον πυθμένα ενώ τα στοιχεία που είναι ενωμένα με το χαλκό επιπλέουν και διαχωρίζονται λόγω της διαφοράς του ειδικού βάρους. Ειδικότερα τα θειούχα μεταλλεύματα ψεκάζονται με ένα ειδικό λάδι που έχει την ιδιότητα να περιβάλλει μόνο τα θειούχα στοιχεία, τα οποία και καθιστά ελαφρότερα και πιο γρήγορα. Μετά τον εμπλουτισμό, το μετάλλευμα οδηγείται σε ειδικές εγκαταστάσεις όπου υποβάλλεται σε ψήσιμο, τήξη, διύλιση κι εξευγενισμό.

#### 4.1.1 Ιδιότητες Χαλκού

**Φυσικές.** Ο χαλκός έχει χρώμα έντονα κοκκινωπό, ειδικό βάρος 8,9 σημείο τήξης στους  $1083^\circ\text{C}$ , ειδική ηλεκτρική αντίσταση  $0,0171 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$  και συντελεστή διαστολής σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$   $16 \cdot 10^{-6}$  ανά  $^\circ\text{C}$

**Χημικές.** Ο χαλκός δεν επηρεάζεται από το καθαρό νερό σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Στη συνήθη θερμοκρασία ο υγρός αέρας προκαλεί οξείδωση του χαλκού, σχηματίζοντας ένα γκριζοπράσινο επιφανειακό στρώμα, το οποίο τον προστατεύει από βαθύτερη προσβολή. Προσβάλλεται από όλα τα οξέα.

**Μηχανικές.** Ο χαλκός είναι εύκαμπτος, όλκιμος και ελατός εν ψυχρώ, πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και αμαγνητικός. Στις εν ψυχρώ κατεργασίας δημιουργείται μια εσωτερική σκληρότητα, η οποία αποβάλλεται με ανόπτηση. Όταν προστεθούν άλλα στοιχεία, οι μηχανικές ιδιότητες ποικίλλουν και διαφοροποιούνται ανάλογα με το στοιχείο που προστίθεται. Έτσι η προσθήκη Αρσενικού (As) σε ποσοστό 0,5%, τον κάνει πολύ ελατό εν ψυχρώ και του αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση. Η προσθήκη Καδμίου (Cd) και Κασσιτέρου (Sn) σε ποσοστό 1 και 0,15% αντίστοιχα, του προσδίδει μεγάλη αντοχή στην κόπωση και του αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό στα 700N/mm<sup>2</sup>. Η προσθήκη Τελουρίου (Te) σε ποσοστό 0,3 έως 1 % του προσδίδει καλή αντοχή στη διάβρωση και καλή κατεργασιμότητα. Η προσθήκη Αργύρου (Ag) σε ποσοστό 0,05% του επιτρέπει να διατηρεί τις ιδιότητες του σε θερμοκρασία μέχρι τους 2000C Η προσθήκη Χρωμίου (Cr) σε ποσοστό 1% του αυξάνει το όριο ελαστικότητας στα 45 N/mm<sup>2</sup> και την αντοχή του σε εφελκυσμό στα 50 N/mm<sup>2</sup> και η προσθήκη Νικελίου (Ni) και πυριτίου (Si) σε ποσοστό 2 και 0,7% αντίστοιχα του αυξάνει την αντοχή στον εφελκυσμό στα 650 N/mm<sup>2</sup> με βαφή στους 930 °C κι επαναφορά στους 500 °C.

**Χρήσεις.** Ο χαλκός λόγω της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πάρα πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται:

- Στην τηλεφωνία, ηλεκτρολογία και τηλεγραφία, για την κατασκευή συρμάτων, επαφών, καλωδίων και διαφόρων εξαρτημάτων.
- Στην ηλεκτρονική για την κατασκευή κυκλωμάτων, πλακετών, ηλεκτρονικών σωλήνων κ.λ.π.
- Στην κατασκευή πολυάριθμων κραμάτων, κυριότερα από τα οποία είναι οι ορείχαλκοι, οι μπρούντζοι και το μαγιασόρ.
- Στη λεβητοποιία για την κατασκευή λεβήτων, βραστήρων, μαγειρικών σκευών, αποστακτήρων κ.λ.π.
- Στην κατασκευή έργων τέχνης επειδή παρουσιάζει μεγάλη ελατότητα.



- Στην αυτοκινητοβιομηχανία για την κατασκευή ψυγείων διαφόρων σωληνώσεων επαφών κ.λ.π.
- Στην επικάλυψη πολλών μετάλλων με την ηλεκτρολυτική μέθοδο.
- Στην κατασκευή σωλήνων κι εξαρτημάτων δικτύων ύδρευσης, κεντρικής θέρμανσης κ.λ.π.
- Εκτός από τις παραπάνω εφαρμογές, στις οποίες χρησιμοποιείται ο χαλκός σε καθαρή μορφή χρησιμοποιείται ακόμα με προσθήκη σε μικρή αναλογία άλλων στοιχείων όπως το κάδμιο, το χρώμιο, το νικέλιο, το πυρίτιο, ο άργυρος, στην κατασκευή τυπογραφικών κυλίνδρων, συρμάτων τροφοδοσίας ηλεκτρικών μηχανών σιδηροδρόμων, στοιχείων συλλεκτών, πηνίων, περιελίξεων ηλεκτρικών κινητήρων, ηλεκτροδίων και ράουλων ηλεκτροπρόντας κ.λ.π.

#### 4.2 Νικέλιο (Ni)

**Προέλευση.** Το νικέλιο δεν απαντάται στη φύση σε καθαρή μορφή αλλά υπό μορφή μεταλλευμάτων όπου βρίσκεται σε αναλογία 2 με 8%. Το πιο γνωστό από αυτά είναι και ο Γκαρνερίτης και ο Νουμείτης, τα οποία είναι πυριτικά άλατα του μαγνησίου και οξειδία του νικελίου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι ο Καναδάς, η Νέα Καλλιδονία, η Σουηδία και σε μικρότερη κλίμακα η Ελλάδα.

**Μεταλλουργία.** Η εξαγωγή του νικελίου γίνεται με μετατροπή των μεταλλευμάτων σε οξειδία του νικελίου, μετά από μια σειρά πολύπλοκων φάσεων, αναγωγή των οξειδίων μέσα σε ειδικούς κλιβάνους με τη βοήθεια ξυλανθράκων σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης του και καθαρισμό με ηλεκτρόλυση.

##### 4.2.1 Ιδιότητες νικελίου

Το νικέλιο έχει λευκό χρώμα, σημείο τήξης στους 1450°C και ειδικό βάρος 8,8. Είναι πολύ ανθεκτικό στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, πολύ ελατό και πολύ όλκιμο. Δεν οξειδώνεται στον υγρό αέρα και προσβάλλεται δύσκολα από τα οξέα, εκτός από το νιτρικό οξύ. Σε υψηλή θερμοκρασία συγκολλάται με το σίδηρο και το χάλυβα, ενώ μπορεί να συγκολληθεί με ετερογενή συγκόλληση και με άλλα μέταλλα. Χρήσεις. Το νικέλιο σε καθαρή μορφή χρησιμοποιείται περιορισμένα και κυρίως στις προστατευτικές επικαλύψεις (επινικελώσεις) μεταλλικών επιφανειών δημιουργώντας έτσι ένα ανθεκτικό στην οξείδωση στρώμα. Σε μορφή κραμάτων και σε ποικίλες αναλογίες χρησιμοποιείται στη

νομισματοποιία (Ni 25% και Cu 75%), στην κατασκευή οργάνων ακριβείας (μαγιασόρ), στις ναυτιλιακές κατασκευές (ειδικοί μπρούντζοι) και στην κατασκευή χρονομέτρων λόγω της μηδενικής διαστολής (χάλυβα + Ni). Ακόμα χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτρικών αντιστάσεων, ροοστατών, χημικών συσκευών χυμοποίησης φρούτων, συσκευών γαλακτομίας κ.λ.π.

## 5. ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ Ni-P

Μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή λεπτών άμορφων υμενίων Ni-P με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης (ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση) και η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της μεθόδου στα παραγόμενα υμένια. Τα δοκίμια που θα παραχθούν θα μελετηθούν ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους. Τέλος τα υμένια θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία sandwich Cu - NiP - Cu.

Επιμετάλλωση:

Η επιμετάλλωση είναι μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, την αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (αντοχή σε τριβή, μαγνητικές, ηλεκτρικές κ.λ.π.) την αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων κ.α.

Οι επιμεταλλώσεις ταξινομούνται ως εξής:

- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων.
- Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους.
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό.
- Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις.

**Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη** (ηλεκτραπόθεση) είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και πρόκειται για την τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μια επιφάνεια με την βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης.

Στα ηλεκτρονικά υλικά η ηλεκτραπόθεση χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, ηλεκτρικών αντιστάσεων και ηλεκτρομονωτικών υλικών, φωτοκύτταρων, φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοανιχνευτών, καθώς και υπεραγωγίων και μαγνητικών υλικών και ημιαγωγίων διατάξεων. Επίσης, αναφέρεται και η χρήση διαφανών επικαλύψεων, ηλεκτρικά αγωγίων σε οπτικο-ηλεκτρονικές διατάξεις και οι εφαρμογές μεταλλικών επικαλύψεων σε οθόνες υγρών κρυστάλλων ή ηλεκτροχρωμικές, σε θερμικά κάτοπτρα κ.α.

Το λουτρό είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί και από πρόσθετα τα οποία μπορεί να είναι ουσίες που δρουν ως ρυθμιστικά του pH ή που προσδίδουν επιθυμητές ιδιότητες στο επίθεμα (σκληρότητα, χρώμα, λάμψη, κ.λ.π.) ή που αυξάνουν την απόδοση της καθόδου.

Μια συνήθης ηλεκτρολυτική διάταξη περιλαμβάνει:

- Ηλεκτρολυτικό κελί
- Λουτρό
- Ηλεκτρόδια
- Τροφοδοτικό
- Όργανα Ελέγχου

Το ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνήθως δοχείο (γυάλινο για εργαστηριακή κλίμακα, από το ενδεδειγμένο υλικό για βιομηχανική κλίμακα) διαφόρων σχημάτων, ανάλογα με την περίπτωση, με ή χωρίς σύστημα ανάδευσης.

Στο ηλεκτρολυτικό κελί βρίσκονται βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το υλικό και η μορφή των ηλεκτροδίων κρίνονται κατά περίπτωση. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι συνήθως υδατικό διάλυμα κάποιου ή κάποιων αλάτων του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί, που επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη και τη φύση του ανιόντος του. Το επιλεγμένο άλας έχει μεγάλη σημασία γιατί θα πρέπει το ανιόν του μην προκαλεί παθητικοποίηση της ανόδου, να προσδίδει τη μέγιστη αγωγιμότητα στο λουτρό και να μην αντιδρά / επηρεάζει (με) άλλα συστατικά του λουτρού. Πολλές φορές στο λουτρό είναι παρούσες και άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα. Τα πρόσθετα δρουν κυρίως

- i) ως ρυθμιστικά του pH (όταν απαιτείται η ηλεκτρόλυση να γίνεται σε στενή ζώνη τιμών του pH)
- ii) για την απόκτηση επιθυμητών ιδιοτήτων του αποθέματος (σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση, στιλπνότητα κ.λ.π.)
- iii) για αύξηση της απόδοσης της καθόδου κ.λ.π.

Ως ρυθμιστικά χρησιμοποιούνται συνήθως ασθενή οξέα ανόργανα ή οργανικά πολλές φορές συνδυασμένα με κάποιου άλατος.

Ως λαμπρυντικά ή για σκληρότητα συνήθως χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις μικρής επιφάνειας τάσεως, που με τη διαβρεκτική τους ικανότητα οδηγούν σε λεπτοκρυσταλλικά επιθέματα κι επομένως πιο

στιλπνά και σκληρά. Πολλές οργανικές ουσίες χαρακτηρίζονται κι από αντιδιαβρωτική δράση(π.χ. Αιθανολαμίνες, βενζοϊκά οξέα κ.λ.π.).

Ως αυξητικά της απόδοσης χρησιμοποιούνται οργανικές ουσίες με συστήματα ακόρεστων δεσμών (π.χ. δι-ενόλες) έτσι ώστε τα υδρογονοκατιόντα που φθάνουν στην κάθοδο να καταναλώνονται για την ανόρθωση των διπλών δεσμών και να μην καταναλώνουν ρεύμα για την αναγωγή τους.

### Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Ο πρώτος νόμος της ηλεκτρόλυσης ή πρώτος νόμος του Faraday διατυπώνεται μαθηματικά

$$m = \alpha * Q$$

όπου m η μάζα του στοιχείου, που ελευθερώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο, a η σταθερά του στοιχείου και Q το ποσόν του ηλεκτρισμού που περνά από τον ηλεκτρολύτη. Έτσι διαπιστώνεται ότι η μάζα του στοιχείου που ελευθερώνεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ποσού του ηλεκτρισμού που περνά από τον ηλεκτρολύτη. Αν το Q εκφραστεί σε Coulombs τότε η έννοια της σταθεράς a θα είναι η μάζα που ελευθερώνεται σε κάθε ηλεκτρόδιο αν από τον ηλεκτρολύτη περάσει ένα Coulomb.

$$\alpha = m/Q$$

Η μάζα αυτή καλείται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του στοιχείου. Επειδή με τη διέλευση 96.500 Cb (σταθερά Faraday) ελευθερώνεται μάζα ίση με το γραμμοϊσοδύναμο του στοιχείου, η μαθηματική έκφραση του πρώτου νόμου της ηλεκτρόλυσης γράφεται:

$$AB/v = \alpha * 96.500$$

Όπου AB το ατομικό βάρος και v το σθένος του στοιχείου. Λύνοντας ως προς α είναι:

$$\alpha = AB/v * 96.500$$

και με αντικατάσταση στην αρχική μαθηματική διατύπωση είναι

$$m = AB * I * t / v * 96.500$$

όπου I το ρεύμα σε Amperes και t ο χρόνος σε δευτερόλεπτα.

Αν εφαρμόσουμε τον πρώτο νόμο για δύο στοιχεία που ελευθερώνονται στην κάθοδο και την άνοδο ή γενικά σε δύο ηλεκτρόδια, όταν η ηλεκτρόλυση γίνεται με τις ίδιες συνθήκες, τότε ο λόγος των μαζών, που ελευθερώνονται στα δυο ηλεκτρόδια ισούται με το λόγο των χημικών ισοδυνάμων των στοιχείων:

$$m_1/m_2 = X \cdot I_1 / X \cdot I_2$$

Η παραπάνω διατύπωση αποτελεί το δεύτερο νόμο της ηλεκτρόλυσης. Αν αντικαταστήσουμε το χημικό ισοδύναμο με το λόγο  $AB/v$  ( $v$  το σθένος), είναι:

$$M_1 / m_2 = AB_1/v_1 / AB_2/v_2$$

### Απόδοση Ηλεκτρόλυσης

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης δε λαμβάνουν μέρος μόνο οι κύριες αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια (αναγωγή  $M^+$  στην κάθοδο και απόθεση μετάλλου) και οξείδωση  $A^-$  στην άνοδο) αλλά και δευτερεύουσες δράσεις, όπως π.χ. αναγωγή  $H^+$  στην κάθοδο. Οι δευτερεύουσες αυτές δράσεις καταναλώνουν ένα ποσοστό του φορτίου που διατίθεται στο κελί κι έτσι προκαλούν μείωση της μάζας που πραγματικά αποτίθεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου κι έτσι η απόδοση του κελιού είναι πάντα  $< 100\%$ .

$$\alpha = m_{\text{πρ}} / m_{\text{θεωρ}} \%$$

όπου  $m_{\text{θεωρ}}$ , η μάζα που υπολογίζεται από τον 1ο νόμο του Faraday και  $m_{\text{πρ}}$  η μάζα που αποτέθηκε (υπολογίζεται σαν η διαφορά της ζύγισης του ηλεκτροδίου πριν και μετά την ηλεκτρόλυση).

Υπάρχουν όμως και άλλοι λόγοι που προκαλούν τη μείωση της απόδοσης όπως: δυναμικό ή υπέρταση καθόδου, παθητικοποίηση ανόδου κ.λ.π. Είναι προφανές ότι όλοι οι παράγοντες που συνιστούν τις συνθήκες

της ηλεκτρόλυσης (pH, T, ανάδευση, ένταση ρεύματος κ.λ.π.) είναι αλληλοεξαρτώμενοι κι επηρεάζουν την απόδοση.

### Επιφανειακή Τάση

Η επιφανειακή τάση είναι χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε υγρού. Όταν μια ουσία διαλύεται σε υγρό ή προστίθεται στην επιφάνεια, η επιφανειακή τάση μειώνεται ή δεν αλλάζει πολύ, ποτέ δεν αυξάνει πολύ. Όταν μια ουσία αυξάνει την επιφανειακή τάση ενός υγρού αυξάνει την ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας κι έτσι η ουσία αυτή συγκεντρώνεται στην επιφάνεια. Ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση μειώνουν επίσης την ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας και εκλεκτικά οδεύουν προς την επιφάνεια. Ενώ αντίθετα ουσίες που αυξάνουν την  $\gamma$  αποφεύγουν την επιφάνεια και μόνο μικρή αύξηση προκαλούν στη  $\gamma$ .

Η ποσοτική έκφραση των παραπάνω εκφράζεται με την επόμενη σχέση:

$$\Gamma = - 1/RT * d\gamma / d\ln c$$

$\Gamma$  = προσρόφηση (περίσσεια συγκέντρωσης) διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια, mol\*m<sup>-2</sup>

$\gamma$ =επιφανειακή τάση, N\*m<sup>-1</sup>

R = 8,0314 J\*K<sup>-1</sup>\* mol<sup>-1</sup>

C = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στον κύριο όγκο διαλύματος.

Οι τασιενεργές ουσίες έχουν  $\Gamma > 0$  αν  $d\gamma > dc$  και ανεβαίνουν στην επιφάνεια οπότε οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις εξασθενούν.

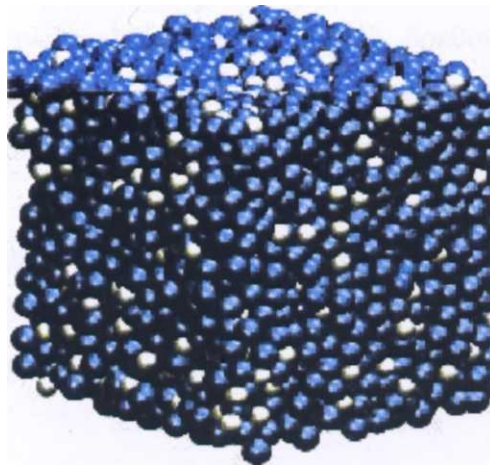
Οι μη τασιενεργές ουσίες  $\Gamma > 0$  για  $d\gamma / dc > 0$  συγκεντρώνονται στον κυρίως όγκο παρά στην επιφάνεια. Οπότε έχουμε αρνητική ρόφηση.

Επειδή η επιφανειακή τάση είναι εκδήλωση των διαμοριακών δυνάμεων, είναι προφανής η εξάρτηση της από τη θερμοκρασία. Πράγματι, οι διαμοριακές δυνάμεις πρέπει να ξεπεραστούν όταν η επιφάνεια μεγαλώνει ( $\Delta\sigma > 0$  για  $\Delta A > 0$  λόγω της σχέσης (1) ) και η  $\gamma$  ελαττώνεται όταν η  $T \uparrow$ . Η επιφανειακή τάση  $\gamma$  ελαττώνεται σχεδόν γραμμικά με αύξηση της T.

### **Άμορφη δομή Ni-P**

Διαφορετικές άμορφες δομές και τύποι Ni-P προκύπτουν από κάθε μέθοδο παρασκευής τους.

Έτσι ο τύπος άμορφης δομής που προκύπτει από ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση διαφέρει από αυτόν που προκύπτει από μη ηλεκτρολυτική. Ο τύπος δομής της πρώτης περίπτωσης ονομάζεται τύπος II (σχ. 11) κι έχει τη μικρότερη ενέργεια από τις άλλες δομές. Στον τύπο αυτό 4.000 άτομα νικελίου και φωσφόρου περίπου, βρίσκονται σε μια κυβική κυψελίδα ακμής  $\approx 3,57\text{nm}$ .



