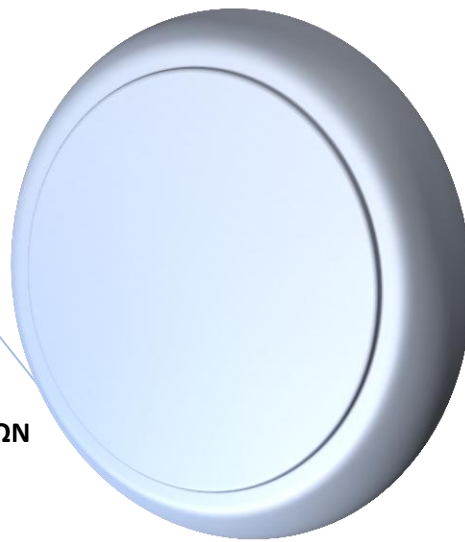


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ : ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ  
ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ.**

**Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Υδρόφοβου  
Νανοδομημένου Υμενίου (απλού και σύνθετου).**

**ΟΝΟΜΑ: ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ Α. ΑΣΠΑΣΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ Α. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ,  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

Τριμελής Επιτροπή:

1. Χαριτίδης Α. Κωνσταντίνος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
2. Ζιώμας Ιωάννης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
3. Καραντώνης Αντώνης, Λέκτορας Ε.Μ.Π.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ : ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

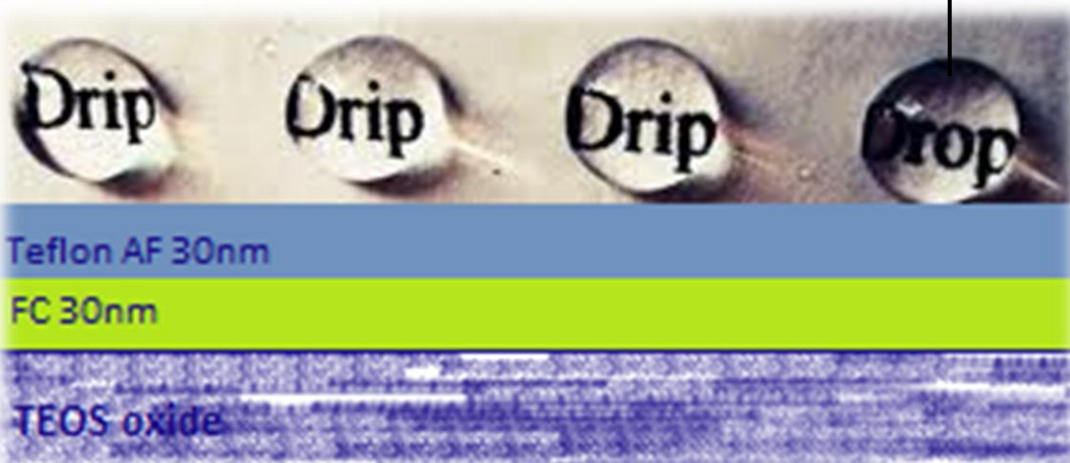
V

**ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ  
ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ  
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ. ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ  
ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ.**

Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Υδρόφοβου Νανοδομημένου  
Υμενίου (απλού και σύνθετου). **Μελέτη Νανομηχανικών  
Ιδιοτήτων Υδρόφοβου Νανοδομημένου Υμενίου  
(απλού και σύνθετου).**

Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Υδρόφοβου Νανοδομημένου  
Υμενίου (απλού και σύνθετου).

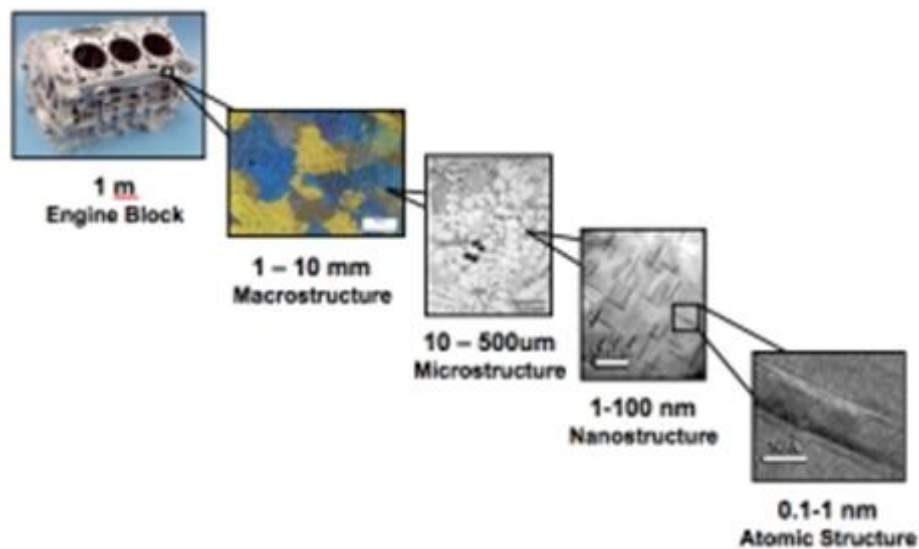
ΟΝΟΜΑ: ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ Α. ΑΣΠΑΣΙΑ



*“There’s Plenty of Room at the Bottom”*

*Richard P. Feynman*

*(1959 talk on top-down nanotechnology)*



*It takes between 10 and 20 years to develop a new material—an advanced metal alloy, for example, that can be used in lighter cars, trucks and airplanes. That's too long, says John Allison, a professor of materials science and engineering at the University of Michigan, Ann Arbor. With an \$11-million, five-year grant from the Department of Energy, Allison is leading a project that aims to drastically shorten that time. The funding comes from the Materials Genome Initiative, President Obama's plan to double the speed with which American scientists and engineers discover, develop and manufacture new materials. In addition to the DoE grant, the university will provide \$1.3 million toward the effort.*

**(2012)**

*Σας ευχαριστώ όλους και τον καθένα ξεχωριστά!!  
Για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση, την υπομονή.*

*Ειλικρινά,*

*A. H.*

## Περίληψη

Οι λεπτές (<100 nm) διηλεκτρικές δομές που αποτελούνται από μία κύρια στιβάδα μονωτικού διηλεκτρικού και μία υδρόφοβη επικάλυψη, χρησιμοποιούνται ευρέως στα συστήματα ηλεκτροδιαβροχής χαμηλής τάσης. Στην παρούσα εργασία, με τις τεχνικές της **Νανοδιείσδυσης** : *νανοσκληρομέτρηση* και *νανοεγχάραξη*, μελετώνται οι δυνάμεις πρόσφυσης υδρόφοβης διηλεκτρικής επικάλυψης (60nm Teflon σε TEOS). Ο κύριος στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η **βελτίωση της πρόσφυσης της υδρόφοβης επικάλυψης στο κυρίως σώμα της διηλεκτρικής δομής**. Προς αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκε ένα ενδιάμεσο στρώμα φθοράνθρακα (fluorocarbon) δημιουργώντας μια σύνθετη δομή υμενίου επικάλυψης σε TEOS. Οι δύο δομές απλού και σύνθετου λεπτού υμενίου μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες . Εν τέλει, η βελτιωμένη πρόσφυση του σύνθετου υμενίου (60nm σύνθετου υμενίου σε TEOS) που επιβεβαιώθηκε μέσω δοκιμών νανοεγχάραξης οδήγησε στην επίτευξη του στόχου.

Η *Ηλεκτροδιαβροχή* είναι ένα ισχυρό φαινόμενο για το οποίο πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν τόσο οι ιδιότητες του μονωτή όσο και της υδρόφοβης επικάλυψης. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται επιβάλλεται να είναι χημικώς αδρανή και σταθερά ώστε οι υδρόφοβες επιφάνειες που θα κατασκευαστούν να εγγυώνται θερμοδυναμική ευστάθεια και φυσικά μηχανική σταθερότητα. Μόνο τότε μπορεί να επιτευχθεί η αξιόπιστη λειτουργία των διατάξεων, η επαναληψιμότητα και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους. Για αυτόν τον λόγο, είναι βασικό να μετρηθούν και να καθοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες των λεπτών διηλεκτρικών στιβάδων. Για την αξιολόγηση των δυνάμεων πρόσφυσης των διεπιφανειών των λεπτών υμενίων, έχουν αναπτυχθεί εργαλεία μετρολογίας. Σε αυτό το πλαίσιο εφαρμόζονται ευρέως οι μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης και νανοεγχάραξης.

Η *Νανοδιείσδυση*: (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης), εκτελείται προκειμένου να οριστεί η σκληρότητα (H) και το μέτρο ελαστικότητας (E) της πολυστρωματικής δομής (πάχος στρωμάτων μερικά nm).