*Σχήμα 11.* Άμορφη δομή Ni-P τύπου II. Οι μεγαλύτερης διαμέτρου σφαίρες (μπλε) αποτελούν τα άτομα Ni και οι μικρότερες (λευκές) του P. (W. K. Luo 2007).



## **6. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΡΟ**

Η παρούσα εργασία είναι μέρος ερευνητικού έργου για την ανάπτυξη νέων διατάξεων εγγραφής και ανάγνωσης πληροφορίας.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία άμορφων υμενίων Ni-P πάνω σε υποστρώματα χαλκού, τα οποία στη συνέχεια θα επιχαλωθούν με σκοπό να μελετηθεί ο μετασχηματισμός φάσης του υμενίου Ni-P μέσω θερμικής κατεργασίας. Για το σκοπό αυτό πρέπει να παραχθεί ένας ικανός αριθμός υμενίων Ni - P σε διαφορετικές συνθήκες ηλεκτραπόθεσης, ώστε να βρεθούν οι καταλληλότερες συνθήκες σχηματισμού άμορφων υμενίων. Για την εξακρίβωση και το χαρακτηρισμό της δομής των δοκιμίων αυτών, θα χρησιμοποιηθούν κατάλληλες τεχνικές ελέγχου. Τέλος τα δοκίμια θα υποστούν θερμική κατεργασία για να μελετηθεί ο μετασχηματισμός φάσης από την άμορφη στην κρυσταλλική δομή και αντίστροφα. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη δημιουργία ηλεκτρονικών διατάξεων όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα λεπτά υμένα Νικελίου φωσφόρου παρασκευάστηκαν με ηλεκτραπόθεση σε υπόστρωμα καθαρού χαλκού χρησιμοποιώντας ποτενσιοστατική καθοδική ηλεκτραπόθεση.

#### 7.1 Δοκίμια

Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε φύλλο χαλκού διαστάσεων 1x1 m πάχους 0,5 mm. και στη συνέχεια κόπηκε κατάλληλα σε παραλληλόγραμμα ώστε να δημιουργηθούν δοκίμια με στέλεχος 0,05 - 0,6 x 7 cm. Η άκρη του στελέχους είχε σχήμα κυκλικού δίσκου διαμέτρου 1cm ο οποίος επρόκειτο να επιμεταλλωθεί από τη μία του επιφάνεια. Για να αποφευχθεί η επιμετάλλωση στην επιφάνεια του υπόλοιπου στελέχους, το δοκίμιο (πλην της συγκεκριμένης κυκλικής επιφάνειας) καλύφθηκε με εποξειδική ρητίνη 2 συστατικών η οποία απέτρεπε την απόθεση Ni - P.



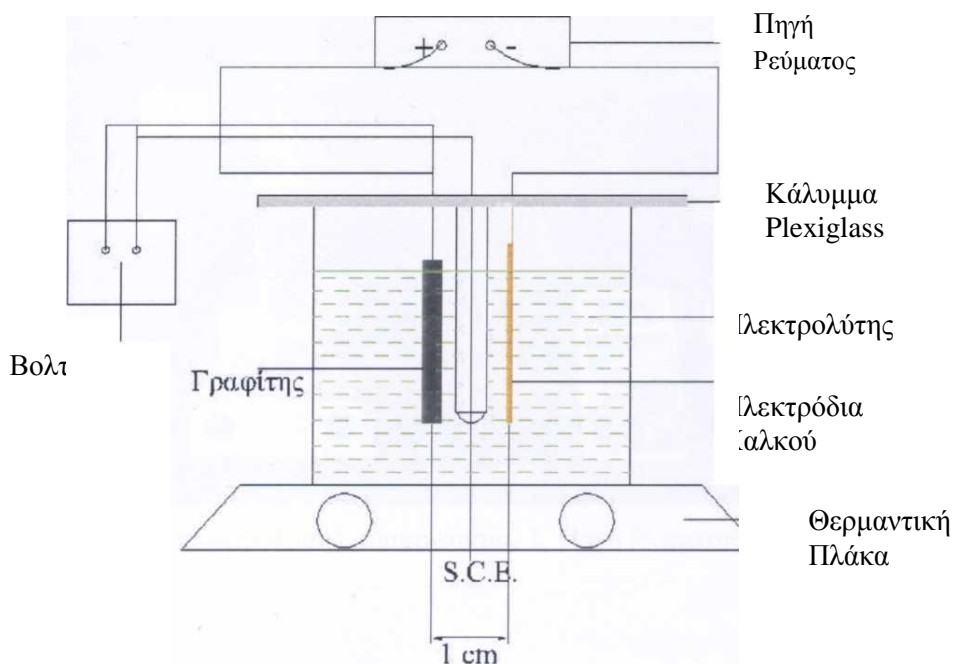
Σχήμα 12. Ηλεκτρόδιο Cu

Η ελεύθερη επιφάνεια πριν την ηλεκτρόλυση λειάνθηκε με σμυριδόχαρτο No 1200 και στη συνέχεια υπέστη χημική προσβολή με  $H_2SO_4$  για 1 λεπτό. Κατόπιν η επιφάνεια εκπλύθηκε με άφθονο απιονισμένο νερό κι

εκπλύθηκε εκ νέου με ακετόνη. Μετά την πλήρη ξήρανση του δοκιμίου ζυγίστηκε σε ζυγό ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων.

### 7.2 Διάταξη ηλεκτρόλυσης

Αμέσως μετά τη ζύγιση του, το δοκίμιο έπαιρνε τη θέση της καθόδου στην ηλεκτρολυτική διάταξη (βλ. σχ. 13)



Σχήμα 13. Διάταξη κελιού Ηλεκτρόλυσης

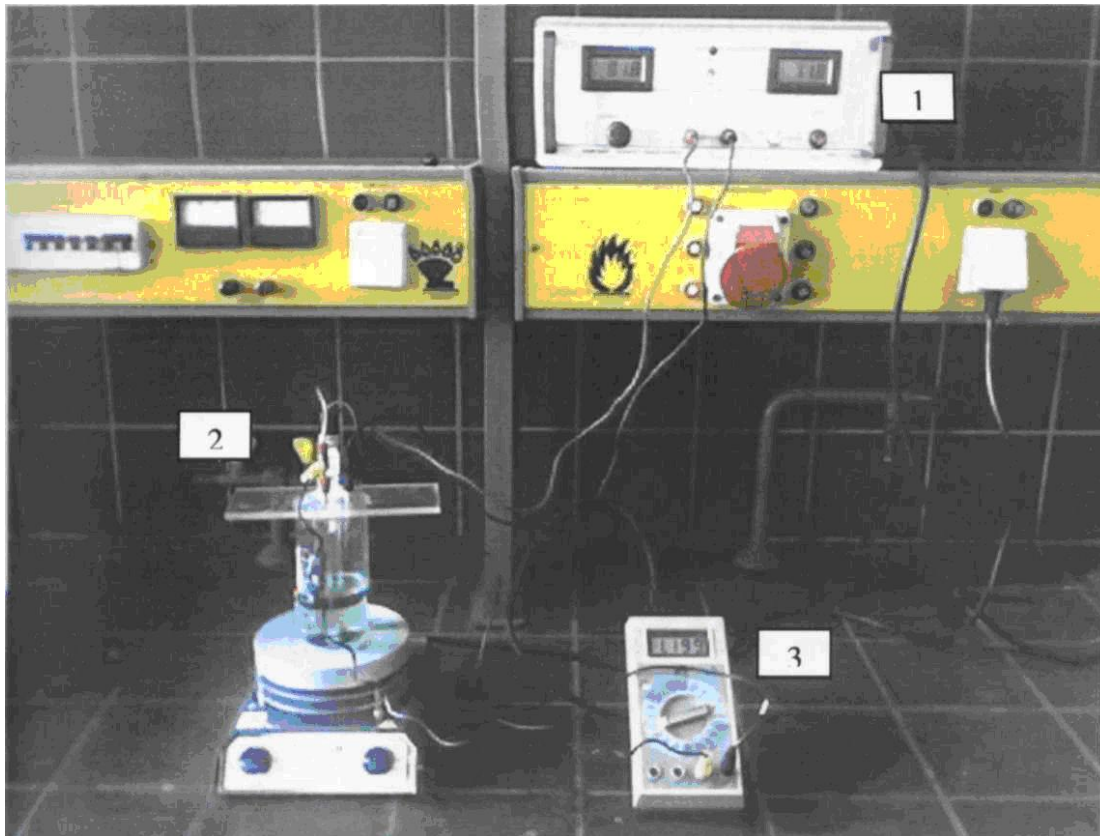
Ως κελί χρησιμοποιήθηκε ένας συμβατικός τύπος κελιού όπου αποτελούνταν από ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml όπου στο πάνω μέρος του καλύπτονταν από μια επιφάνεια Plexiglass παραλληλόγραμμης διατομής στην οποία είχαν δημιουργηθεί 3 οπές ώστε να τοποθετηθούν μέσα στο διάλυμα, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο γραφίτη και το ηλεκτρόδιο εργασίας χαλκού πάνω στο οποίο θα πραγματοποιούνταν η ηλεκτραπόθεση.

Οι μετρήσεις του pH του διαλύματος πραγματοποιήθηκαν με το όργανο μέτρησης: WTW pH 315i

Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε αδρανές ηλεκτρόδιο γραφίτη.

Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλινα (S.C.E.) με πρότυπο δυναμικό +0,244V στους 25°C, που συνδέθηκε με βολτόμετρο HC-5010T ώστε να μετρείται η τάση του ηλεκτροδίου αναφοράς και ανόδου.

Η διάταξη αυτή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



*Εικόνα 1.* Διάταξη ηλεκτρόλυσης. Διακρίνονται: 1. Πηγή Ρεύματος, 2. Ηλεκτρολυτικό Κελί, 3. Βολτόμετρο.

### Ηλεκτρολύτης

Η σύσταση του ηλεκτρολύτη καθώς και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.

Σύνθεση ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθηκών απόθεσης φιλμ Ni - P.

Ηλεκτρολύτης	Συγκέντρωση	Συνθήκες Ηλεκτραπόθεσης	
		Παράμετροι	Τιμές
NiSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0,2 M		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0,25 M	Θερμοκρασία Λουτρού	70° C
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,4 M	Πυκνότητα Ρεύματος	10 -20 mA / cm <sup>2</sup>
NaCl	0,7 M	Χρόνος Ηλεκτραπόθεσης	15 - 45 min.
Saccharin	0,005 M	pH Διαλύματος	2 – 2,5

### **Τροφοδοτικό**

Πηγή ρεύματος για την ηλεκτρόλυση ήταν ένα όργανο Current Power Supply PA -1002 C.

Η θέρμανση του διαλύματος γινόταν με θερμαντική πλάκα ISOPAD η οποία εξασφάλιζε και τη μηχανική ανάδευση του (350 rpm περίπου) με μαγνητικό αναδευτήρα. Η ταχύτητα της ανάδευσης επελέγη, έτσι ώστε να μη δημιουργούνται δίνες και να μην διαταράσσεται η ομαλότητα των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου.

### **7.3 Ρόλος χημικών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό**

#### **Σακχαρίνη**

Η σακχαρίνη 0-βενζοϊκό σουλφαμίδιο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο. Σκοπός των πρόσθετων είναι να προσδώσουν στο επίθεμα επιθυμητές ιδιότητες. Η σακχαρίνη προστέθηκε για να μειώσει τις τάσεις στην αποτιθεμένη επιφάνεια Ni- P πάνω στο υπόστρωμα χαλκού. Η χρήση της σακχαρίνης στην παρούσα εργασία αποσκοπεί ακόμη, στη δημιουργία λεπτών κρυσταλλιτών οι οποίοι λόγω και των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης θα δώσουν άμορφο επίθεμα. Η σακχαρίνη ανήκει στην κατηγορία των λαμπρυντικών (brighteners) πρώτης τάξης γιατί έχει στο μόριο της, την ομάδα  $=(-SO_2-)$  σε β θέση  $=C-C-SO_2$  κι έτσι είναι λιγότερο ευαίσθητη από άλλα πρόσθετα αυτής της κατηγορίας. Οι ιδιότητες της σακχαρίνης οφείλονται στη δύναμη του δεσμού C-S και όταν τα άλλα συστατικά του λουτρού είναι δυσδιάλυτα οι ιδιότητες της σακχαρίνης εμφανίζονται σε μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Η δράση της σακχαρίνης είναι ότι ροφάται το υπό ανάπτυξη μέταλλο και εμποδίζει το σχηματισμό ανωμαλιών (τραχύτητας).

Αν και ο μηχανισμός ανάπτυξης των επιθεμάτων παρουσία προσθέτων δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί γίνεται δεκτό ότι εμποδίζουν την επιφανειακή διάχυση των ατόμων προς εκλεκτικά κέντρα ανάπτυξης κι έτσι δεν ευνοείται η πυρηνογένεση κι επομένως πραγματοποιείται μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων. Έτσι η παρεμπόδιση των εκλεκτικών κέντρων ανάπτυξης έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση της κολωνοειδούς ανάπτυξης. Η εξαφάνιση της κολωνοειδούς με πρόσθετα είναι γνωστή για επιθέματα μεγάλου πάχους.

Η σακχαρίνη επίσης δρα ως διαβρέκτης γιατί μειώνει την επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη. Αυτό διαπιστώθηκε από μετρήσεις επιφανειακής τάσης του ηλεκτρολύτη πριν και μετά την προσθήκη σακχαρίνης. Μετρήσεις της επιφανειακής τάσης πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

### **Βορικό οξύ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**

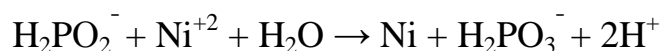
Το H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> είναι ασθενές οξύ  $H_3BO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_2BO_3^-$   $K_{a1} = 5,2 * 10^{-10}$ . Στη συγκέντρωση που χρησιμοποιείται εδώ (0,4M) η δράση του είναι ότι ελέγχει το pH στην περιοχή της καθόδου. Απουσία ρυθμιστικού διαλύματος τα επιθέματα Ni είναι σκληρά και παρουσιάζουν βελονισμούς. Η μέγιστη δράση είναι σε pH 5-6. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν κι άλλα ρυθμιστικά αλλά το H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> είναι φθηνό, σταθερό, σχετικά μη πτητικό και βοηθά στο να έχουμε λεία και πιο ανοιχτόχρωμη επιφάνεια επιθέματος.

### **Θειικό νικέλιο NiSO<sub>4</sub>**

Το θειικό νικέλιο είναι η κύρια πηγή ιόντων Ni. Χρησιμοποιείται διότι είναι το πιο φθηνό άλας του Ni και με ένα σταθερό ανιόν που δεν ανάγεται στην κάθοδο, ούτε οξειδώνεται στην άνοδο αλλά δεν είναι ούτε πτητικό. Είναι ευδιάλυτο αυξάνει τα όρια της πυκνότητας ρεύματος κι έχει χαμηλή ειδική αντίσταση.

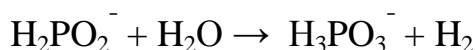
### **Υποφωσφορώδες Νάτριο NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>**

Το NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> αποτελεί την πηγή P αλλά το H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> ανάγει το Ni<sup>+2</sup> σύμφωνα με την αντίδραση:



Γι' αυτό και χρησιμοποιείται και στις αποθέσεις Ni χωρίς ηλεκτρισμό.

Υπάρχει όμως και μια παράπλευρη αντίδραση:



που παράγει H<sub>2</sub>

## Χλωριούχο Νάτριο NaCl

Ο ρόλος του NaCl στο διάλυμα ήταν η ενίσχυση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης.

### 7.4 Έλεγχοι

Πριν και μετά τη διεξαγωγή κάθε πειράματος γίνονταν έλεγχοι του pH και της επιφανειακής τάσης του λουτρού.

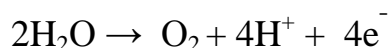
#### 7.4.1 pH ηλεκτρολύτη

Το pH του λουτρού είναι σημαντικός παράγοντας γιατί επηρεάζει

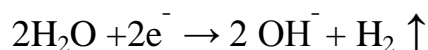
1. το δυναμικό εκφόρτισης του υδρογόνου.
2. την καθίζηση βασικών εγκλίσεων
3. τη σύσταση του συμπλόκου από το οποίο το μέταλλο αποτίθεται
4. την έκταση της ρόφησης των προσθέτων.

Η επίδραση του pH στις μηχανικές ιδιότητες ασκείται προφανώς μέσω της φύσης και της κατανομής των εγκλίσεων.

Όταν οι άνοδοι είναι αδιάλυτοι, το λουτρό απογυμνώνεται από μεταλλικά ιόντα και συγχρόνως γίνεται όξινο γιατί η συνήθης αντίδραση στην άνοδο είναι:



Από την άλλη πλευρά η έκλυση υδρογόνου στην κάθοδο συνοδεύεται με παραγωγή  $\text{OH}^-$



Έτσι αν η απόδοση του ρεύματος είναι μεγαλύτερη στην άνοδο απ' ότι αυτή της καθόδου, το λουτρό γίνεται πιο αλκαλικό και συσσωρεύει μεταλλικά ιόντα. Ανισότητες στις αποδόσεις των ηλεκτροδίων μπορούν να διαπιστωθούν από τις αλλαγές του pH, έτσι αύξηση του pH σημαίνει ότι η απόδοση της καθόδου είναι μικρότερη από αυτή της ανόδου ενώ μείωση του pH σημαίνει το αντίστροφο.

#### 7.4.2 Προσδιορισμός της Επιφανειακής Τάσης

Η επιφανειακή τάση των διαλυμάτων ηλεκτραπόθεσης για τις διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Ζυγού du Nouy. Η μέθοδος αυτή ανήκει στις δυναμομετρικές μεθόδους καθόσον μετρά τη δύναμη που απαιτείται για την αποκόλληση ενός λεπτού υμενίου, του προς μέτρηση υγρού. Η δύναμη αποκόλλησης όταν διαιρείται με την περίμετρο του δακτυλίου μας δίνει την επιφανειακή του τάση.

Οι μετρήσεις έδωσαν τα εξής αποτελέσματα:

**1. Επιφανειακή Τάση ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης  $0,25 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2$  πριν την ηλεκτρόλυση χωρίς την παρουσία σακχαρίνης:**

65,75 mN/m	στους	19,80 °C
64,70 mN/m	στους	19,70 °C
63,95 mN/m	στους	19,50 °C

**2. Επιφανειακή Τάση ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης  $0,25 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2$  πριν την ηλεκτρόλυση με παρουσία σακχαρίνης:**

61,50 mN/m	στους	19,80 °C
61,45 mN/m	στους	19,95 °C
61,15 mN/m	στους	19,90 °C

**3. Επιφανειακή Τάση ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης  $0,25 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2$  μετά την ηλεκτρόλυση με παρουσία σακχαρίνης:**

64,50 mN/m	στους	20,40 °C
63,00 mN/m	στους	19,95 °C
62,30 mN/m	στους	19,80 °C

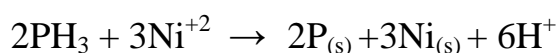
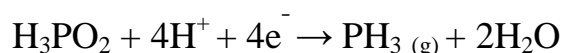
#### 7.5 Μηχανισμός Απόθεσης

Σε υδατικά διαλύματα ο φωσφόρος δεν μπορεί να αποθεθεί μόνος του, παρά μόνο με την παρουσία και κάποιου άλλου μετάλλου της ομάδας του σιδήρου όπως το Νικέλιο (Ni). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως συναπόθεση. Λόγω του ότι η απευθείας ενσωμάτωση φωσφόρου με



νικελίου δεν είναι εφικτή, η έμμεση ενσωμάτωση τους σε φιλμ όπως προτάθηκε από τον Ratzker είναι ο συνήθης τρόπος για τη δημιουργία υμενίων Ni - P.