Η *Νανοεγχάραξη*: είναι μία αξιόπιστη τεχνική για να καθοριστούν η ελαστική και η πλαστική περιοχή των λεπτών επιστρώσεων -η διαφορά μεταξύ των καμπυλών πριν και μετά την εγχάραξη αντιστοιχεί στην ελαστική επαναφορά του υμενίου- καθώς και ο συντελεστής τριβής μεταξύ της ακίδας εγχάραξης και του υλικού. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τη νανοεγχάραξη σε συνδυασμό με επιτόπου απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας (Scanning Probe Microscopy (SPM)), παρέχουν ποικίλες πληροφορίες

σχετικά με τη συμπεριφορά του υλικού στο οποίο εφαρμόζονται ταυτόχρονα κάθετες και πλευρικές τάσεις.

Στη δοκιμή εγχάραξης, μία διαμαντένια ακίδα σύρεται πάνω στην επιφάνεια του υμενίου με κάθετη φόρτιση που προοδευτικά αυξάνεται, μέχρι να αποκολληθεί το υμένιο από το υπόστρωμα. Το κρίσιμο φορτίο που αντιστοιχεί στην αποκόλληση παρέχει πληροφορίες ποιοτικού χαρακτήρα για την αντίσταση του δείγματος στην εγχάραξη ή τη δύναμη πρόσφυσης, αλλά είναι δύσκολο να εξαχθούν ποσοτικά αποτελέσματα για την πρόσφυση καθώς το κρίσιμο φορτίο δεν εξαρτάται μόνο από τις δυνάμεις πρόσφυσης αλλά και από άλλους παράγοντες ενδογενείς και εξωγενείς.

Στο παρόν πείραμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μεταξύ δύο διαφορετικών υδρόφοβων διηλεκτρικών δομών ίδιου πάχους ώστε να είναι συγκρίσιμες και να διερευνηθεί το κατά πόσο μπορεί να προσδώσει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες μια πιο σύνθετη δομή επιστρώσεων. Τα δύο υμένια που εξετάζονται είναι 1. **60nm Teflon® σε οξειδίο τετραεθοξυ-σιλάνης (TEOS)** και 2. **60nm “σύνθετη επίστρωση” σε TEOS**. Η σύνθετη επίστρωση αποτελείται από υμένιο φθοράνθρακα FC πάχους 30 nm που δρα ενισχυτικά στην πρόσφυση των 30nm Teflon® (AF 1600) στο TEOS, με αποτέλεσμα να έχουμε μία υδρόφοβη επίστρωση δομής “sandwich”.

Για την ανάλυση νανοσκληρομέτρησης χρησιμοποιήθηκε η διάταξη *Hysitron TriboLab® Nanomechanical Test Instrument*, εξοπλισμένο με ακίδα *Berkovich*, η κίνηση της οποίας ελέγχεται με πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, και Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Probe Microscopy - SPM) ώστε να μελετηθεί η επιφανειακή μορφολογία του υλικού. Η νανοεγχάραξη πραγματοποιήθηκε με την ίδια διάταξη, σε τρία στάδια. Αρχικά, σαρώθηκε η επιφάνεια με μικρό φορτίο (1μN), έπειτα με φορτίο 300 μN πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη και τέλος σαρώθηκε η επιφάνεια για λήψη εικόνας με την τελική μορφολογία αυτής.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης για τα δύο δείγματα, προκύπτει ότι η δομή της σύνθετης επίστρωσης στο TEOS είναι πιο ανθεκτική καθώς χρειάζεται να εφαρμόσουμε μεγαλύτερη δύναμη ώστε να πετύχουμε το ίδιο βάθος διείδυσης με αυτό της απλής επίστρωσης των 60nm Teflon® στο TEOS. Από τη μορφολογία της επιφάνειας στην περιοχή όπου έγινε η νανοσκληρομέτρηση δεν φάνηκε αποκόλληση του υμενίου. Συνεπώς, η υδρόφοβη επίστρωση δομής “sandwich” επιδεικνύει καλύτερη δύναμη πρόσφυσης. Το υμένιο του φθοράνθρακα δρα συνεργιστικά στην ισχυρότερη πρόσφυση του υμενίου Teflon® στο υπόστρωμα του οξειδίου (TEOS). Επιπλέον, αν αντιπαραβάλουμε

τα προφίλ της νανοεγχάραξης των δύο επιστρώσεων, για τη σύνθετη δομή των 60 nm το βάθος της χαραγής που ανακτήθηκε είναι διπλάσιο (~30nm έναντι ~15nm) από αυτό της απλής επίστρωσης Teflon® 60nm σε TEOS.