Ο μηχανισμός της έμμεσης ενσωμάτωσης προβλέπει πως το φωσφορώδες οξύ εξαρτάται από την ελάττωση των υδρογονοκατιόντων [H<sup>+</sup>] από το σχηματισμό αερίου ενδιάμεσου PH<sub>3</sub>. Οι ακόλουθες δυο αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό απόθεσης Ni και P στη συγκεκριμένη εργασία:



#### 7.6 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΜΕΝΙΩΝ Ni - P

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκε μια ευρεία σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων. Στα πειράματα αυτά κρίθηκε σκόπιμο να μεταβάλλονται ορισμένες παράμετροι της ηλεκτρόλυσης (όπως: χρόνος, ένταση ρεύματος), και κάποιες άλλες να παραμείνουν σταθερές και σύμφωνες με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (όπως: συγκέντρωση NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>). Η διεθνής βιβλιογραφία προτείνει ως κατάλληλες συγκεντρώσεις NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0,15M - 0,30M. Αποφασίστηκε λοιπόν να επιλέξουμε για το NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> συγκέντρωση 0,25M.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης 2 πειράματα με συγκέντρωση NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0,15M (δοκίμια 20 και 21) και απεδείχθη ότι η % κατά βάρος περιεκτικότητα του φιλμ ήταν φτωχή ενώ η % ατομική ήταν ικανοποιητική, (βλ. δοκίμιο 21).

Με βάση τη βιβλιογραφία επελέγησαν οι τιμές για την πυκνότητα ρεύματος και τη χρονική διάρκεια του πειράματος έτσι για κάθε τιμή πυκνότητας ρεύματος το πείραμα διαρκούσε από 15-45min.

Ακόμη παρασκευάστηκαν 2 δοκίμια των οποίων η επιφάνεια δεν είχε υποστεί καμιά επεξεργασία (χωρίς λείανση) πριν την επιμετάλλωση ώστε

να εκτιμηθεί αν το επίστρωμα θα προκύψει άμορφο.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 2 δοκίμια τα οποία επιμεταλλώθηκαν σε ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση 0,25M  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  και τα οποία αποξειδώθηκαν σε υδατικό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  περιεκτικότητας 10%. Τα δοκίμια παρέμειναν στο λουτρό επιμετάλλωσης για 30 min (δοκίμιο 18) και 1 hr (δοκίμιο 19).

Από τη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι είναι δυνατό να προκύψουν άμορφα επιθέματα Ni - P σε πολύ χαμηλές τιμές pH. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να γίνουν έστω διερευνητικά 2 δοκίμια (α/α δοκιμίων 22,23) χωρίς την παρουσία σακχαρίνης. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X προέκυψε ότι δεν αποτίθενται τουλάχιστον ικανοποιητικά Ni-P. Δεν προέκυψε καθόλου Ni ούτε άμορφο αλλά ούτε και κρυσταλλικό. Στα διαγράμματα ακτινανάλυσης εμφανίστηκαν μόνο οι κορυφές χαλκού. Τα δοκίμια αυτά, επιμεταλλώθηκαν σε ηλεκτρολύτη χωρίς σακχαρίνη ώστε να μελετηθεί αν θα προκύψει άμορφο επίστρωμα Ni - P. Οι ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικές τιμές του pH. Το 1 δοκίμιο επιμεταλλώθηκε για pH ηλεκτρολύτη 1,0 (δοκίμιο 22). Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος στον ηλεκτρολύτη.

Το επόμενο δοκίμιο επιμεταλλώθηκε για τιμή pH ηλεκτρολύτη 0,5 (δοκίμιο 23), και η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη και πάλι υδροχλωρικού οξέος στον ηλεκτρολύτη.

Από τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης των παραπάνω δοκιμίων εκτιμήθηκε πως η άμορφη δομή των υμενίων δίνεται καλύτερα για ηλεκτραπόθεση με υψηλές εντάσεις ρεύματος και συγκεκριμένα για ένταση ρεύματος 12mA ( 15 mA/cm<sup>2</sup> ).

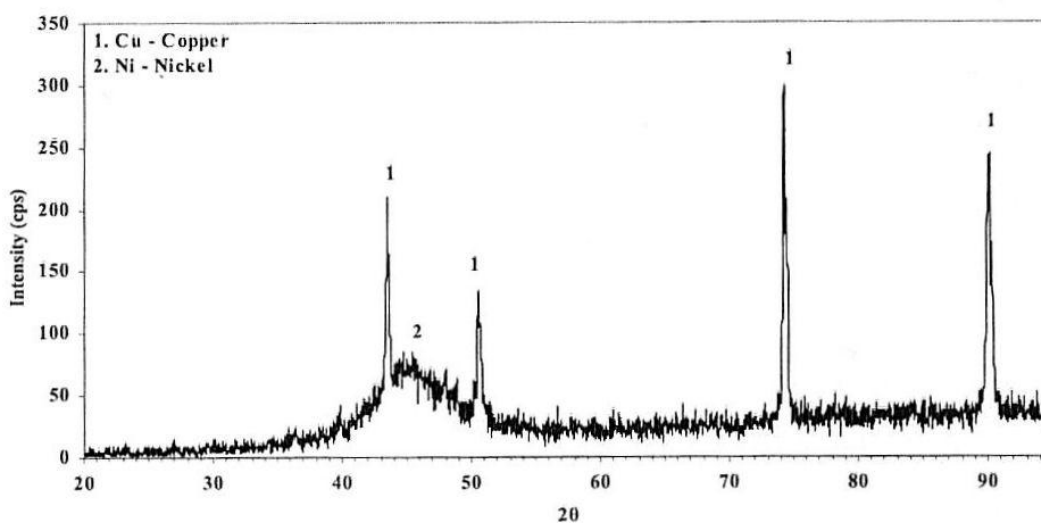
Τα αποτελέσματα και οι συνθήκες όλων των παραπάνω πειραμάτων, βρίσκονται στο Παράρτημα Α της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

## 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

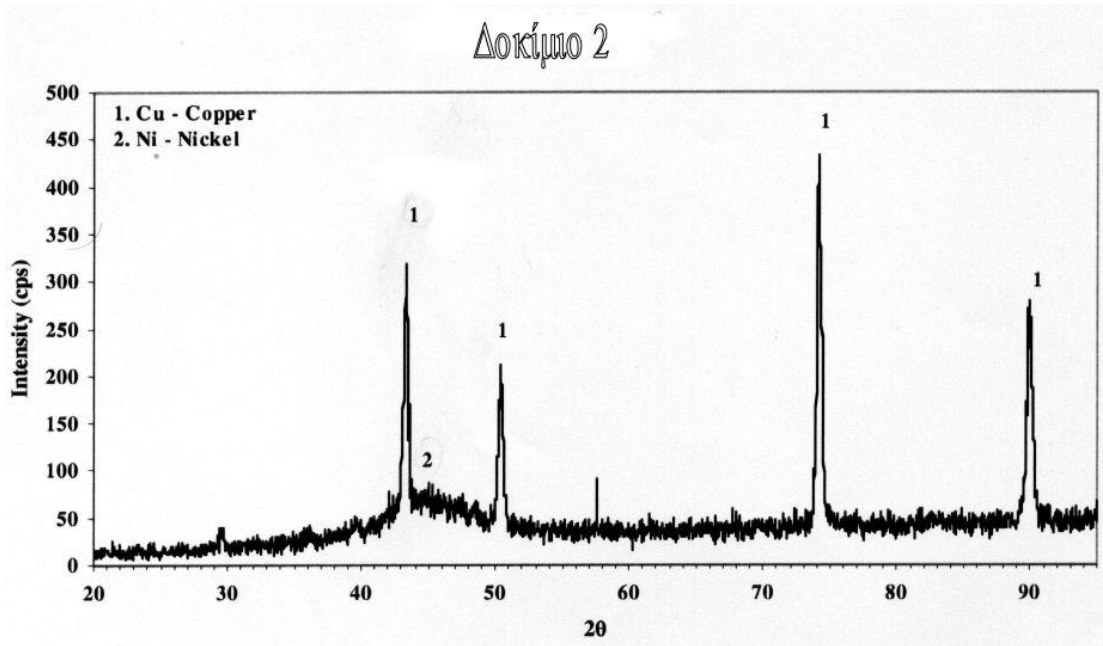
### 8.1 Αποτελέσματα - Διαγράμματα Ακτινανάλυσης X.R.D.

Αρχικά μελετήθηκαν τα διαγράμματα ακτινανάλυσης των Cu και Ni ώστε να συγκριθούν έπειτα, με αυτά, των παραγόμενων δοκιμίων. Στη συνέχεια βάση των αποτελεσμάτων ακτινανάλυσης των δοκιμίων, εκτιμήθηκε η δημιουργία ή μη άμορφης δομής των υμενίων, όπως στα παραδείγματα των δοκιμίων που ακολουθούν.

#### Δοκίμιο 13



Σχήμα 14. Διάγραμμα ακτινανάλυσης άμορφου-πολυκρυσταλλικού υμενίου Ni-P.



Σχήμα 15. Διάγραμμα ακτινανάλυσης πολυκρυσταλλικής – άμορφης δομής σχετικά λεπτότερου υμενίου Ni-P.

Τα διαγράμματα ακτινανάλυσης των δοκιμίων που ελέγχθηκαν, βρίσκονται στο Παράρτημα Β της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για όλα τα δοκίμια προκύπτουν 2 κατηγορίες δοκιμίων.

Νανοκρυσταλλικά - Άμορφα, άμορφα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

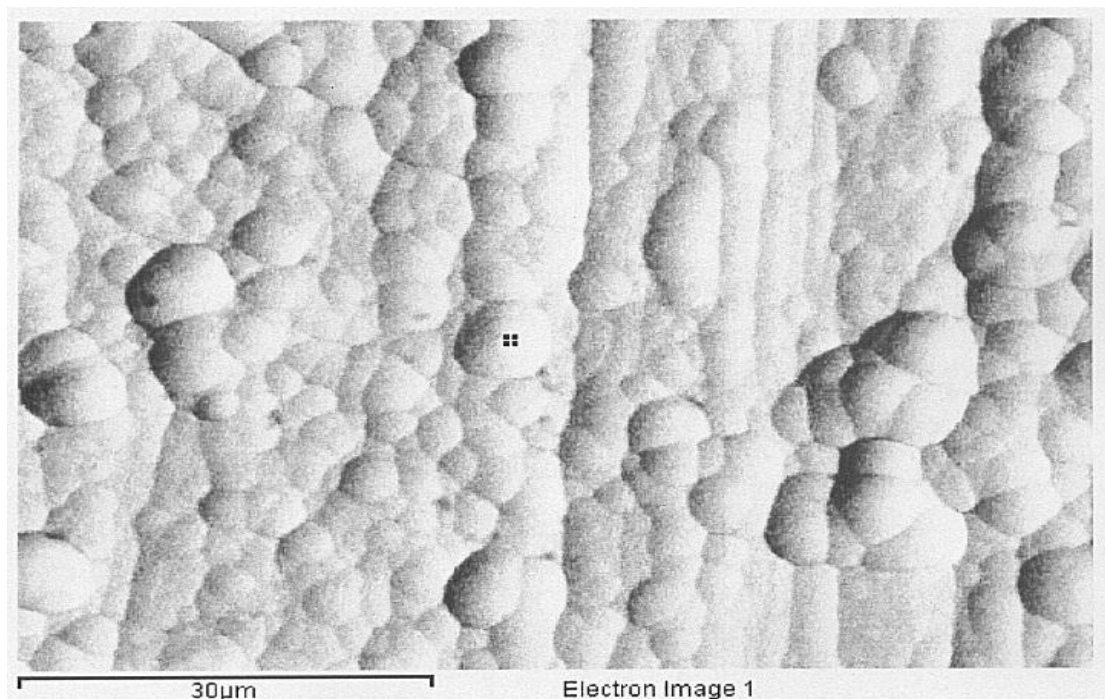
Πίνακας 5. Δομές δοκιμίων

<u>Δομή</u>	<u>Δοκίμια</u>
Νανοκρυσταλλική Άμορφη	3, 4, 5, 9, 12, 13, 14, 15, 16
Άμορφη	1, 2, 6, 7, 8, 10, 11, 17

Παρατηρήθηκε πως μεγάλη σημασία στην έκφραση της άμορφης κατάστασης έχει η πυκνότητα ρεύματος.

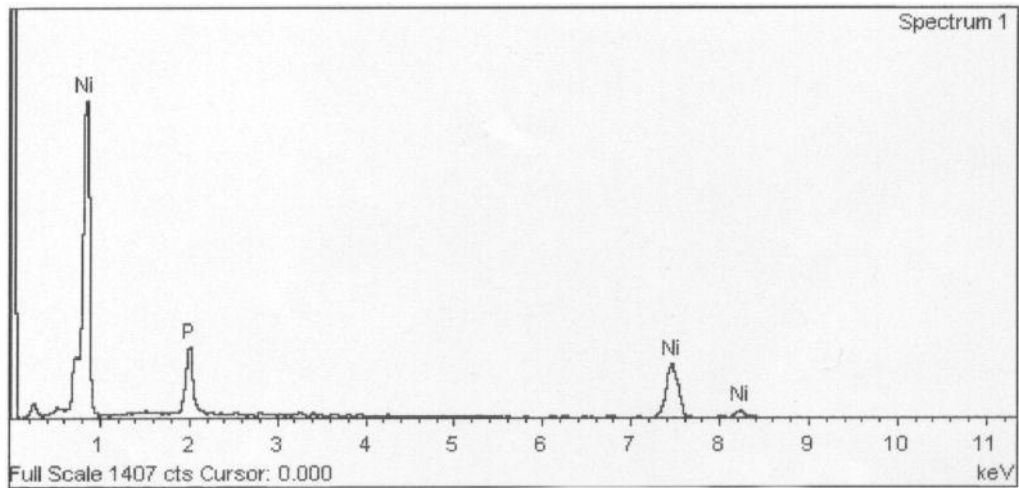
## 8.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (S.E.M.) παρατηρήθηκε ότι τα επιθέματα εμφανίζουν τυπική μορφή Ni με ανάπτυξη σε στήλες, τετραγωνικών πυραμίδων. Το επίθεμα χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική ομοιομορφία. Στο σημείο που φαίνεται στη φωτογραφία έγινε στοιχειακή ανάλυση της οποίας τα αποτελέσματα μας πληροφορούν για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των επιθεμάτων. Από τις φωτογραφίες κάθετης τομής (δοκίμιο 1, 18 ) βλέπουμε το πάχος του επιθέματος, το οποίο και μετρήθηκε, καθώς και την πρόσφυση επιθέματος υποστρώματος. Στην περίπτωση του δοκιμίου 18 παρατηρούμε ότι η πρόσφυση επιθέματος - υποστρώματος δεν είναι καλή. Αυτό αποδίδεται σε διάβρωση που υπέστη ο χαλκός κατά τη χημική προσβολή με HNO<sub>3</sub> 10% κ.ο. Από όλα τα ανωτέρω κρίνεται ότι οι συνθήκες παρασκευής του δοκιμίου 1 παρέχει ένδειξη ικανοποιητικής πρόσφυσης και πάχους (μετρήσεις SEM) και άμορφης δομής (μετρήσεις XRD).



*Εικόνα 2.* Μορφολογία Επιφάνειας δοκιμίου 5

Element	Weight %	Atomic %
P K	14.89	24.90
Ni K	85.11	75.10
Totals	100.00	



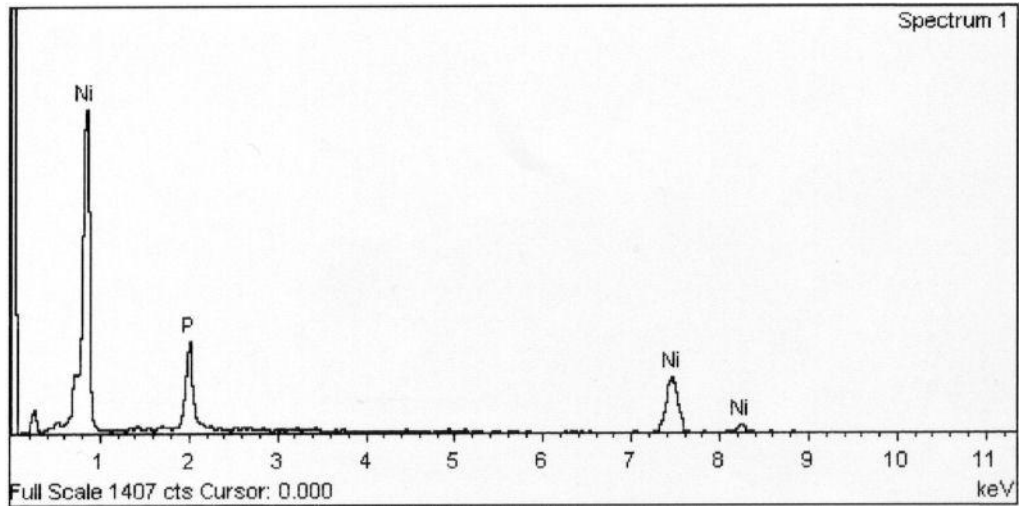
*Σχήμα 16.* Στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου 5

### Δοκίμιο 7



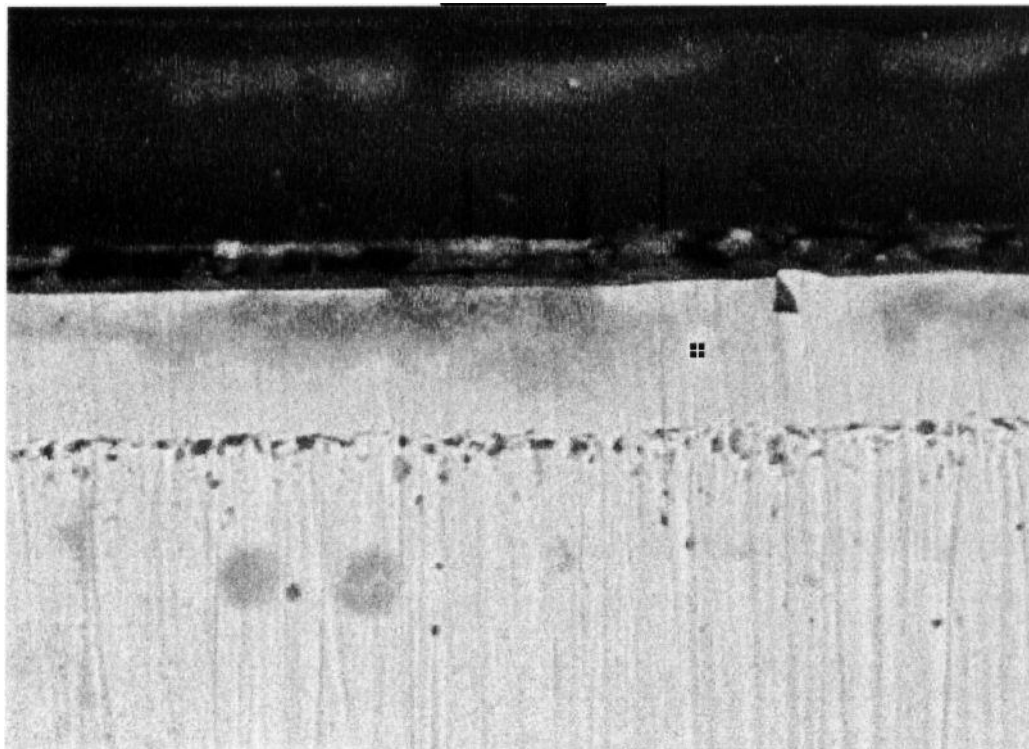
*Εικόνα 3.* Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίου 7

Element	Weight %	Atomic %
P K	16.72	27.56
Ni K	83.28	72.44
Totals	100.00	



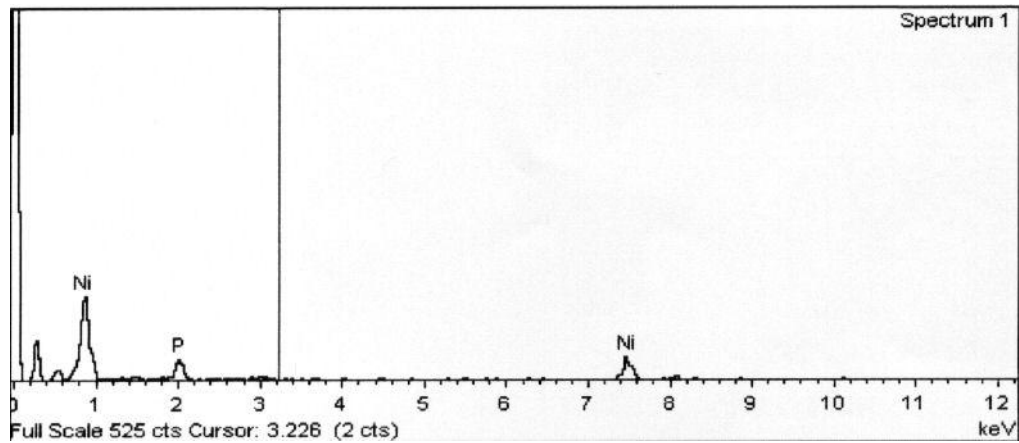
Σχήμα 17. Στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου 7

### Δοκίμιο 18



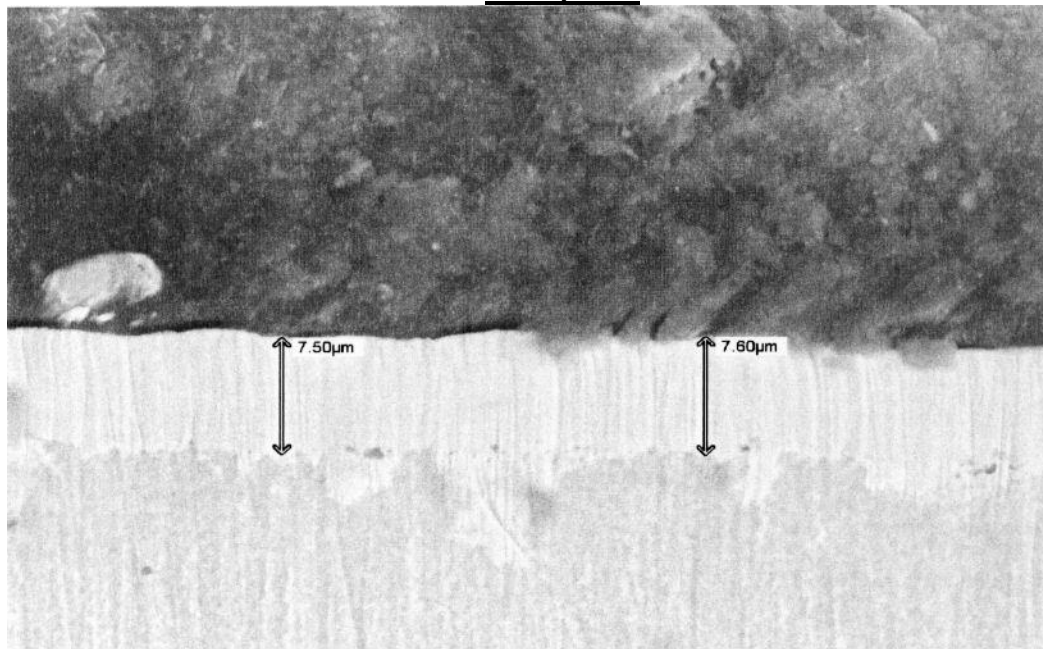
Εικόνα 4. Τομή επιφάνειας δοκιμίου 18(- x2000)

Element	Weight %	Atomic %
P K	11.20	29.20
Ni K	88.80	70.80
Totals	100.00	



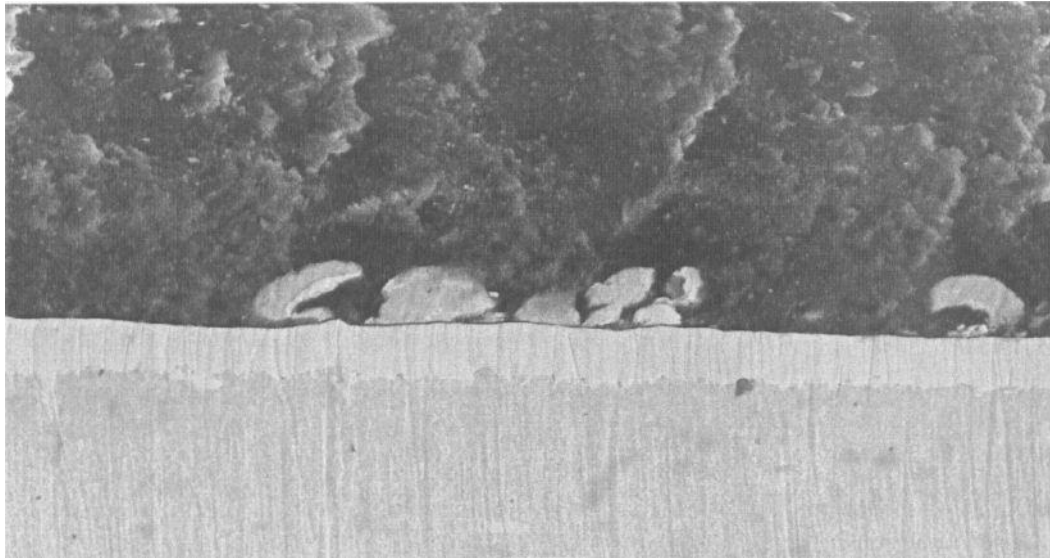
*Σχήμα 18.* Στοιχειακή ανάλυση δοκιμίου 18

### Δοκίμιο 1



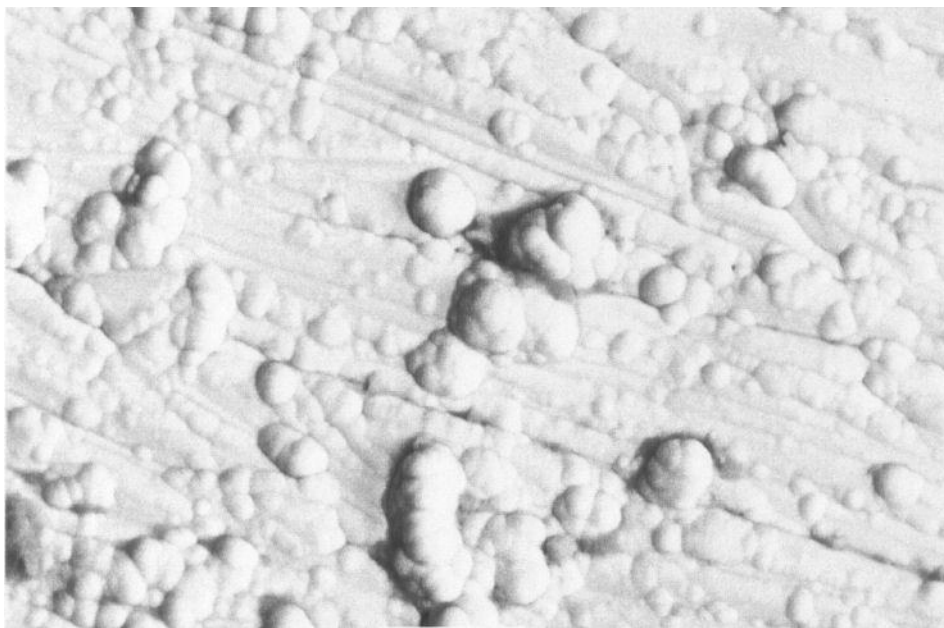
*Εικόνα 5.* Τομή επιφάνειας δοκιμίου 1. Μεγένθυση 2000x



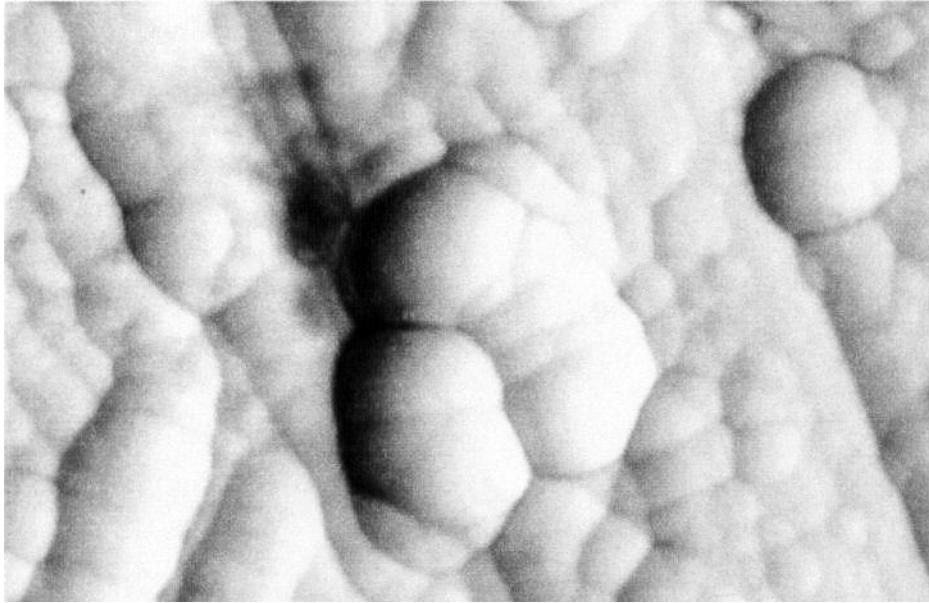


**Εικόνα 6.** Τομή επιφάνειας δοκιμίου 11.Μεγένθυση 1000x

Το πάχος του φιλμ Ni-P στο υπόστρωμα Cu βρέθηκε 7,5-8,5  $\mu\text{m}$  για χρόνο 30-45 min.



**Εικόνα 7.** Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίου 1.Μεγένθυση 2000x



*Εικόνα 8.* Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίου 1.Μεγένθυση 5000x

## 9. ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗ

Προκειμένου να μελετήσουμε αν τα άμορφα επιθέματα Ni - P μπορούν να γίνουν κρυσταλλικά μετά από θέρμανση και πάλι άμορφα μετά από ψύξη, κρίθηκε απαραίτητη η επικάλυψη τους με ένα πολύ λεπτό στρώμα Cu ( $\approx 2\mu\text{m}$ ) έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη θερμική αγωγιμότητα. Η επιχάλκωση έγινε επίσης ηλεκτρολυτικά στις συνθήκες που φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6. Σύνθεση ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθηκών απόθεσης Cu.

Ηλεκτρολύτης	Συγκέντρωση	Συνθήκες Ηλεκτραπόθεσης	
		Παράμετροι	Τιμές
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 gr/lt	Θερμοκρασία Λουτρού	$23^\circ\text{C}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	55 gr/lt	Πυκνότητα Ρεύματος	$30 \text{ mA} / \text{cm}^2$
		pH Διαλύματος	$\approx 0$

Δημιουργήθηκαν για το σκοπό αυτό 4 δοκίμια (α/α 24, 25, 26, 27) σε συνθήκες που κρίθηκαν εκ των αποτελεσμάτων (SEM και XRD) οι καταλληλότερες. Οι συνθήκες αυτές καθώς και τα αποτελέσματα ως προς την μεταβολή της μάζας δίνονται στο Παράρτημα Α.

Τα δοκίμια 24, 25, 26 και 27 επιχάλκωθηκαν ηλεκτρολυτικά με τις παραπάνω συνθήκες και στη συνέχεια εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό και το οπτικό μικροσκόπιο. Τα αποτελέσματα ως προς τη μεταβολή της μάζας στα επιχάλκωμένα δοκίμια δίνονται στο Παράρτημα Α.

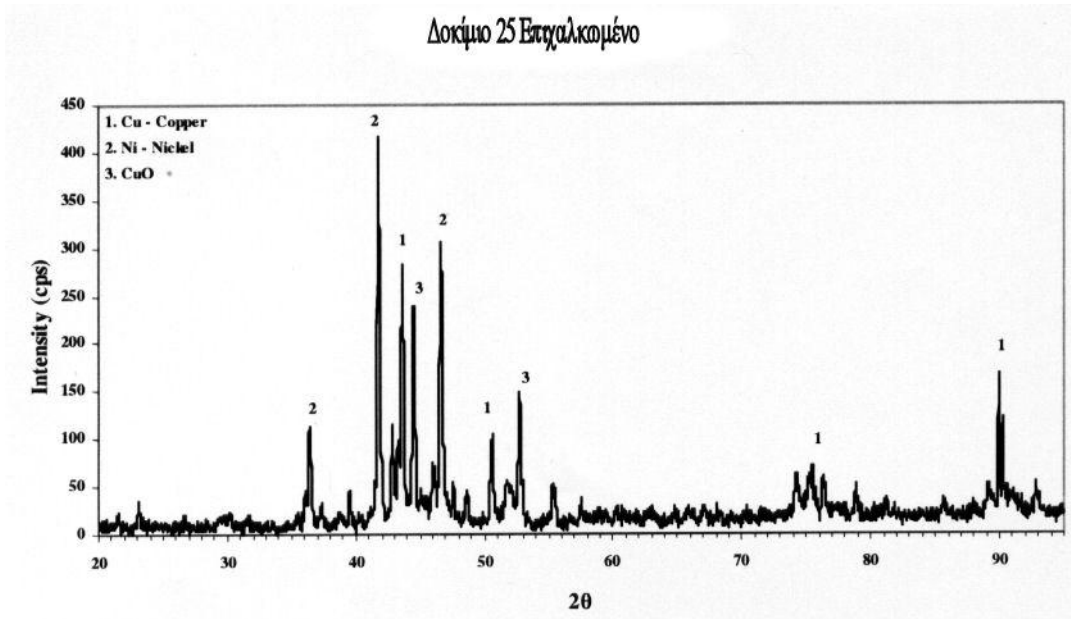
## 10. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ

Τα δοκίμια sandwich Cu / Ni -P / Cu, υπέστησαν θερμική κατεργασία, θερμάνθηκαν σε φούρνο Thermowatt, στους 600°C, για 1 hr, με ρυθμό ανόδου 10 °K/min. Η κατεργασία αυτή έγινε με σκοπό το άμορφο επίθεμα Ni - P να καταστεί κρυσταλλικό. Είναι προφανές ότι μετά τη θερμική κατεργασία, έγινε έλεγχος με ακτίνες X προκειμένου να διαπιστωθεί η μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική δομή (βλ. Παράρτημα Β διαγράμματα ακτινανάλυσης δοκιμίων 24, 25, 26, 27).

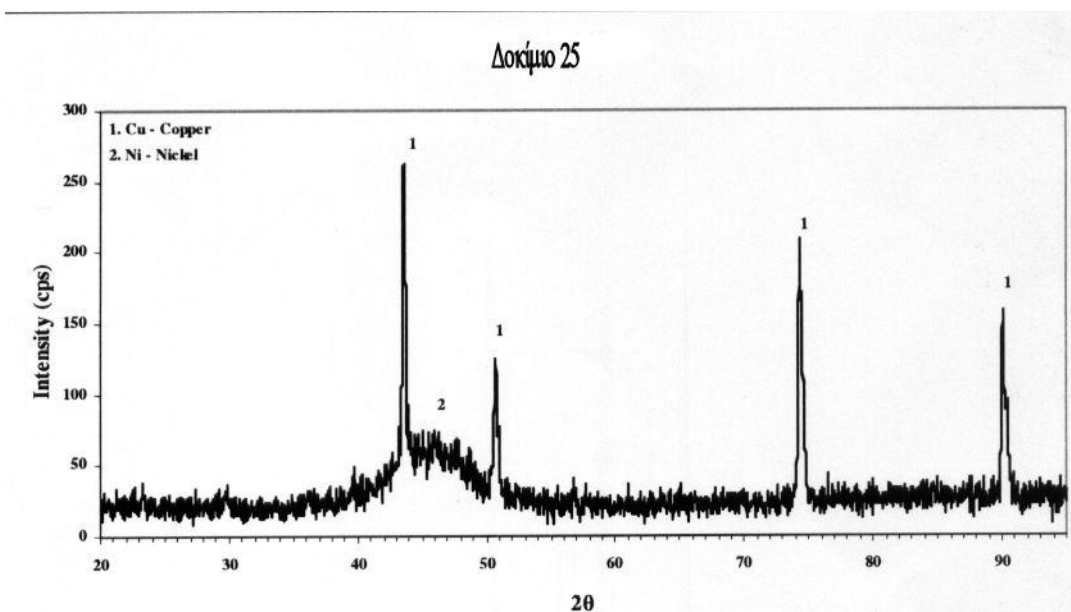
Μετά την κρυσταλλοποίηση τα δοκίμια επαναθερμάνθηκαν στους 600°C, για 1 hr. Προκειμένου να σταθεροποιηθούν και ακολούθησε ψύξη σε υγρό N<sub>2</sub> με ρυθμό ψύξης 10 °K/sec έτσι ώστε το κρυσταλλικό πλέον Ni - P, να επανέλθει στην άμορφη κατάσταση. Κι αυτή η διεργασία ελέγχθηκε με ακτίνες X (βλ. Παράρτημα Β, διαγράμματα ακτινανάλυσης δοκιμίων 24β, 25β, 26β, 27β).

Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα δοκίμια όταν θερμάνθηκαν σε κανονική ατμόσφαιρα, παρουσίασαν «ένδεια» Cu. Προφανώς το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σχημάτισε οξειδία του Cu, τα οποία λόγω των τάσεων άρχισαν να ξεκολλάνε από το υπόστρωμα του Ni. Κατόπιν αυτού τα επόμενα δοκίμια θερμάνθηκαν στο φούρνο σε ατμόσφαιρα Ar, και δεν παρουσίασαν κανένα πρόβλημα.

Σαν παράδειγμα το δείγμα 25 επιχλώθηκε, διαπιστώθηκε η άμορφη δομή του Ni-P με XRD και στην συνέχεια υπέστη θερμική κατεργασία στους 600°C με αποτέλεσμα την κρυστάλλωση του όπως δείχνεται στο Σχήμα 19. Στην συνέχεια το δείγμα υπέστη θερμική κατεργασία στους 600°C και απότομη ψύξη με αποτέλεσμα την επαναφορά στην άμορφη φάση όπως δείχνεται στο Σχήμα 20.



Σχήμα 19. Μετασχηματισμός της άμορφης φάσης Ni-P σε κρυσταλλική μετά την θερμική κατεργασία.



Σχήμα 20. Μετασχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης Ni-P σε άμορφη μετά από θερμική κατεργασία και απότομη ψύξη.

## **11. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΝΗΜΗΣ**

Στην εργασία μας αναπτύξαμε υμένια Ni-P και δείξαμε ότι είναι ικανά να οδηγήσουν στην επίτευξη επαναλήψιμου μετασχηματισμού από την άμορφη στην κρυσταλλική και από την κρυσταλλική στη άμορφη φάση. Ακόμη, είναι γνωστό ότι τα υμένια αυτά είναι μαγνητικά και εμφανίζουν αλλαγή μαγνητοεμπέδησης σε ποσοστό τουλάχιστον 30% [15]. Έτσι, είναι δυνατόν να αποτελέσουν την βάση για την ανάπτυξη «δίμπιτων» κυψελών διατηρούμενης μνήμης τυχαίας προσπέλασης (2-bit non volatile RAM), όπως θα δειχθεί στην συνέχεια.