**Λέξεις Κλειδιά:** Ηλεκτροδιαβροχή, δυνάμεις Πρόσφυσης, Νανοδιείσδυση, Νανοεγχάραξη, Λεπτό Υμένιο, Υδρόφοβη επικάλυψη, Γωνία Επαφής

## Abstract

Thin dielectric stacks comprising of a main insulating dielectric and a hydrophobic top coating are widely used in low voltage electrowetting systems. In this study, adhesion strength of the hydrophobic dielectric coating (60nm Teflon on TEOS) was investigated through nanoindentation and nanoscratch testing. The objective was the improvement of the adhesion strength of the hydrophobic top coating to the main dielectric. A fluorocarbon interlayer was used for this purpose. The applied methods defined the mechanical properties of these two thin films. Finally, the stack (60nm composite coating on TEOS) exhibited improved adhesion strength through nanoscratch testing.

The difference between the scratch and post-scratch curve corresponds to the elastic recovery of the films, making nanoscratch testing a reliable technique for defining the elastic and plastic regions of thin coatings. The friction mechanisms in accordance with applied load were determined. Additionally, nanoindentation measurements were performed in order to define H and E of the multilayer structure (thickness of layers of few nm). Moreover, the elastic recovery of the stack was investigated and the residual imprints were revealed through SPM imaging. Nanoscratch can be used for a plethora of tests, where a single scratch is useful for critical load, film adhesion and mar studies. Nanoscratch data, coupled with in-situ images, provides detailed information concerning a materials behavior under simultaneous normal and lateral stresses.

The adhesion strength of hydrophobic dielectric coatings for electrowetting applications, was investigated. Through nanoindentation testing, sufficient shear stresses higher than the interfacial adhesion strength was expected to accumulate, and the interfaces delaminated which was expected to induce a stress release and result in the curve deviations, although

no obvious film buckling was recognized from the surface morphology of the film stack at the indented region after nanoindentation test.

Nanoscratch testing was conducted to examine the mechanical interlayer properties of the proposed hydrophobic dielectric stack. The sandwich-like hydrophobic top coating fabricated, here called *composite coating* (comprising a thin plasma-deposited FC layer and a thin spin coated Teflon<sup>®</sup> layer), exhibited improved adhesion strength of the composite coating to the oxide substrate compared to the Teflon<sup>®</sup> coating equivalent sample. Comparing the scratch profiles, the recovered scratch depth of the 60nm *composite coating* on TEOS is close to ~30 nm, but just about ~15 nm for Teflon<sup>®</sup> 60nm on TEOS. The 60nm *composite coating* on TEOS showed higher elastic recovery than Teflon<sup>®</sup> 60nm on TEOS under the same normal load, implying that sustain higher scratch induced stresses.

**Keywords:** Electrowetting, Adhesion Strength, Nanoindentation, Nanoscratch, Thin Film, Hydrophobic coating, Contact Angle.



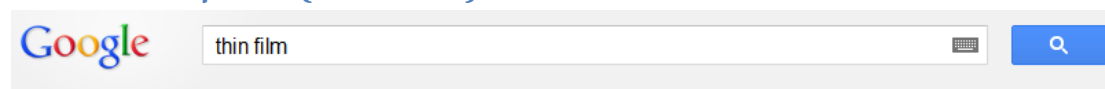
## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract .....	6
Κεφάλαιο 1. Λεπτά Υμένια .....	10
1.1 Λεπτά Υμένια (thin films) .....	10
1.2 Σύνθεση και Ανάπτυξη λεπτών υμενίων.....	12
1.3 Τεχνικές παραγωγής λεπτών υμενίων .....	15
1.3.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD).....	17
1.3.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) .....	21
1.4 Ατέλειες και μηχανισμοί παραμόρφωσης σε νανοδομημένα υμένια.....	23
1.5 Ιδιότητες και εφαρμογές λεπτών Υμενίων.....	25
1.6 Παραδείγματα Καινοτόμων Εφαρμογών.....	26
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1. ....	29
Κεφάλαιο 2. Electro – Wetting.....	31
2.1 Electrowetting .....	31
2.2 Βιομιμητισμός .....	33
2.3 Τρόποι Νανοδόμησης .....	35
2.4 Διαβρεξιμότητα .....	36
2.4.1 Γωνία Επαφής.....	36
2.4.2 Τραχύτητα .....	38
2.4.3 Δυνάμεις Συνοχής – Συνάφειας .....	39
2.5 Υδροφοβικότητα .....	40
2.6 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες .....	40
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2 .....	42
Κεφάλαιο 3. Νανοδιείσδυση.....	43
3.1 Βασικές αρχές.....	43
3.2 Μέθοδος Oliver–Pharr για ακίδες μη αξονικής συμμετρίας .....	51
3.3 Βελτιώσεις–Διορθώσεις της τεχνικής Νανοδιείσδυσης .....	52
3.3 Βελτιώσεις της μεθόδου Oliver-Pharr.....	57
3.3.1 Ακτινική παραμόρφωση:.....	57
3.3.2 Φαινόμενα Συσσώρευσης (Pile-Up Effects):.....	57
3.3.3 Θερμική Μετατόπιση (Thermal Drift): .....	58
3.3.4 Μηδενικό Σημείο (Zero Point ):.....	59
3.4 Παράμετροι ποιότητας και αντοχής υμενίων .....	59