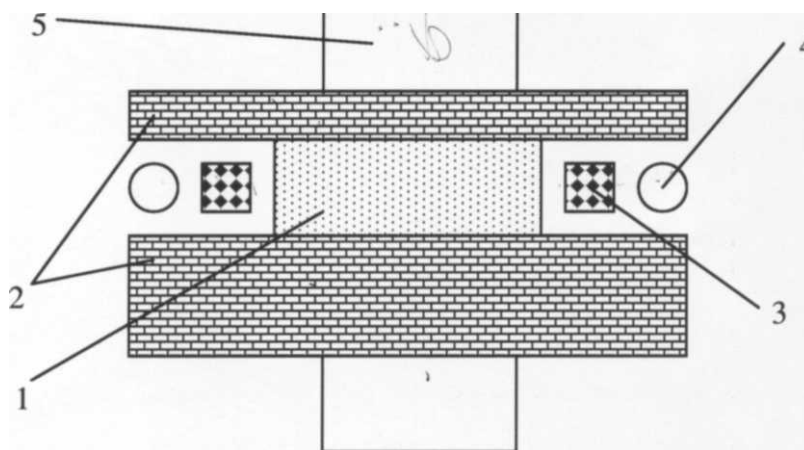
### **11.1. Η υπάρχουσα τεχνογνωσία**

Η υπάρχουσα τεχνογνωσία σε κυψέλες διατηρούμενης μνήμης τυχαίας προσπέλασης βασισμένες σε μαγνητικά υλικά αφορούν κατά κύριο λόγο στην τεχνολογία "spin valve" [16]. Είναι γεγονός ότι η εκτεταμένη έρευνα στο πεδίο των spin valves, η οποία στηρίζεται στην μεταβολή της μαγνητικής αντίστασης πολυστρωματικών υμενίων λόγω αλλαγής της μαγνητικής πόλωσης ενός μαλακού μαγνητικού υμενίου, έχει αποδώσει αποτελέσματα τα οποία αναμένεται άμεσα θα αποτελέσουν βιομηχανικά προϊόντα ευρείας κλίμακας. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτών των κυψελών μνήμης είναι ότι κάθε κυψέλη μπορεί να δώσει ένα bit πληροφορίας. Μια άλλη τεχνική που εδώ και δύο χρόνια αναπτύσσεται διεθνώς είναι διατάξεις κυψελών που στηρίζονται στον μετασχηματισμό φάσεων χαλκογενίδων [17]. Ένας τέτοιος μετασχηματισμός άμορφης σε κρυσταλλική και κρυσταλλικής σε άμορφη φάση, όταν γίνει επαναλήψιμος, τότε μπορεί να δώσει συμφέρουσες και ανταγωνιστικές λύσεις σε σχέση με τις spin valves λόγω του ότι η λιθογραφία που απαιτείται μπορεί να δώσει περισσότερα bits ανά μονάδα επιφανείας από ότι οι spin valves λόγω της φύσης των υμενίων χαλκογενίδων και της απλότητας της διάταξης. Ένα βασικό χαρακτηριστικό αυτών των κυψελών μνήμης είναι ότι κάθε κυψέλη μπορεί να δώσει ένα bit πληροφορίας, όπως και στις spin valves. Έτσι, το κίνητρο μας για την ερευνητική δραστηριότητα στο πεδίο των μετασχηματισμών φάσης μαγνητικών υλικών, έγκειται στην απλοποίηση μαγνητικών non volatile RAMs, με την μεταβολή της αντίστασης όχι πλέον λόγω της αλλαγής πόλωσης αλλά λόγω της αλλαγής της αντίστασης που οφείλεται στον μετασχηματισμό φάσης άμορφου σε κρυσταλλικό και αντίστροφα.

Ακόμη, ένα άλλο κίνητρο είναι η ενδεχόμενη χρήση της ίδιας κυψέλης μνήμης με βάση ένα μαγνητικό φαινόμενο (το οποίο θα μπορούσε να μην είχε χρησιμοποιηθεί ακόμη για non volatile magnetic RAMs) που να μπορούσε να έδινε ακόμη ένα bit πληροφορίας από την ίδια κυψέλη. Αυτή ακριβώς η διάταξη μπορεί να στηριχθεί στα πειραματικά αποτελέσματα της εν λόγω διπλωματικής εργασίας και παρουσιάζεται στην συνέχεια.

### 11.2. Η μοναδιαία κυψέλη μνήμης

Η βασική κυψέλη μνήμης δείχνεται στο Σχήμα 21. Σύμφωνα με αυτή την διάταξη, το μαγνητικό κράμα Ni-P ευρίσκεται μεταξύ δύο αγωγών χαλκού και δύο μονίμων μαγνητών που μαγνητίζονται από αγωγούς ρεύματος.



**Σχήμα 21.** Η προτεινόμενη μοναδιαία κυψέλη μνήμης. (1) Μαγνητικό κράμα που υπόκειται μετασχηματισμό φάσης, (2) Αγωγοί χαλκού, (3) Μαγνήτες υψηλής παραμένουσας μαγνήτισης και μεσαίου συνεκτικού πεδίου (κράματα Al-Ni-Co), (4) αγωγοί μαγνήτισης των μαγνητών 3, (5) αγωγοί ανάγνωσης αντίστασης και μαγνητο-εμπέδησης του 1.

Ο μετασχηματισμός φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό επιτυγχάνεται με την διέλευση παλμικού ρεύματος της τάξης των  $\sim 10$  mA για  $\sim 10\mu\text{s}$  και από τους δύο αγωγούς χαλκού [18]. Έτσι, το άμορφο υλικό θερμαίνεται και από τις δύο πλευρές του και κρυσταλλώνεται. Ο μετασχηματισμός φάσης κρυσταλλικού σε άμορφο επιτυγχάνεται με την διέλευση παλμικού ρεύματος της τάξης των  $\sim 10$  mA για  $\sim 10\mu\text{s}$  μόνο από τον έναν (λεπτό) αγωγό χαλκού, όπου ο άλλος αγωγός χαλκού απάγει ταχέως την θερμότητα από το θερμαινόμενο κρυσταλλικό κράμα. Όταν το κράμα είναι άμορφο, η αντίσταση του είναι περίπου 9 φορές

μεγαλύτερη της αντίστασης του ίδιου κράματος όταν αυτό ευρίσκεται στην κρυσταλλική φάση [19]. Έτσι, το μαγνητικό κράμα εμφανίζει αγωγιμότητα  $\sigma_a$  όταν είναι άμορφο και αγωγιμότητα  $\sim 9\sigma_a$  όταν είναι κρυσταλλικό.

Παράλληλα και ανεξάρτητα από τον μετασχηματισμό φάσης του άμορφου μαγνητικού κράματος οι μόνιμοι μαγνήτες με συνεκτικό πεδίο μέτριου μεγέθους  $\sim 100$  kA/m και υψηλής παραμένουσας μαγνήτισης  $\sim 0.8$  T (ήτοι τυπικά κράματα Al-Ni-Co), πολώνουν (δηλαδή μαγνητίζουν) το μαγνητικό (άμορφο ή κρυσταλλικό) κράμα όταν προσανατολισθούν αντίρροπα και το απομαγνητίζουν όταν προσανατολισθούν ομόρροπα, λόγω της συμμετρικής θέσης των ως προς τον άξονα του μαγνητικού κράματος. Έτσι η μαγνητική διαπερατότητα του μαγνητικού κράματος (άμορφου ή κρυσταλλικού) είναι  $\sim \mu_0$  σε συνθήκες μαγνητικής πόλωσης ( $H \sim M_S$ ) και  $\sim 10^2 \mu_0$  σε συνθήκες μη μαγνητικής πόλωσης ( $H \sim 0$ ).

### **11.3. Διαδικασία εγγραφής πληροφορίας.**

Μετά από την περιγραφή της κυψέλης μνήμης η εγγραφή πληροφορίας είναι προφανής και είναι διτή:

- Όταν είναι επιθυμητή η άμορφη φάση στο μαγνητικό κράμα (μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης), παλμικό ηλεκτρικό ρεύμα  $\sim 10$  mA και διάρκειας  $\sim 10$   $\mu$ s διαρρέει τον λεπτό αγωγό Cu.
- Όταν είναι επιθυμητή η κρυσταλλική φάση στο μαγνητικό κράμα, παλμικό ηλεκτρικό ρεύμα  $\sim 10$  mA και διάρκειας  $\sim 10$   $\mu$ s διαρρέει και τους δύο αγωγούς Cu.
- Όταν είναι επιθυμητή η μαγνητική πόλωση του μαγνητικού κράματος ( $\mu \sim \mu_0$ ), τότε παλμικό ηλεκτρικό ρεύμα  $\sim 10$  mA και διάρκειας  $\sim 10$   $\mu$ s διαρρέει αντίρροπα τους αγωγούς ρεύματος μαγνητικής πόλωσης.
- Όταν είναι επιθυμητή η αναίρεση της μαγνητικής πόλωση του μαγνητικού κράματος ( $\mu \sim 10^2 \mu_0$ ), τότε παλμικό ηλεκτρικό ρεύμα  $\sim 10$  mA και διάρκειας  $\sim 10$   $\mu$ s διαρρέει ομόρροπα τους αγωγούς ρεύματος μαγνητικής πόλωσης.

### **11.4. Διαδικασία ανάγνωσης πληροφορίας.**

Η διαδικασία ανάγνωσης πληροφορίας σχετίζεται με την διέλευση ημιτονοειδούς ρεύματος  $\sim 10$  nA μιας και μόνο μιας περιόδου  $\sim 10$  ps από



τους αγωγούς ανάγνωσης πληροφορίας. Έτσι, η μετρούμενη πτώση τάσης στα άκρα των αγωγών ανάγνωσης πληροφορίας οφείλεται στην μαγνητο-εμπέδηση του μαγνητικού κράματος, η οποία με την σειρά της οφείλεται στο βάθος διείσδυσης  $\delta$  του μαγνητικού κράματος:

$$\delta = 8qRt(2/\sigma\omega\mu)$$

όπου  $\sigma$  η αγωγιμότητα του μαγνητικού κράματος,  $\omega$  η κυκλική συχνότητα διέγερσης και  $\mu$  η μαγνητική διαπερατότητα του υλικού.

Η κατάλληλη επιλογή των διαστάσεων του μαγνητικού κράματος επιτρέπει το  $\delta$  να ισούται περίπου με το μισό της διαμέτρου ή του πλάτους του μαγνητικού κράματος στην περίπτωση της ελάχιστης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ελάχιστης μαγνητικής διαπερατότητας (ο έλεγχος της ελαχιστοποίησης των διαστάσεων της κυψέλης επιτυγχάνεται με την συχνότητα διέγερσης, ήτοι την περίοδο του μονού ημιτονοειδούς παλμού ανάγνωσης).

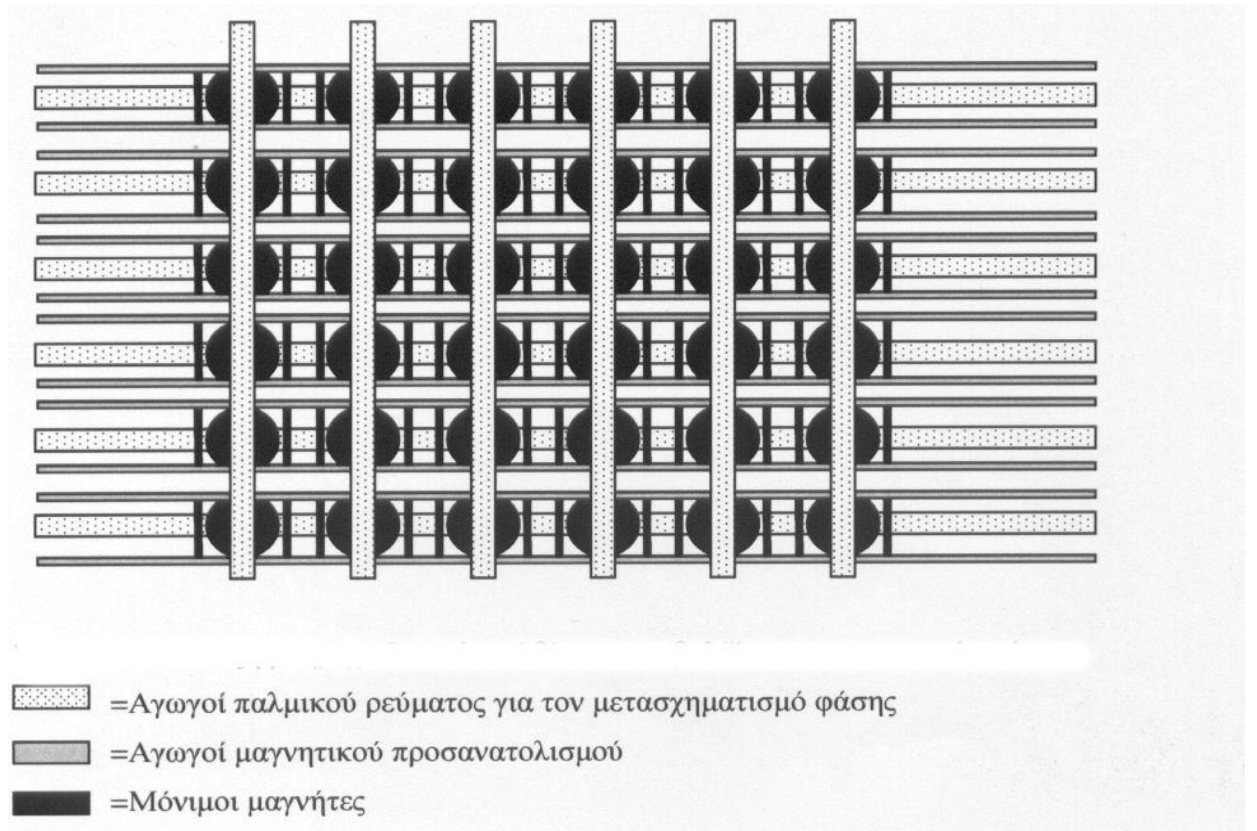
Έτσι, στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν 4 διακριτές τιμές της μαγνητοεμπέδησης του μαγνητικού κράματος:

1.  $\sigma = \sigma_a$  και  $\mu = \mu_0$ : τότε η εμπέδηση του μαγνητικού κράματος  $R = R_0$ .
2.  $\sigma = 9\sigma_a$  και  $\mu = \mu_0$ : τότε η εμπέδηση του μαγνητικού κράματος  $R = 3R_0$ .
3.  $\sigma = \sigma_a$  και  $\mu = 102\mu_0$ : τότε η εμπέδηση του μαγνητικού κράματος  $R = 10R_0$ .
4.  $\sigma = 9\sigma_a$  και  $\mu = 102\mu_0$ : τότε η εμπέδηση του μαγνητικού κράματος  $R = 30R_0$ . Έτσι, γίνεται σαφές ότι το η αλλαγή της εμπέδησης οδηγεί σε 4 διακριτές τιμές της  $R$  που οφείλεται σε δύο ανεξάρτητα αίτια. Έτσι, η προτεινόμενη διάταξη είναι διάταξη "2-bit non volatile RAM cell".

### **11.5. Διάταξη μνήμης.**

Η προτεινόμενη διάταξη μνήμης απεικονίζεται στο Σχήμα 10.2. Δύο διανύσματα αγωγών Cu κάθετα μεταξύ των, χρησιμοποιούνται για τον άμορφο-κρυσταλλικό και κρυσταλλικό-άμορφο μετασχηματισμό του μαγνητικού κράματος. Δύο διανύσματα αγωγών παράλληλων μεταξύ των χρησιμοποιούνται για την μαγνήτιση του μόνιμου μαγνήτη πολώσεως.

Η διάταξη συνιστά καινοτόμα ιδέα διότι δεν αποτελεί επανάληψη οποιασδήποτε διάταξης non volatile RAM που έχει αναπτυχθεί στο παρελθόν. Η διάταξη επίσης συνιστά εφευρετικό βήμα διότι βελτιώνει την υπάρχουσα τεχνολογία στα 2 bits αντί του 1 bit που υπάρχει μέχρι τώρα.



*Σχήμα 22.* Διάταξη μνήμης. Οι κυκλικοί δίσκοι συμβολίζουν το μαγνητικό κράμα.

## **12. Συμπεράσματα**

Τα συμπεράσματα των πειραμάτων και αναλύσεων της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας συνοψίζονται στα παρακάτω.

1. Η πιο άμορφη δομή των επιθεμάτων Ni - P προκύπτει για μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $>14.8 \text{ mA / cm}^2$ )
2. Η % ατομική κι % κατά βάρος περιεκτικότητα του φωσφόρου στο παραγόμενο υμένιο Ni - P, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του υποσφωρώδους νατρίου ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) στον ηλεκτρολύτη.
3. Χωρίς την παρουσία σακχαρίνης στον ηλεκτρολύτη, το φιλμ Ni - P δεν αποτίθεται σε άμορφη δομή, αλλά σε κρυσταλλική. Επίσης η απουσία της σακχαρίνης έχει σαν αποτέλεσμα τα παραγόμενα υμένια να είναι θαμπά.
4. Παρατηρήθηκε πως το Ni (κι επομένως και ο P) δεν αποτίθενται ικανοποιητικά σε χαμηλές τιμές του pH ( $<2$ ) και χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $< 7,5 \text{ mA / cm}^2$ ).

Κατόπιν αυτών θεωρούμε πως θα ήταν πολύ ενδιαφέρον αν συνεχιζόταν η έρευνα προς διάφορες κατευθύνσεις όπως:

- Απόθεση άλλων διμερών συστημάτων και συμπεριφορά τους, στη θερμική κατεργασία.
- Διαφορετικές συνθήκες θερμικής κατεργασίας.
- Έρευνα δράσης άλλων προσθέτων αντί σακχαρίνης.
- Μηχανικές ή άλλες ιδιότητες των δοκιμίων τύπου sandwich.
- Συνθήκες παρασκευής άμορφων επιθεμάτων χωρίς πρόσθετα.
- Παρασκευή άμορφων διμερών συστημάτων με άλλες τεχνικές (π.χ. C.V.D.).
- Μεταφορά της τεχνογνωσίας αυτής, σε νανοκλίμακα.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan: Electrpchemical Deposition and characterization of Ni - P alloy thin films. Republic of Korea 2006.
2. Κεπαπτσόγλου Δέσποινα: Διδακτορική διατριβή: Νέα Νανοκρυσταλικά Υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αθήνα 2006.
3. Καραγιάννη Χαΐδω-Στεφανία: Φυσικοχημεία ΙΙ, Καταστάσεις Ύλης και Συστήματα, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
4. Χριστόφορου Ευάγγελος: Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων Ηλεκτρονικών Υλικών. Αθήνα 2003.
5. Κεπαπτσόγλου Δέσποινα: Διπλωματική εργασία: Παρασκευή και χαρακτηρισμός άμορφων μεταλλικών ταινιών. Αθήνα 2001
6. CD. Graham Jr. and T. Egami: Annual Reviews in Materials Science. 1978
7. Frederick Lowenheim: Modern Electroplating. New York 1953.
8. Θωμά Καρακώστα, Νικολάου Νιάρχου: Τεχνολογία Μηχανουργικών Υλικών. Αθήνα 2004.
9. Moo Hong Seo, Joung Soo Kim , Woon Suk Hwang , Dong Jin Kim , Seong Sik Hwang: Characteristics of Ni-P alloy electrodeposited from a sulfamate bath. South Korea 2002
10. Michel Troyon Lin Wang: Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers. France 1996
11. W.K. Luo , E. Ma: EXAFS measurements and reverse Monte Carlo modeling of atomic structure in amorphous Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> alloys. U.S.A. 2007
12. Masataka Hakamada, Yoshiaki Nakamoto, Hiroshi Matsumoto: Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films. Japan 2006.
13. Γ.Δ. Παπαδημητρίου: Μέθοδοι Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης. Αθήνα 1999.
14. Φλωροπούλου Βηθλεέμ: Διπλωματική Εργασία: Φυσικοχημική Μελέτη της Προσρόφησης Αερίων Ρύπων σε Μάρμαρο και Δείγματα Έργων Τέχνης. Αθήνα 2007.
15. I. Giouroudi, C. Orfanidou, E. Hristoforou, Circumferentially oriented Ni cylindrical thin films for torque sensor applications, Sensors and Actuators A - Physical, 106, pp 179-182, 2003
16. D.E. Speliotis, Magnetic recording beyond the first 100 Years Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 193, pp 29-35, 1999
17. A.V. Kolobov, P. Fons and J. Tominaga, Phase-change optical

recording: Past, present, future, *Thin Solid Films*, 515, pp. 7534-7537, 2007

18.D.M. Kepaptsoglou, PhD Thesis, National Technical University of Athens, 2007

19.N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Hartcourt College Publishers, 1975

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

<b>Δοκίμιο 1</b>	$t = 45\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 15 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2,1$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.21$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.2020\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.2150\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.37$	$\Delta m = 0.0130\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 2</b>	$t = 15\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 15 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2,05$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.18$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.473\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.480\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.33$	$\Delta m = 0.007\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 3</b>	$t = 15\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 12 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.30$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.2234\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.2260\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.32$	$\Delta m = 0.0026\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 4</b>	$t = 15\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 11,8 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.18$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.3750\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.3770\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.38$	$\Delta m = 0.0020\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 5</b>	$t = 20\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 11,8 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 1,95$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.09$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.4355\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.4383\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,9$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.21$	$\Delta m = 0.0028\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 6</b>	$t = 20\text{min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 15 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 2.07$	$m_{\text{αρχ.}} = 2.3909\text{gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2.3989\text{gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 2$	$\text{pH}_{\text{τελ.}} = 2.34$	$\Delta m = 0.0080\text{gr}$