3.4.1 Εσωτερικές τάσεις .....	59
3.4.2 Εξωτερικές τάσεις.....	60
3.4.3 Πρόσφυση .....	60
3.5 Μελέτη – Χαρακτηρισμός της πλαστικότητας .....	61
Κεφάλαιο 4. Νανοτριβολογία – Μελετη Πρόσφυσης.....	64
4.1 Νανοτριβολογία .....	64
4.2 Πρόσφυση .....	67
4.2.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού .....	67
4.2.2 Μηχανισμοί .....	68
4.2.3 Adhesion promoters.....	70
4.2.4 Άμεσες μετρήσεις Πρόσφυσης.....	71
4.2.5 Συνοψίζοντας .....	72
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 & 4 .....	73
Κεφάλαιο 5. Πειραματικό Μέρος .....	77
5.1 Εισαγωγή .....	77
5.2 Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων & νανοτοπογραφίας.....	78
5.3 Υδροφιλικότητα - Υδροφοβικότητα επιφανειών .....	84
5.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	88
5.4.1 Δοκιμή Νανοσκληρομέτρησης – Nanoindentation.....	88
5.4.2 Νανοτριβολογία: Μελέτη της Αντίστασης στη Φθορά – $H/E$ και $H^3/E^2$ .....	92
5.4.3. Μηχανισμοί Παραμόρφωσης Pile up / Sink in.....	92
5.4.4 Δοκιμή Νανο-Εγχάραξης .....	95
5.5 Συμπεράσματα – Σχολιασμός .....	99
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5 .....	101
Βιογραφικό Σημείωμα.....	103

# Κεφάλαιο 1. Λεπτά Υμένια

## 1.1 Λεπτά Υμένια (thin films)



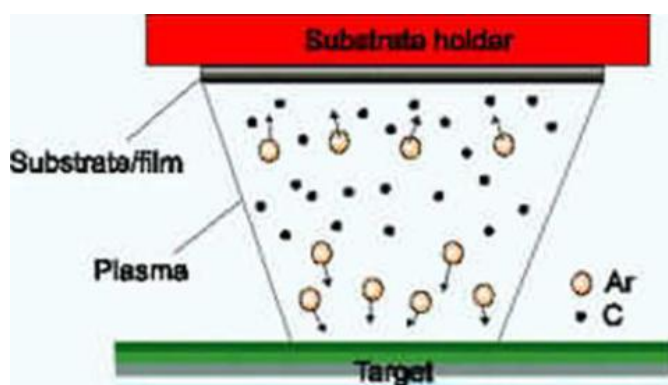
Αναζήτηση Περίπου 125.000.000 αποτελέσματα (0,30 δευτερόλεπτα)

Η πρόοδος της επιστήμης των λεπτών υμενίων είναι αλματώδης σε παγκόσμια κλίμακα. Τα λεπτά υμένια θεωρούνται και είναι ιδιαίτερα σημαντικός τομέας έρευνας. Η σημασία των επιστρωμάτων και η σύνθεση νέων προηγμένων υλικών για τη βιομηχανία οδήγησε στην εκρηκτική ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών επεξεργασίας λεπτών υμενίων. Τι καλείται όμως “λεπτό υμένιο”;

Η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα ενός υλικού-εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού (bulk) ονομάζεται Λεπτό υμένιο (thin film). Βασικό χαρακτηριστικό του είναι πως η μία διάστασή του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [1]. Είναι ουσιαστικά ένα στρώμα υλικού το πάχος του οποίου κυμαίνεται από κλάσματα ενός νανομέτρου (μονοστρωματικά υμένια) έως μερικά μικρόμετρα - (μερικά Å έως μερικά μm) [2].