<b>Δοκίμιο 7</b>	t = 20min	Πυκνότητα ρευμ. = 10 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.18	m <sub>αρχ.</sub> = 2.6786gr m <sub>τελ.</sub> = 2.6848gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.41	Δm = 0.0062gr

<b>Δοκίμιο 8</b>	t = 25min	Πυκνότητα ρευμ. = 10 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.21	m <sub>αρχ.</sub> = 2.3645gr m <sub>τελ.</sub> = 2.3714gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.45	Δm = 0.0069gr

<b>Δοκίμιο 9</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 10 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.01	m <sub>αρχ.</sub> = 2.1832gr m <sub>τελ.</sub> = 2.1908gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.25	Δm = 0.0076gr

<b>Δοκίμιο 10</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 15 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.2	m <sub>αρχ.</sub> = 2.4825gr m <sub>τελ.</sub> = 2.4925gr
V <sub>τελ.</sub> = 2	pH <sub>τελ.</sub> = 2.34	Δm = 0.0100gr

<b>Δοκίμιο 11</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 20 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.25	m <sub>αρχ.</sub> = 2.0685gr m <sub>τελ.</sub> = 2.0810gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.50	Δm = 0.0125gr

<b>Δοκίμιο 12</b>	t = 25min	Πυκνότητα ρευμ. = 20 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.21	m <sub>αρχ.</sub> = 2.3535gr m <sub>τελ.</sub> = 2.3627gr
V <sub>τελ.</sub> = 2	pH <sub>τελ.</sub> = 2.12	Δm = 0.0092gr

<b>Δοκίμιο 13</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 14 mA/cm <sup>2</sup>
Ναρχ. = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.14	m <sub>αρχ.</sub> = 2.2626gr m <sub>τελ.</sub> = 2.2716gr
Ντελ. = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.43	Δm = 0.0090gr

<b>Δοκίμιο 14</b>	t = 25min	Πυκνότητα ρευμ. = 14 mA/cm <sup>2</sup>
Ναρχ. = 1,85	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.2	m <sub>αρχ.</sub> = 1,6850gr m <sub>τελ.</sub> = 1,6922gr
Ντελ. = 1,8	pH <sub>τελ.</sub> = 2.47	Δm = 0.0072gr

]

<b>Δοκίμιο 15</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 12 mA/cm <sup>2</sup>
Ναρχ. = 1,8	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.2	m <sub>αρχ.</sub> = 2.5760gr m <sub>τελ.</sub> = 2.5820gr
Ντελ. = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.42	Δm = 0.0060gr

<b>Δοκίμιο 16</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 11,8 mA/cm <sup>2</sup>
Ναρχ. = 1,8	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.14	m <sub>αρχ.</sub> = 2.3795gr m <sub>τελ.</sub> = 2.3866gr
Ντελ. = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.43	Δm = 0.0071gr

<b>Δοκίμιο 17</b>	t = 25min	Πυκνότητα ρευμ. = 11,8 mA/cm <sup>2</sup>
Ναρχ. = 1,8	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.28	m <sub>αρχ.</sub> = 2.0480gr m <sub>τελ.</sub> = 2.0542gr
Ντελ. = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.46	Δm = 0.0062gr



<b>Δοκίμιο 18</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,8	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.32	m <sub>αρχ.</sub> = 1.7629 gr m <sub>τελ.</sub> = 1.7692 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.44	Δm = 0.0063gr
Όχι λείανση – Χημική προσβολή με HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 19</b>	t = 60min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.22	m <sub>αρχ.</sub> = 1.8854gr m <sub>τελ.</sub> = 1.8945 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.44	Δm = 0.0091 gr
Όχι λείανση – Χημική προσβολή με HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 20</b>	t = 30min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.5	m <sub>αρχ.</sub> = 1.6861gr m <sub>τελ.</sub> = 1.6930gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,8	pH <sub>τελ.</sub> = 2.55	Δm = 0.0069gr
Όχι λείανση – Χημική προσβολή με HNO <sub>3</sub> – <b>0,15</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 21</b>	t = 60min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2.6	m <sub>αρχ.</sub> = 1.6527gr m <sub>τελ.</sub> = 1.6631gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2.74	Δm = 0.0104gr
Όχι λείανση – Χημική προσβολή με HNO <sub>3</sub> – <b>0,15</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 22</b>	t = 20min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 1	m <sub>αρχ.</sub> = 1,9078 gr m <sub>τελ.</sub> = 1.9083gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 1,02	Δm = 0.0005gr
Ρύθμιση pH με HCl – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 23</b>	t = 20min	Πυκνότητα ρευμ. = 8 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 0.5	m <sub>αρχ.</sub> = 1.8238 gr m <sub>τελ.</sub> = 1.8254 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 0.53	Δm = 0.0016gr
Ρύθμιση pH με HCl – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 24</b>	t = 45min	Πυκνότητα ρευμ. = 15
-------------------	-----------	----------------------

		mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2,21	m <sub>αρχ.</sub> = 2,2130 gr m <sub>τελ.</sub> = 2,2260 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2,37	Δm = 0.0130gr
Αποξείδωση σε 10% HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 25</b>	t = 45min	Πυκνότητα ρευμ. = 15 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,85	pH <sub>αρχ.</sub> = 2,2	m <sub>αρχ.</sub> = 1.8238 gr m <sub>τελ.</sub> = 1.8364 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2,3	Δm = 0.0126gr
Αποξείδωση σε 10% HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 26</b>	t = 45min	Πυκνότητα ρευμ. = 15 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2,4	m <sub>αρχ.</sub> = 1.8995 gr m <sub>τελ.</sub> = 1.9130 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2,35	Δm = 0.0135gr
Αποξείδωση σε 10% HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 27</b>	t = 45min	Πυκνότητα ρευμ. = 15 mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>αρχ.</sub> = 1,9	pH <sub>αρχ.</sub> = 2,4	m <sub>αρχ.</sub> = 2,1250 gr m <sub>τελ.</sub> = 2,1378 gr
V <sub>τελ.</sub> = 1,9	pH <sub>τελ.</sub> = 2,34	Δm = 0.0128gr
Αποξείδωση σε 10% HNO <sub>3</sub> – <b>0,25</b> NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>		

<b>Δοκίμιο 24(επιχ.)</b>	t = 2min	Πυκνότητα ρευμ. = 30
--------------------------	----------	----------------------

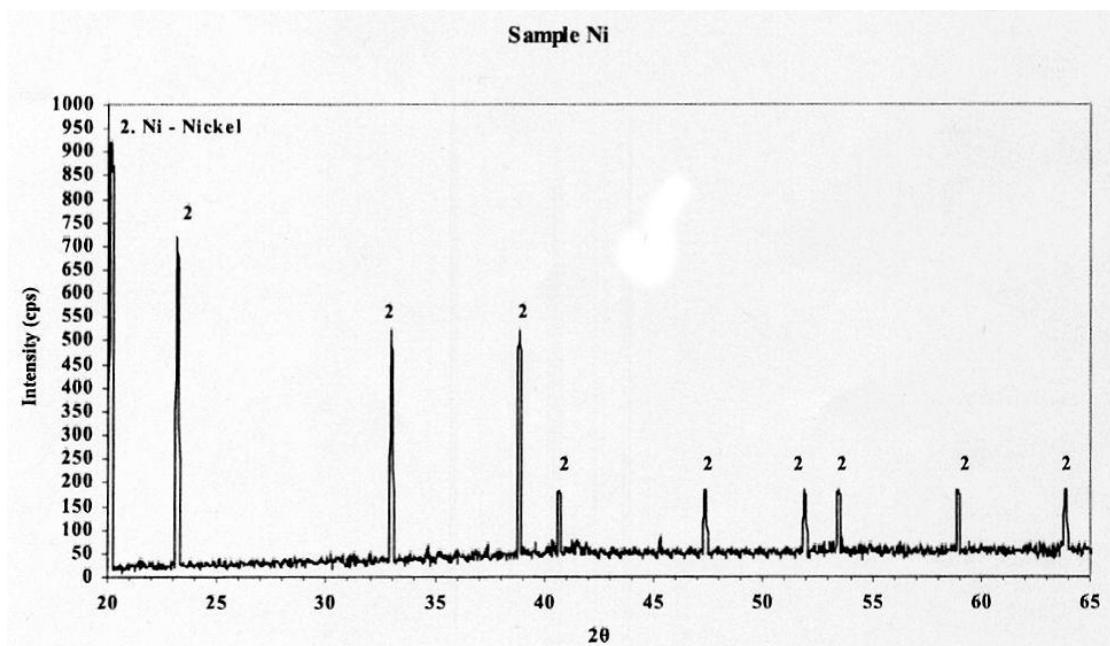
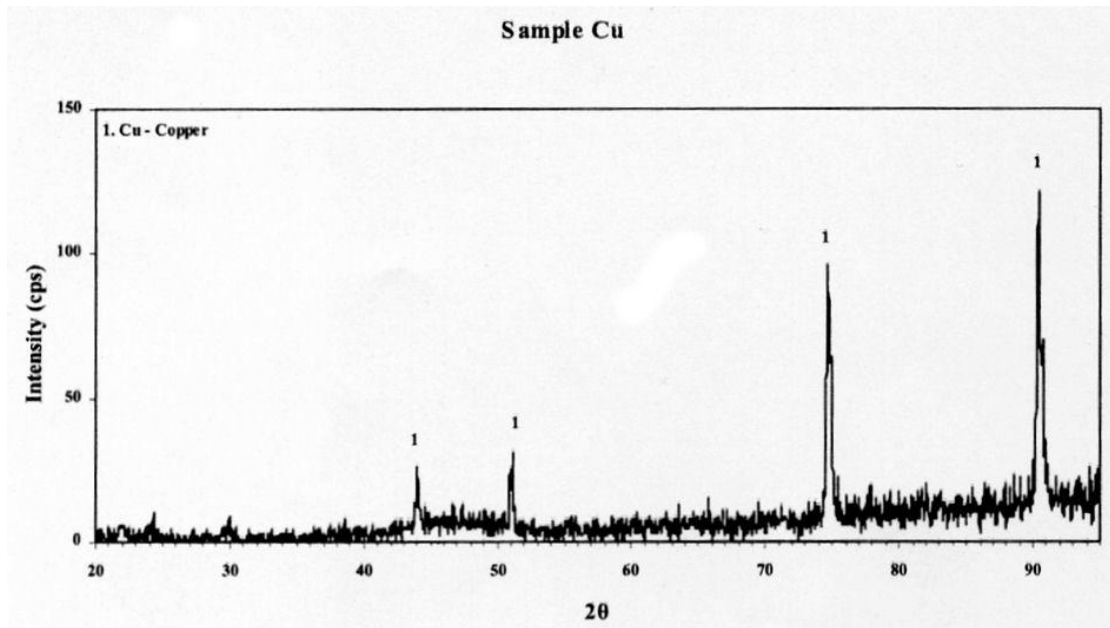
		$\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH} = 0$	$m_{\text{αρχ.}} = 2,2260 \text{ gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2,2270 \text{ gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,9$		$\Delta m = 0.0011 \text{ gr}$

<b>Δοκίμιο 25(επιχ.)</b>	$t = 2 \text{ min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 30 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH} = 0$	$m_{\text{αρχ.}} = 1.8364 \text{ gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 1.8372 \text{ gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 2,1$		$\Delta m = 0.0008 \text{ gr}$

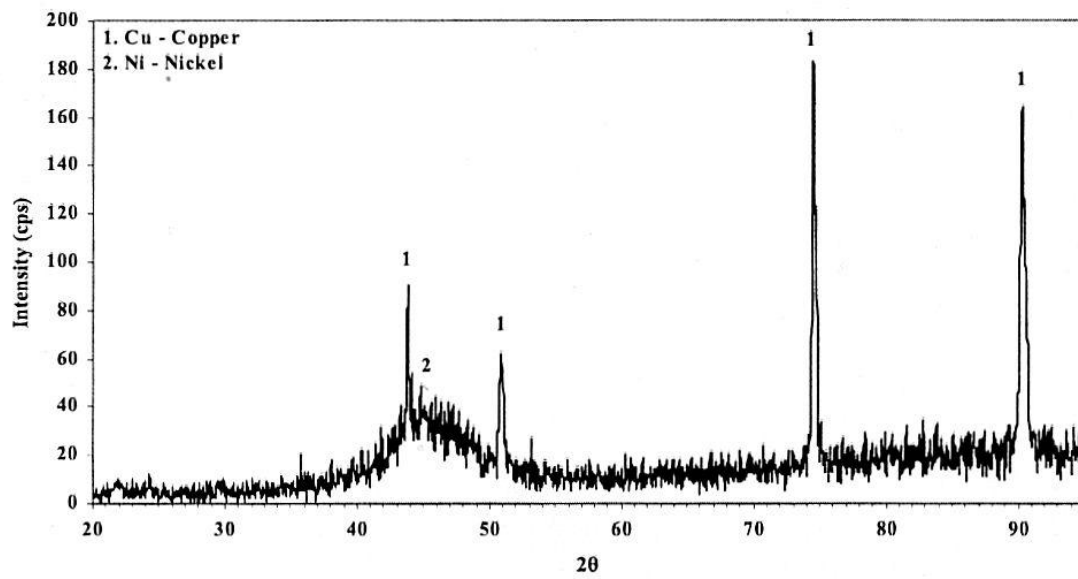
<b>Δοκίμιο 26(επιχ.)</b>	$t = 2 \text{ min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 30 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH} = 0$	$m_{\text{αρχ.}} = 1.9130 \text{ gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 1.9139 \text{ gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 2$		$\Delta m = 0.0009 \text{ gr}$

<b>Δοκίμιο 27(επιχ.)</b>	$t = 2 \text{ min}$	Πυκνότητα ρευμ. = 30 $\text{mA/cm}^2$
$V_{\text{αρχ.}} = 2$	$\text{pH} = 0$	$m_{\text{αρχ.}} = 2, 1378 \text{ gr}$ $m_{\text{τελ.}} = 2,1388 \text{ gr}$
$V_{\text{τελ.}} = 1,9$		$\Delta m = 0.0010 \text{ gr}$

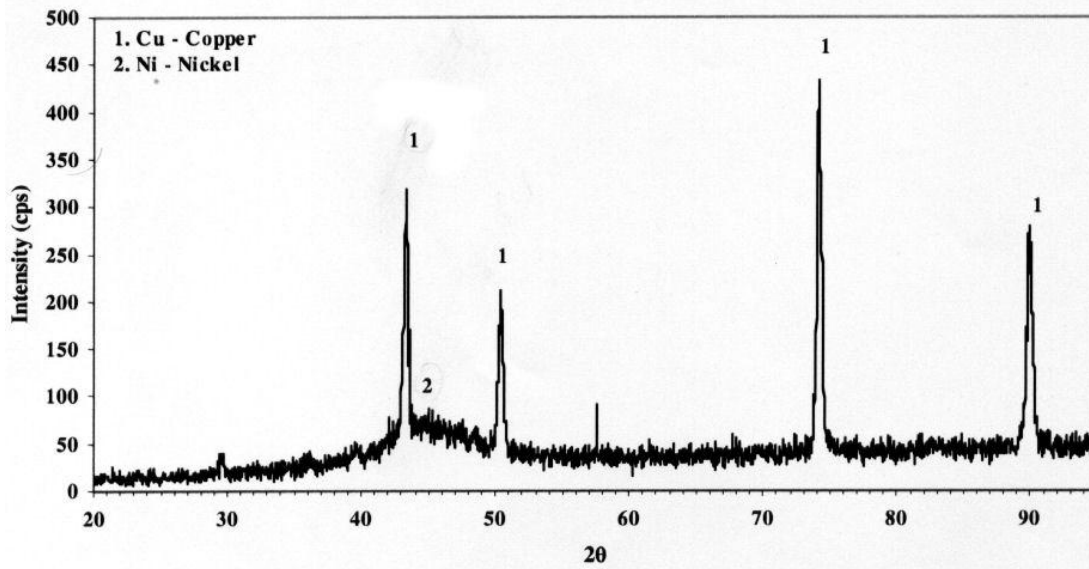
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β