Η ιδιαιτερότητα της δομής τους και του μεγέθους τους τα κατατάσσει σε μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ δισδιάστατων και τρισδιάστατων δομών. Ωστόσο, η ειδοποιός διαφορά των λεπτών υμενίων από τις επιφάνειες και τα στερεά υλικά είναι οι ιδιότητές τους: εν γένει διαφορετικές και ως επί το πλείστον βελτιωμένες ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής για την οποία δημιουργούνται. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των στερεών υλικών. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων είναι εντονότερη όσο μικρότερο είναι το πάχος του υμενίου ή ακόμα αν είναι στα πρώτα στάδια της δημιουργίας και ανάπτυξής του. Η μικροδομική συγκρότηση και η συσσωμάτωση, που πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεή, είναι υπεύθυνες για τις διαφορετικές και νέες ιδιότητες που προκύπτουν. Η χωροταξική τοποθέτηση των ατόμων δημιουργεί τις πυκνές ή λιγότερο πυκνές δομές και διαφοροποιεί τις ιδιότητές τους [3].

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων αναδείχθηκε και αναπτύχθηκε μέσω μηχανισμών εναπόθεσης ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, φερόμενου ως υπόστρωμα[1,9].



Εικόνα 1. Εναπόθεση λεπτού υμενίου σε υπόστρωμα.

Τα λεπτά υμένια, στην πλειοψηφία των τεχνικών εναπόθεσης, εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός bulk υλικού ενώ η ανάπτυξη πραγματοποιείται σε συνθήκες πολύ μακριά από τα η θερμοδυναμική ισορροπία. Οι συνθήκες αυτές ευθύνονται για τον σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων υλικών, τον σχηματισμό πόρων και πλεγματικών ατελειών [4].

Η επιστήμη των λεπτών υμενίων έχει αναπτυχθεί διεθνώς και αποτελεί μια σημαντική ερευνητική περιοχή και οι ιδιότητές τους αξιοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών: στην κατασκευή αγωγών, αντιστάσεων και άλλων τύπων υμενίων σε κυκλώματα μικροηλεκτρονικής, σε φωτοβολταϊκά συστήματα και πολλές άλλες εφαρμογές. Η σημασία των επικαλύψεων και της σύνθεσης νέων υλικών για την βιομηχανία έχει οδηγήσει σε θεαματική ανάπτυξη των τεχνολογιών προκειμένου να παρασκευαστούν καινοτόμα λεπτά υμένια. Αυτή η ανάπτυξη προωθείται από συνεχείς εξελίξεις στους τομείς της μικροηλεκτρονικής, της οπτικής και της νανοτεχνολογίας. Στο ακόλουθο σχήμα συγκεντρώνονται τα πεδία έρευνας και ανάπτυξης επιστήμης των λεπτών υμενίων [5].



Εικόνα 2. Πεδία έρευνας και ανάπτυξης λεπτών υμενίων.

## 1.2 Σύνθεση και Ανάπτυξη λεπτών υμενίων

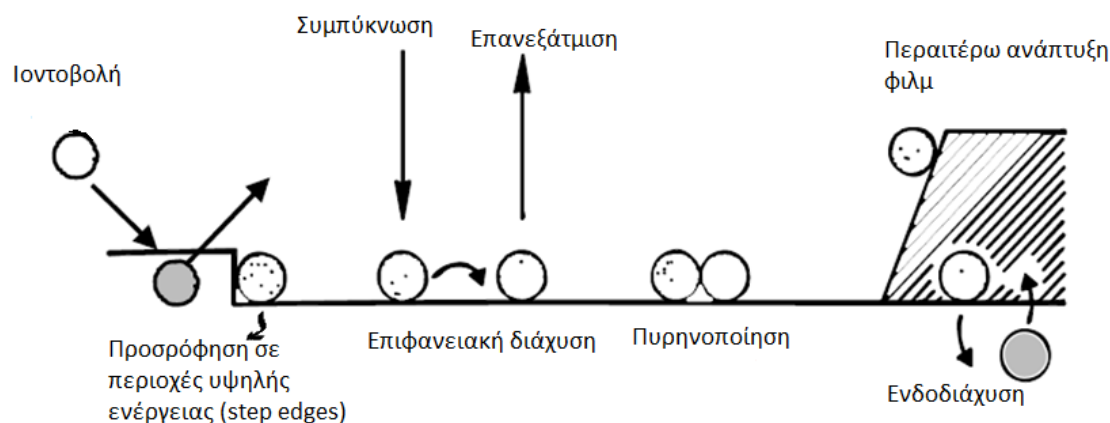
Τα τεχνολογικά εργαλεία για τη σύνθεση και ανάπτυξη νανοδομημένων λεπτών υμενίων εξελίχθηκαν ταχύτατα ώστε να ανταπεξέλθουν στη ζήτηση των νέων προηγμένων υλικών και στην ανάγκη για βελτιωμένες ιδιότητες και απόδοση. Σχετικά με την απόδοση, τρεις είναι οι παράμετροι που οφείλουν να ελεγχθούν και που διαφοροποιούν τα λεπτά υμένια μεταξύ τους αλλά και από τα υπόλοιπα (bulk) υλικά και τις επιφάνειες:

1. Η χημική σύνθεση και η δομή στη νανο-ταξινομημένη περιοχή
2. Το πάχος
3. Η τοπογραφία, συμπεριλαμβανομένης της διαμόρφωσης στη νανοκλίμακα της επιφάνειας των λεπτών υμενίων.

Τρία είναι και τα κύρια στάδια για την ανάπτυξη ενός υμενίου:

1. Η παραγωγή των κατάλληλων ατομικών, μοριακών, ιοντικών ειδών. (εκπομπή από πηγή, θερμική ενέργεια, υψηλό δυναμικό)
2. Μεταφορά των ειδών στο υπόστρωμα
3. Συμπύκνωση των σωματιδίων στο υπόστρωμα, άμεσα ή με χημική/ηλεκτροχημική αντίδραση.

Σχηματικά παρουσιάζονται οι βασικοί μηχανισμοί ανάπτυξης του λεπτού υμενίου.



Εικόνα 3. Βασικοί Μηχανισμοί ανάπτυξης Λεπτού Υμενίου

Η διαδικασία του σχηματισμού (film formation) ολοκληρώνεται σε επτά στάδια.

1. Η θερμοκρασία του υποστρώματος πρέπει να είναι χαμηλή και το προσκρούόμενο υλικό να έχει χαμηλή ενέργεια.
2. Δημιουργία δεσμών, φυσική ή χημική προσρόφηση.
3. Επιφανειακή διάχυση (σε μεγαλύτερο βαθμό από την διάχυση στο bulk υλικό).
4. Πυρηνοποίηση.
5. Ανάπτυξη σε νησίδες
6. Συνένωση.
7. Περαιτέρω ανάπτυξη.

Αναλυτικότερα, τα σωματίδια προσκρούοντας στο υπόστρωμα χάνουν την κάθετη συνιστώσα της ταχύτητάς τους, και αν η ενέργεια πρόσκρουσης δεν είναι πολύ μεγάλη, προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Δεν υφίσταται θερμοδυναμική ισορροπία συνεπώς τα προσροφημένα είδη κινούνται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και αλληλεπιδρούν σχηματίζοντας συσσωματώματα. Επειδή όμως τα συσσωματώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή, τείνουν να εκροφηθούν με τον χρόνο. Εάν οι συνθήκες της εναπόθεσης είναι κατάλληλες, ένα συσσωμάτωμα μπορεί να συγκρουστεί με κάποιο άλλο προσροφημένο είδος και έτσι μεγαλώνει σε μέγεθος χωρίς να εκροφηθεί. Είναι θερμοδυναμικά σταθερό όταν φθάσει κάποιο κρίσιμο μέγεθος και υπερβεί το φράγμα πυρηνοποίησης. Στο στάδιο αυτό σχηματίζονται σταθερά χημειοροφημένοι πυρήνες κρίσιμου μεγέθους και καλείται στάδιο πυρηνοποίησης.

Οι κρίσιμοι πυρήνες που δημιουργούνται, συνεχίζουν να αυξάνονται σε μέγεθος και αριθμό μέχρι την πυκνότητα κόρου. Η πυκνότητα αυτή και το μέσο μέγεθος των πυρήνων εξαρτάται από πολυάριθμες παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί είναι η θερμοκρασία, η ενέργεια και ο ρυθμός πρόσκρουσης των σωματιδίων – ειδών, η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης και της εκρόφησης, η θερμική διάχυση, η τοπογραφία, και η χημική φύση του υποστρώματος [5].