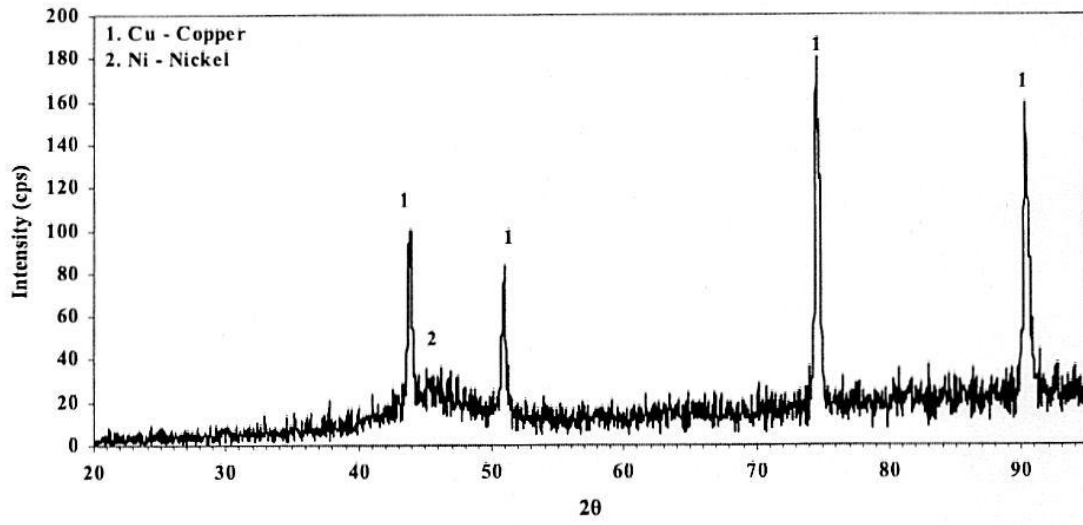
# Δοκίμο 1



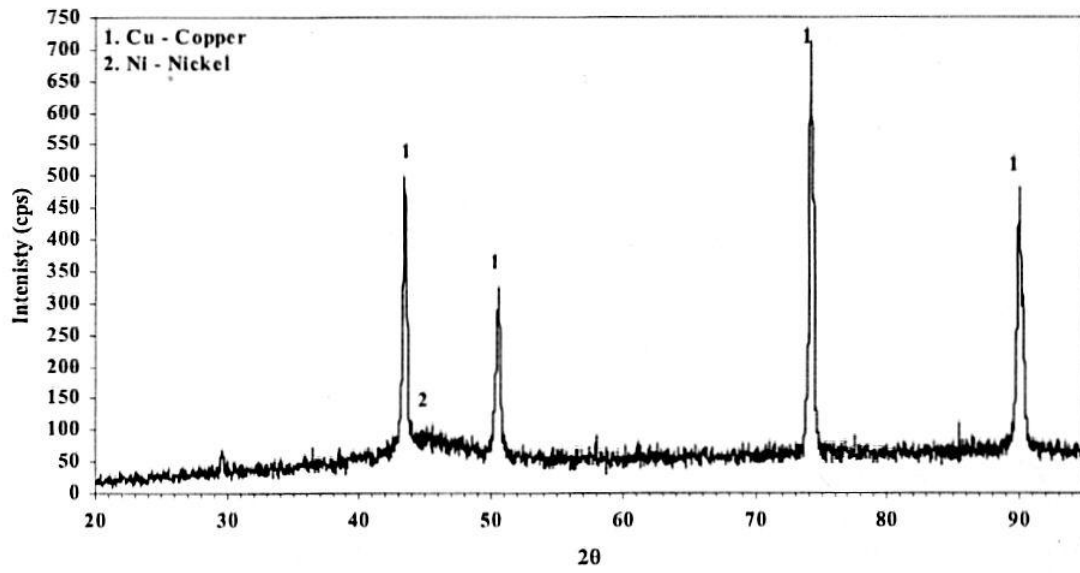
# Δοκίμο 2



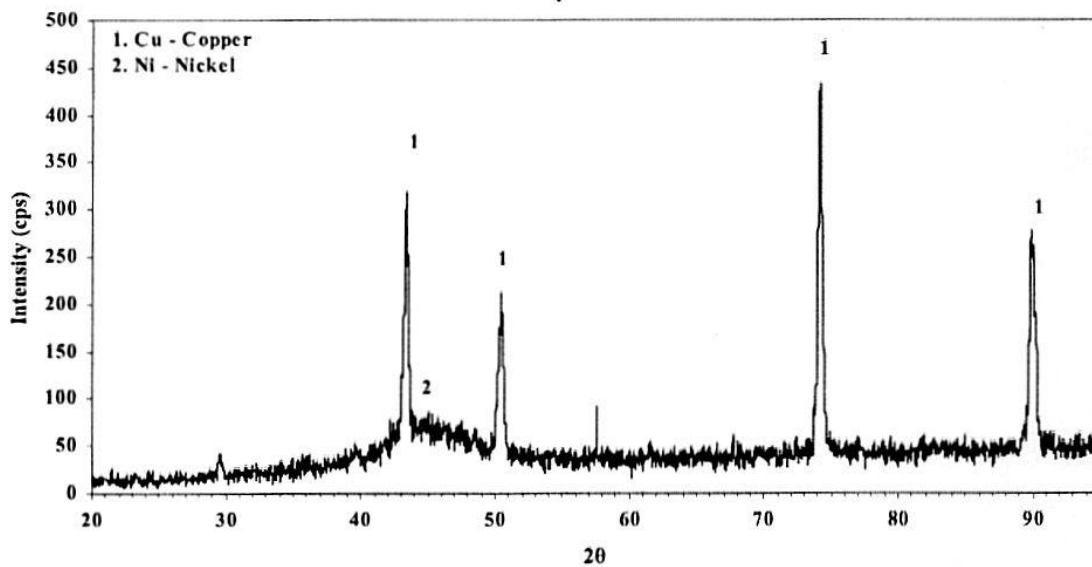
### Δοκίμιο 3



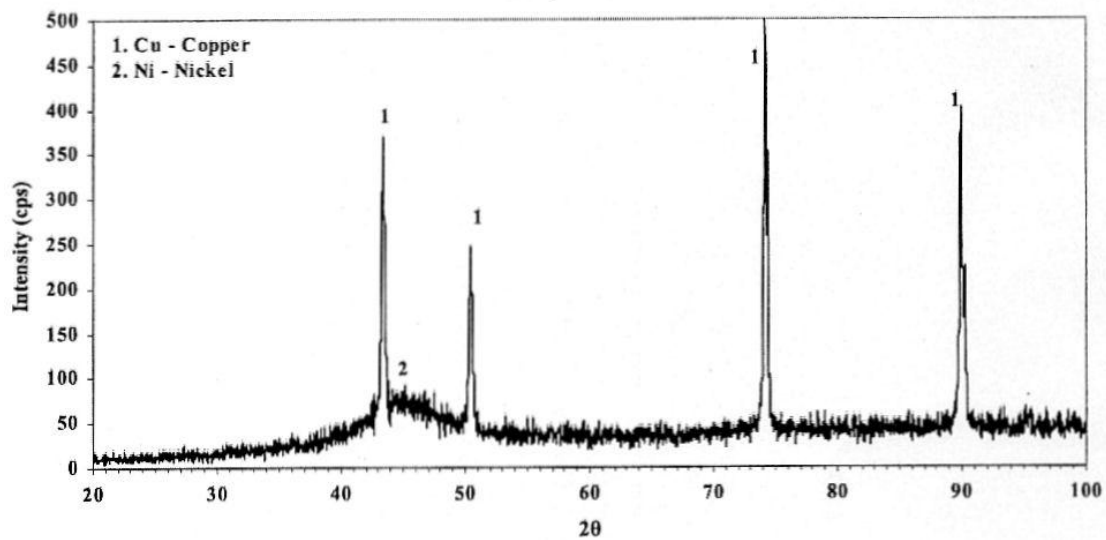
### Δοκίμιο 4



### Δοκίμιο 5

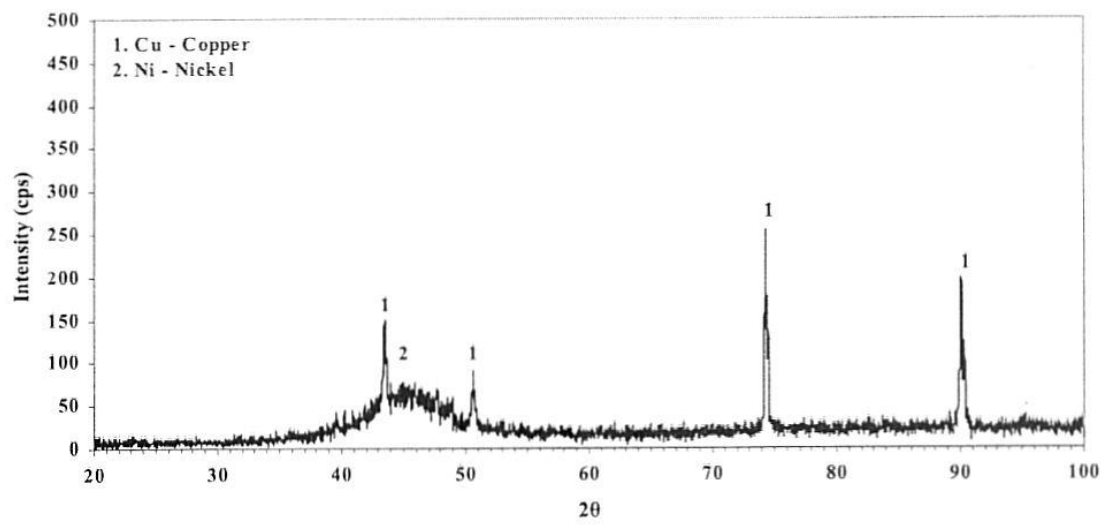


### Δοκίμιο 6

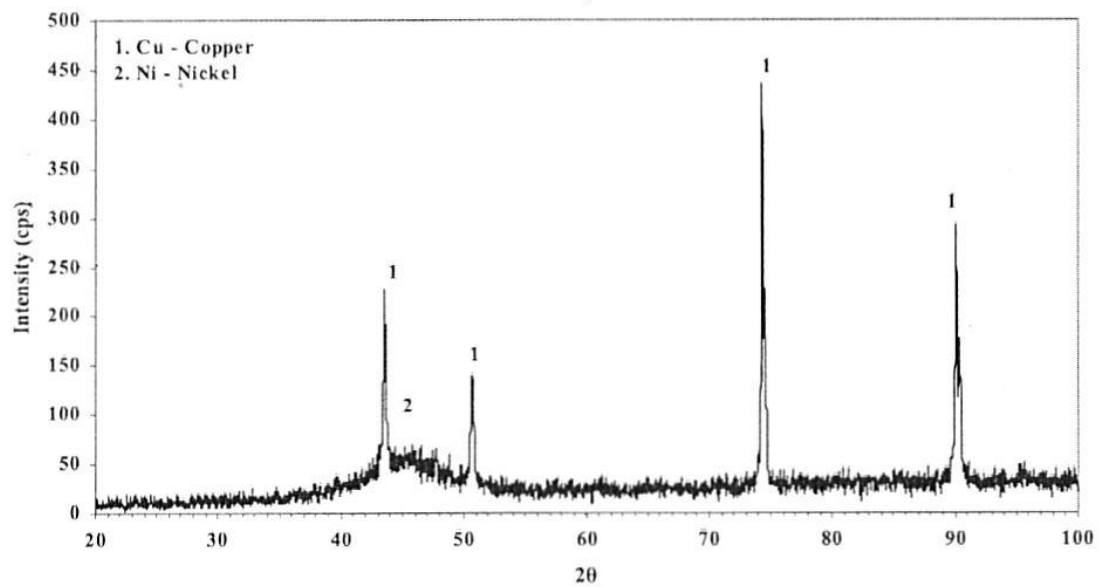




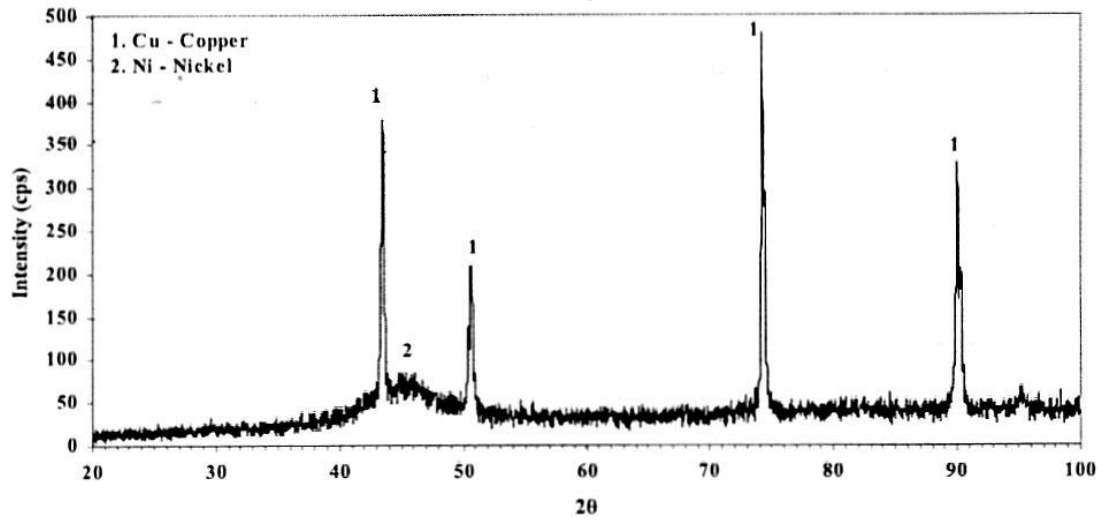
## Δοκίμιο 7



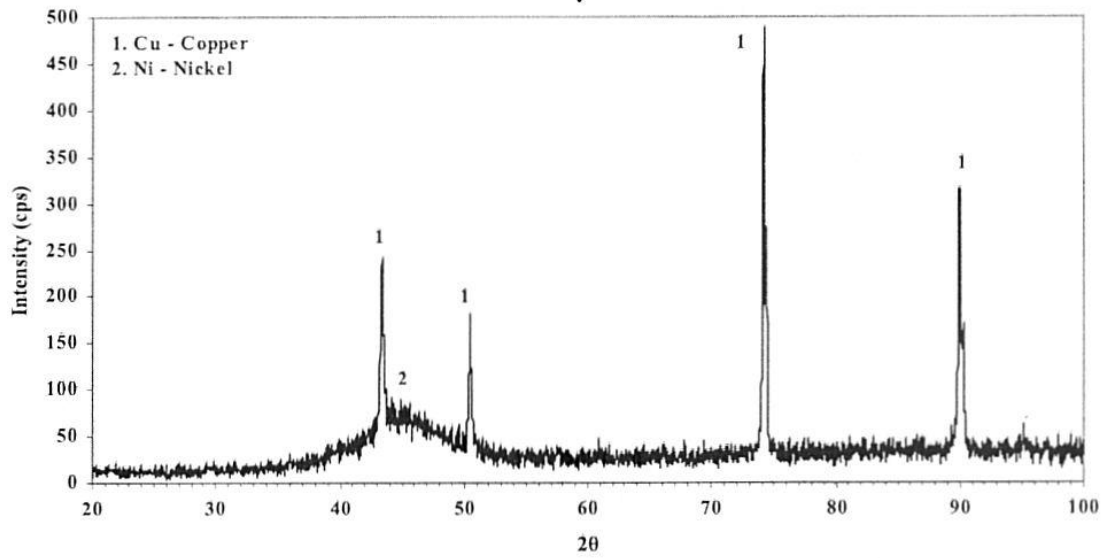
## Δοκίμιο 8



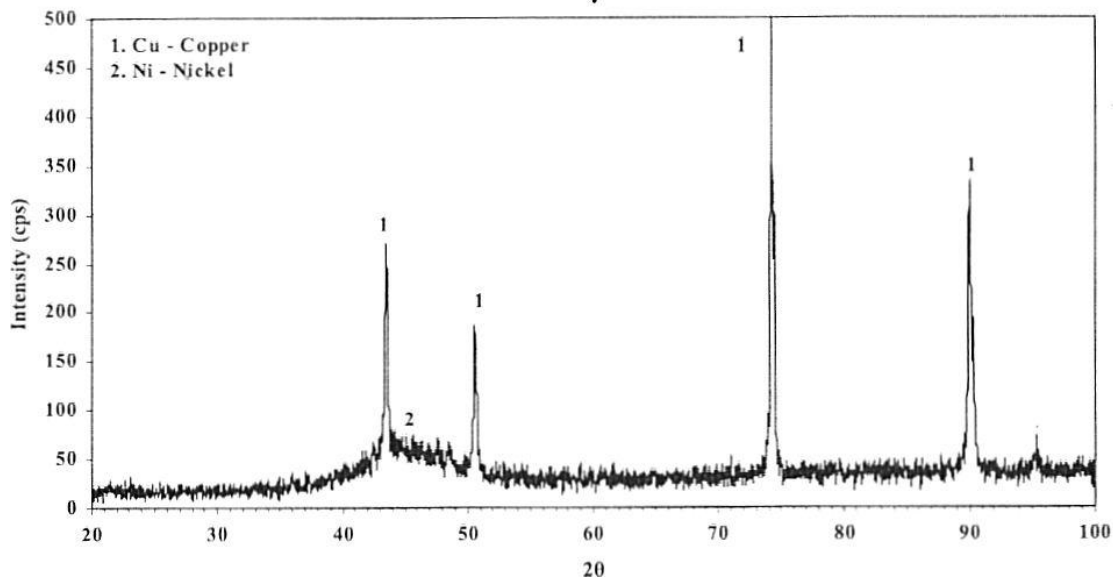
### Δοκίμο 9



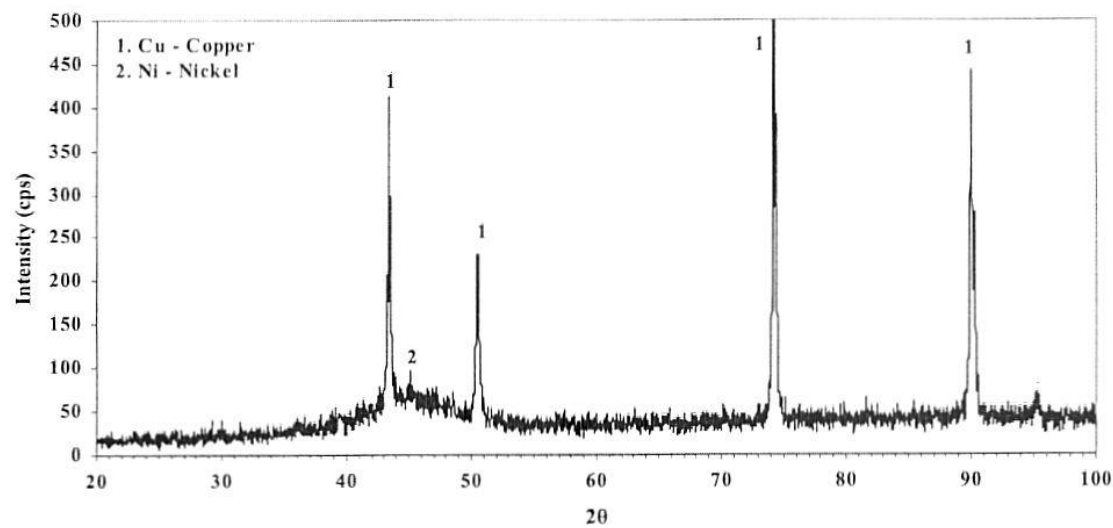
### Δοκίμο 10



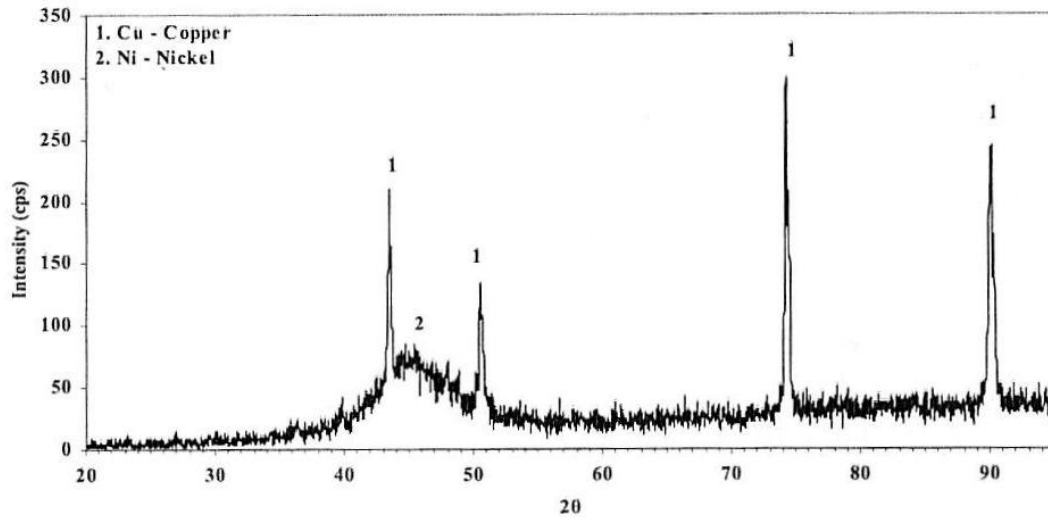
### Δοκίμο 11



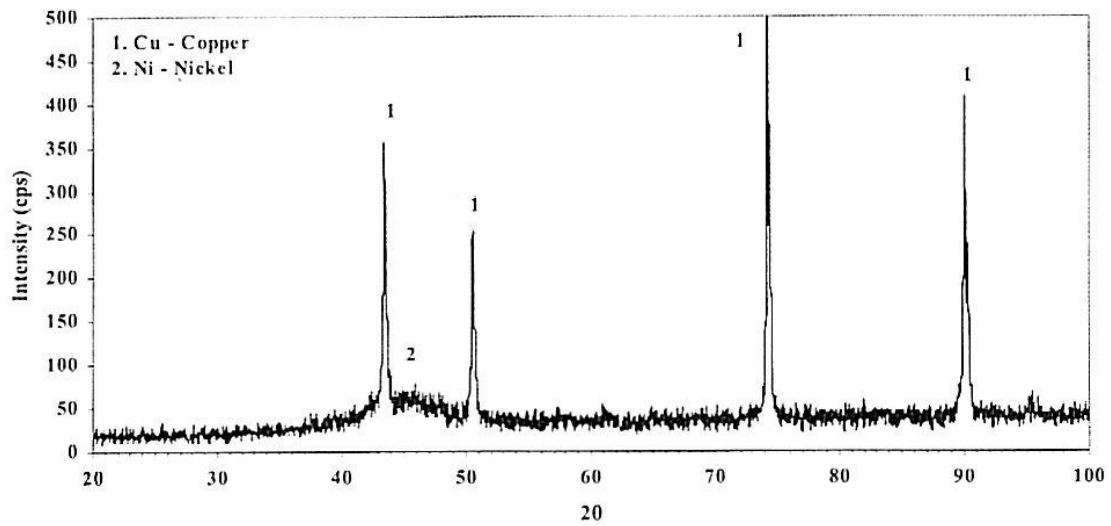
### Δοκίμο 12



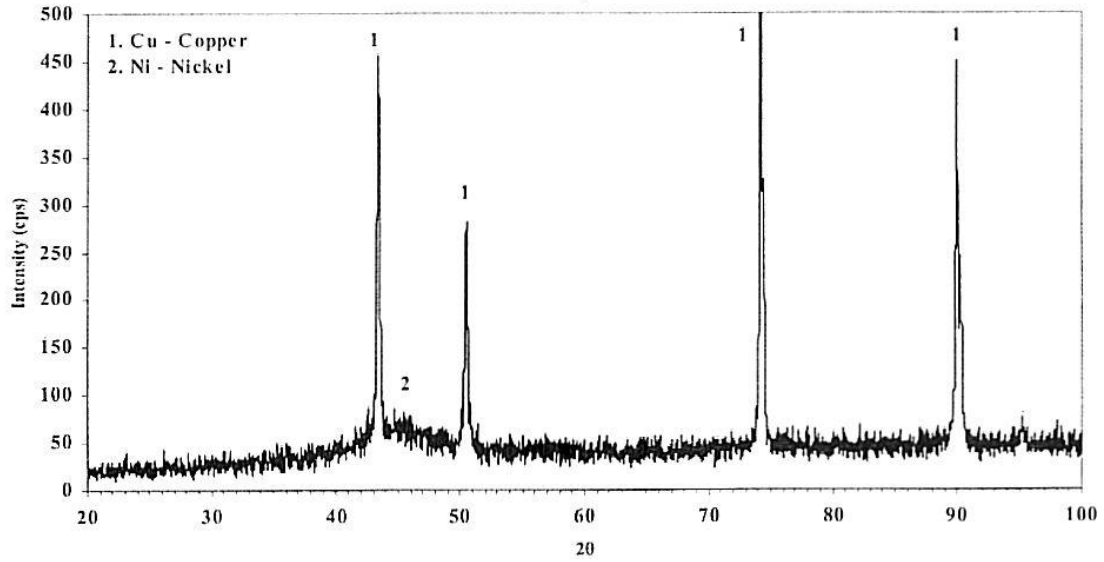
### Δοκίμιο 13



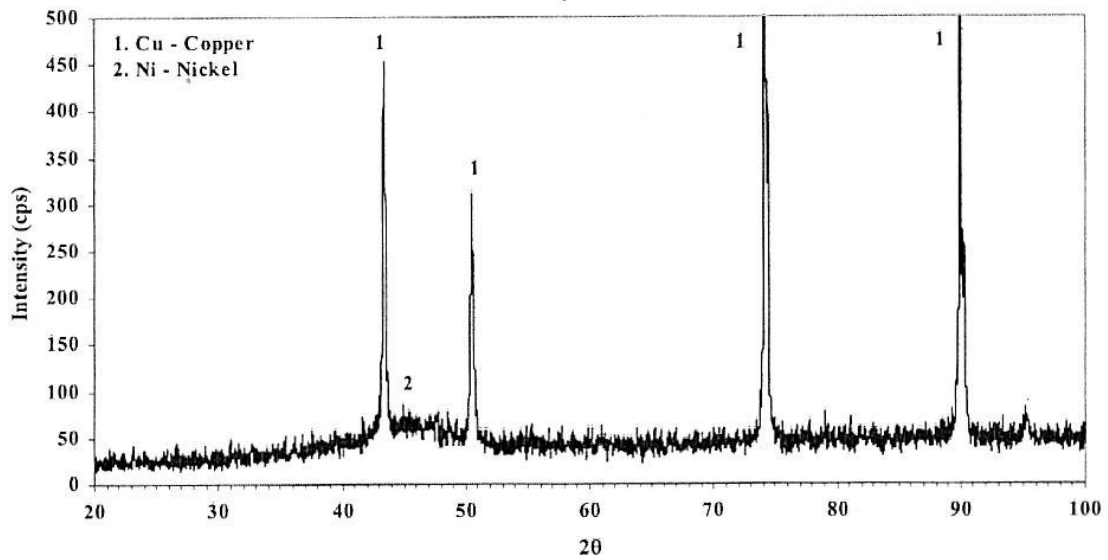
### Δοκίμιο 14



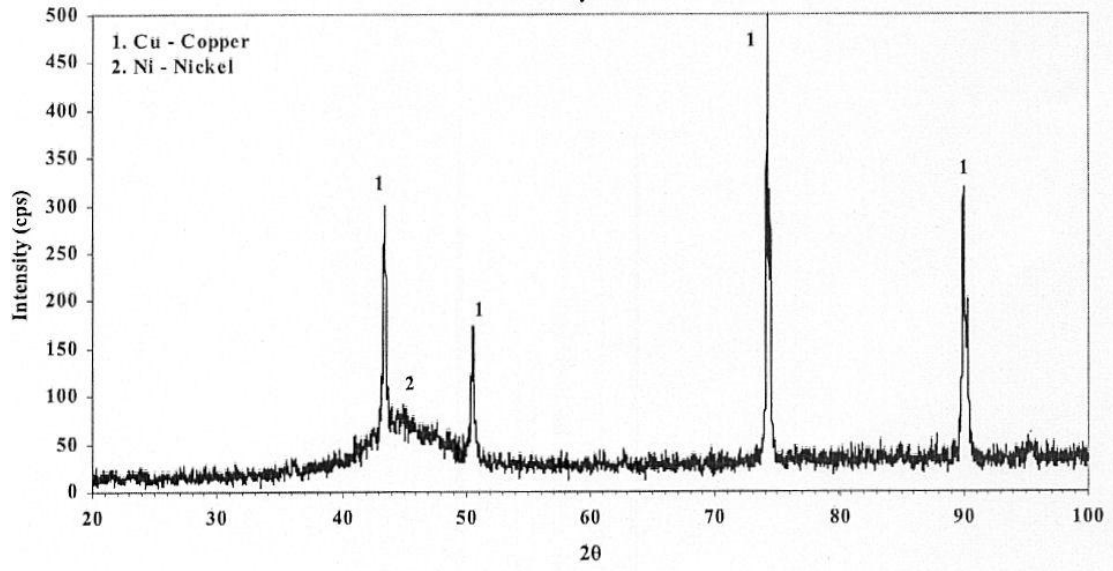
### Δοκίμο 15

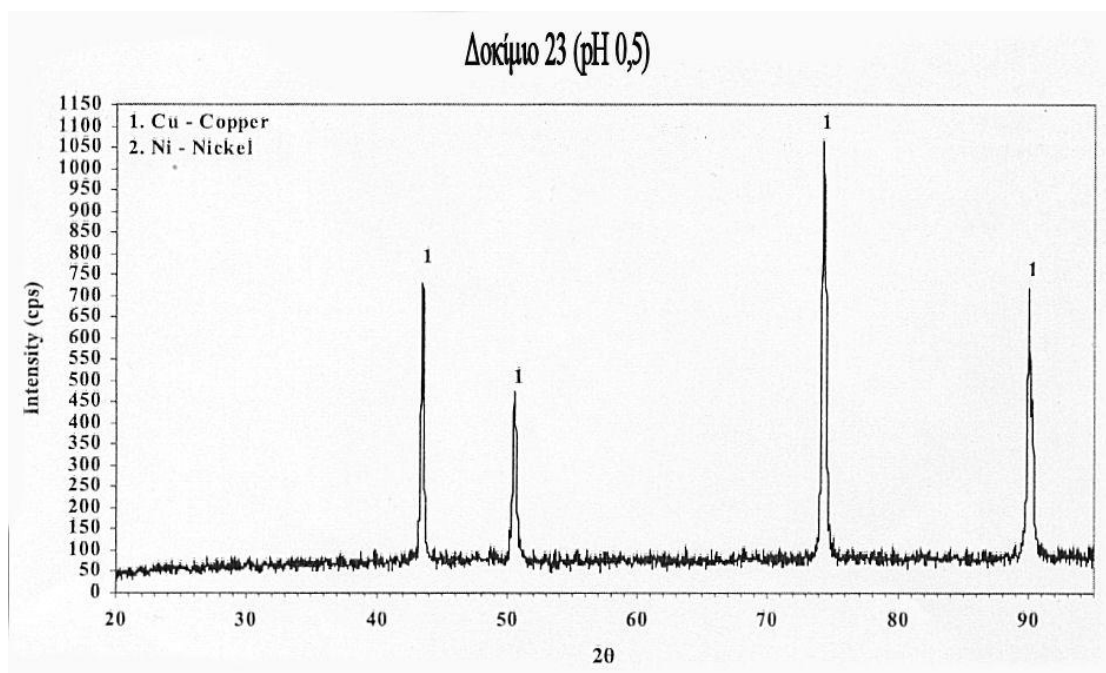
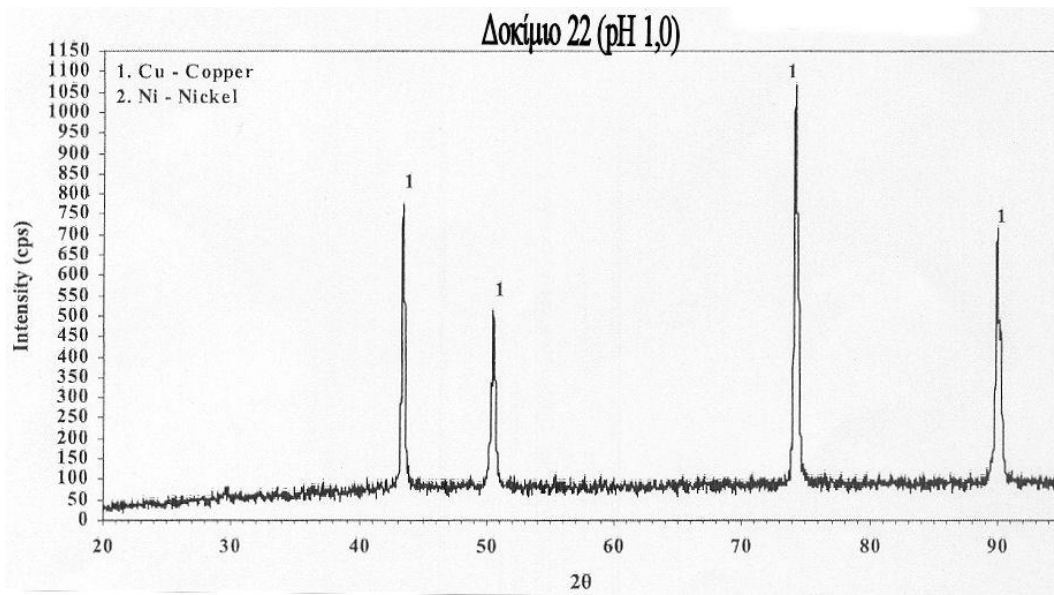


### Δοκίμο 16

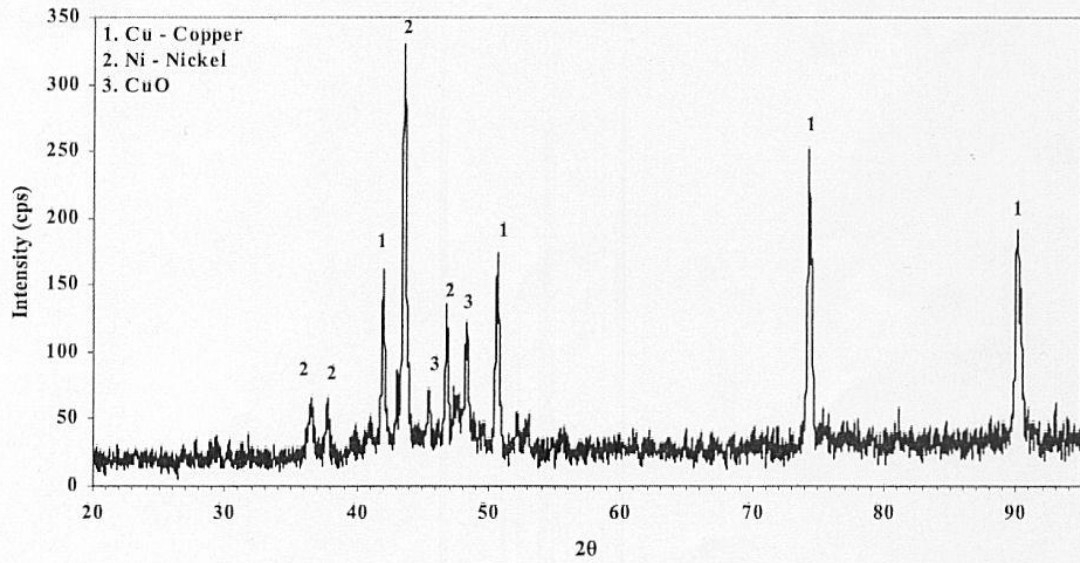


# Δοκίμο 17

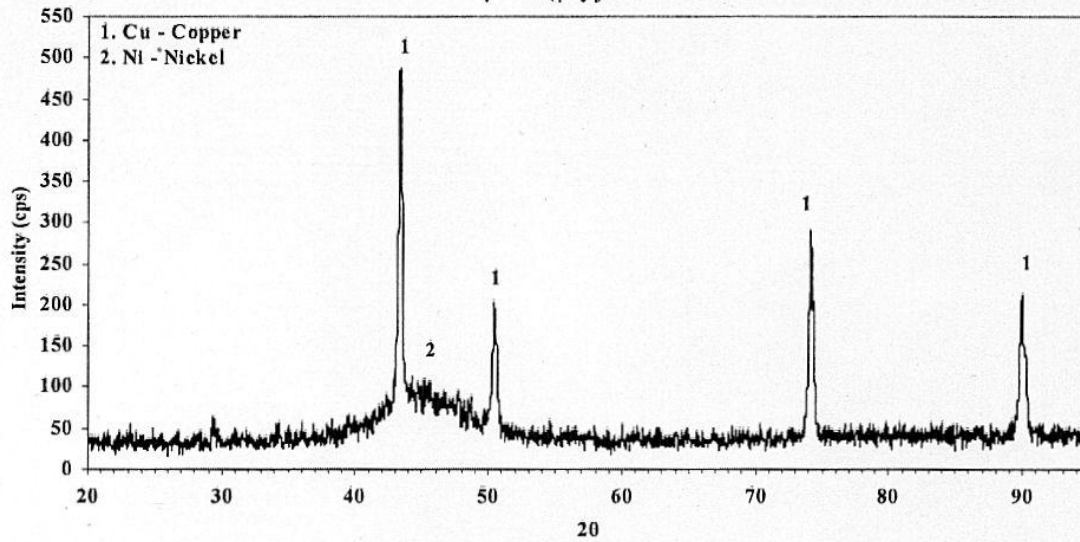




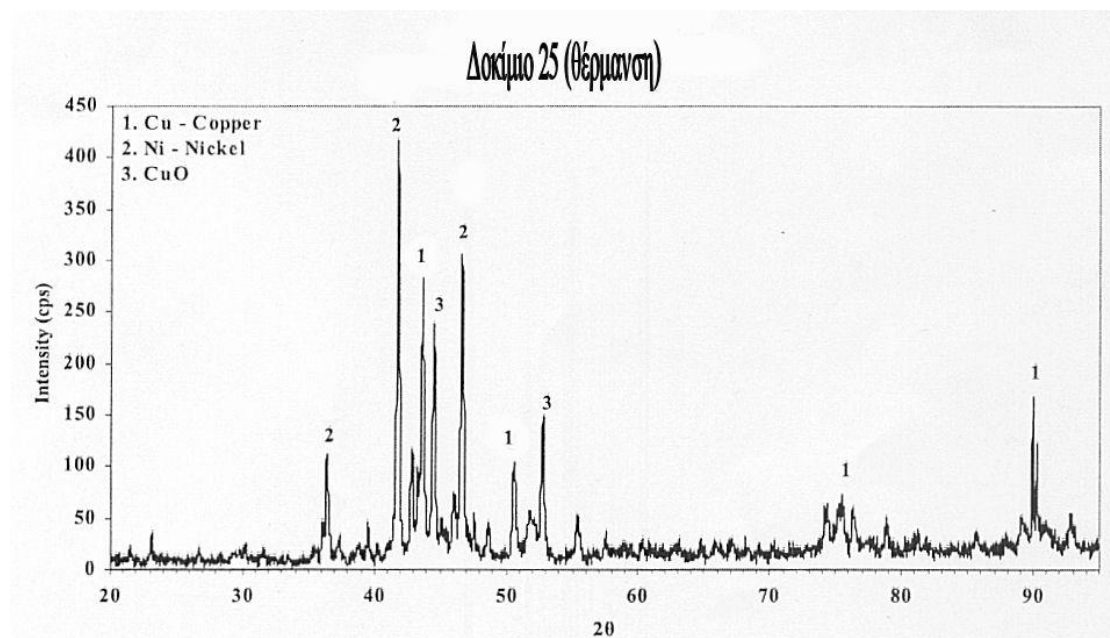
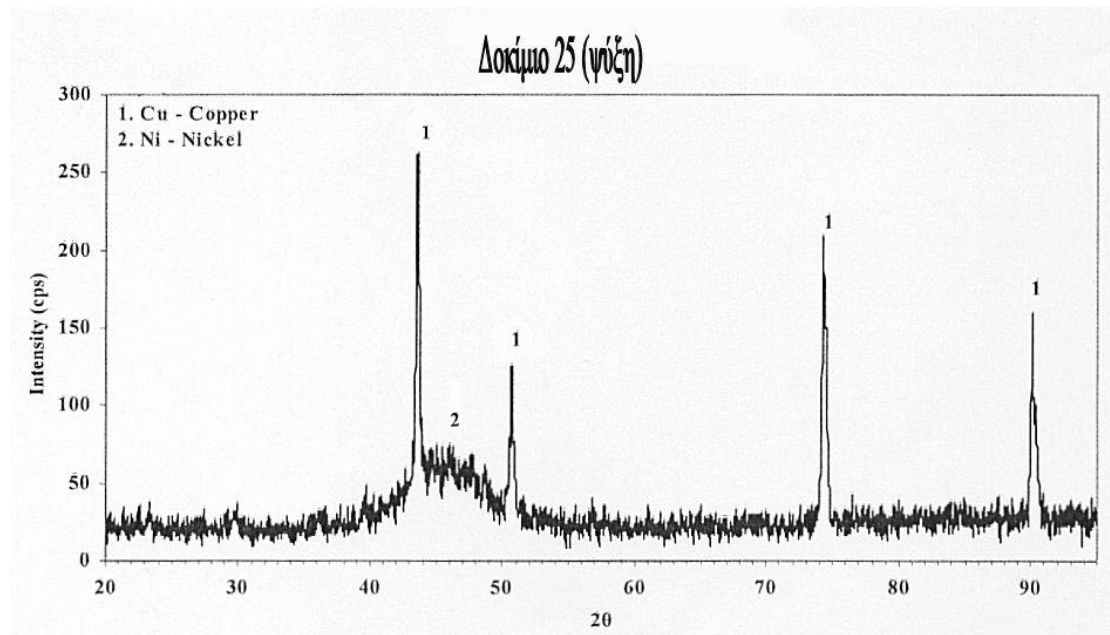
### Δοκίμιο 24 (θέρμανση)



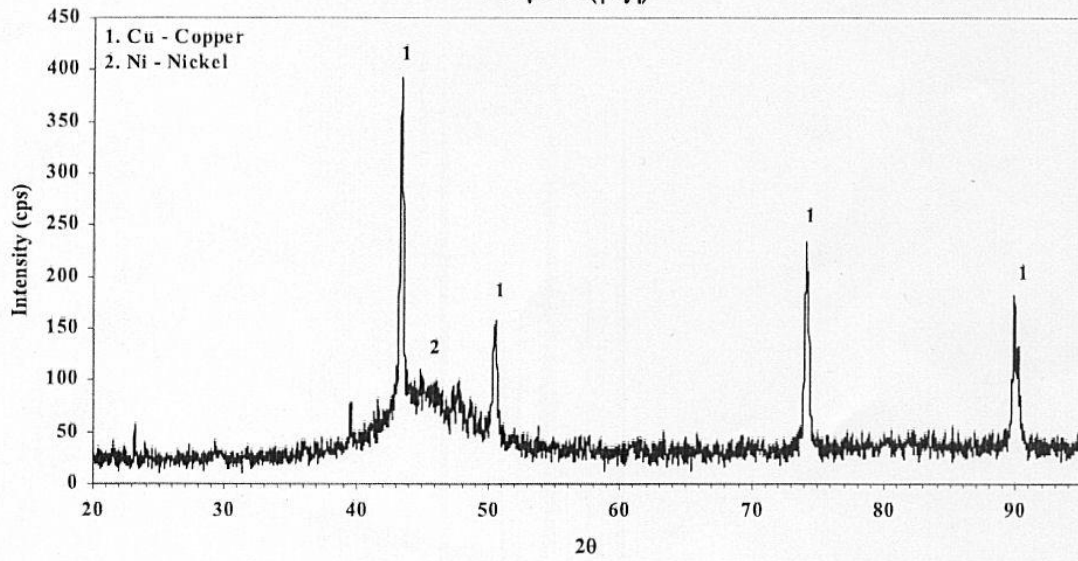
### Δοκίμιο 24 (ψύξη)







Δοκίμο 26 (ψύξη)



Δοκίμο 26 (θέρμανση)