Ο «πυρήνας» έχει τη δυνατότητα να αναπτύσσεται είτε παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος με θερμική διάχυση των προσροφημένων ειδών, είτε κάθετα σε αυτό με άμεση στοίβαξη των ειδών που προσκρούουν στο υπόστρωμα. Ωστόσο, μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός της παράλληλης ανάπτυξης. Οι αναπτυγμένοι πυρήνες καλούνται νησίδες.

Στη συνέχεια, οι μικρές νησίδες που έχουν σχηματιστεί, συσσωματώνονται προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια και να οδηγηθούν στη δημιουργία σταθερότερης δομής. Ένας τρόπος για να ενισχυθεί ο σχηματισμός μεγαλύτερων νησίδων είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή ευκινησία των προσροφημένων ειδών. Στις περιοχές που μένουν ακάλυπτες λόγω της συσσωμάτωσης μπορεί να σχηματιστεί ένας νέος πυρήνας.

Οι μεγαλύτερες νησίδες συνεχίζουν να αναπτύσσονται αφήνοντας κανάλια και οπές ακάλυπτου υποστρώματος με αποτέλεσμα η δομή του υμενίου να είναι είτε ασυνεχής είτε πορώδης. Με την πλήρωση των καναλιών και των οπών δημιουργείται ένα συνεχές υμένιο.

Όταν δημιουργηθεί το συνεχές υμένιο, η ανάπτυξη συνεχίζεται ανισότροπα, κάθετα στο υπόστρωμα, με τη μορφή κυλινδρικών στηλών. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του υμενίου παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος καθορίζεται βασικά από την πυκνότητα της πυρηνοποίησης. Κάθετα στην επιφάνεια, το μέγεθος είναι περίπου ίσο με το πάχος του υμενίου για πάχη  $<1\mu\text{m}$ .

Σύμφωνα και με όσα προαναφέρθηκαν, η ανάπτυξη των υμενίων σε μία καθαρή επιφάνεια – υπόστρωμα, υπό τις κατάλληλες συνθήκες, μπορεί να διακριθεί σε τρεις διαφορετικούς τύπους [5,6,7,8,23,24].

1. Ανάπτυξη σε νησίδες Volmer – Weber.
2. Ανάπτυξη σε στρώματα Frank - van der Merwe.
3. Ανάπτυξη τύπου Stranski – Krastanov.

### 1. Island growth (Volmer - Weber)

form three dimensional islands

source: film atoms more strongly bound to each other than to substrate  
and/or slow diffusion



### 2. Layer by layer growth (Frank - van der Merwe)

generally highest crystalline quality

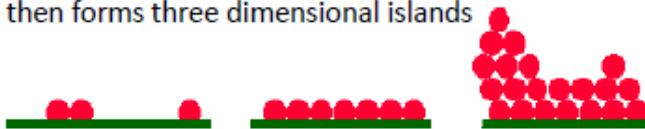
source: film atoms more strongly bound to substrate than to each other  
and/or fast diffusion



### 3. Mixed growth (Stranski - Krastanov)

initially layer by layer

then forms three dimensional islands



Εικόνα 4. Τρεις Τύποι Ανάπτυξης Υμενίου

Ανακεφαλαιώνοντας, είναι διάφοροι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη, την τελική μορφή και δομή ενός λεπτού υμενίου. Σχετικοί με τη Θερμοδυναμική, την κινητική (ταχύτητα ρυθμός και διάχυση), την κρυσταλλινική δομή (αμορφα, πολυκρυσταλλινικά, μονοκρυσταλλινικά – επιταξία) και άλλα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή και την κατάλληλη χρήση των τεχνικών παραγωγής λεπτών υμενίων.

## 1.3 Τεχνικές παραγωγής λεπτών υμενίων

Η συνεχής έρευνα σε επιστημονικό και τεχνολογικό επίπεδο με κύρια κατεύθυνση τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υλικών και την δημιουργία ή ανακάλυψη νέων, προς τέρψιν των σύγχρονων απαιτητικών αναγκών και των υψηλών προδιαγραφών των ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων κοινωνιών, έδωσε και συνεχίζει να δίνει με αλματώδη ρυθμό εξαιρετικά εργαλεία και τεχνικές. Όλοι και όλα υπηρετούν την αέναη ανάπτυξη και την πρόοδο.

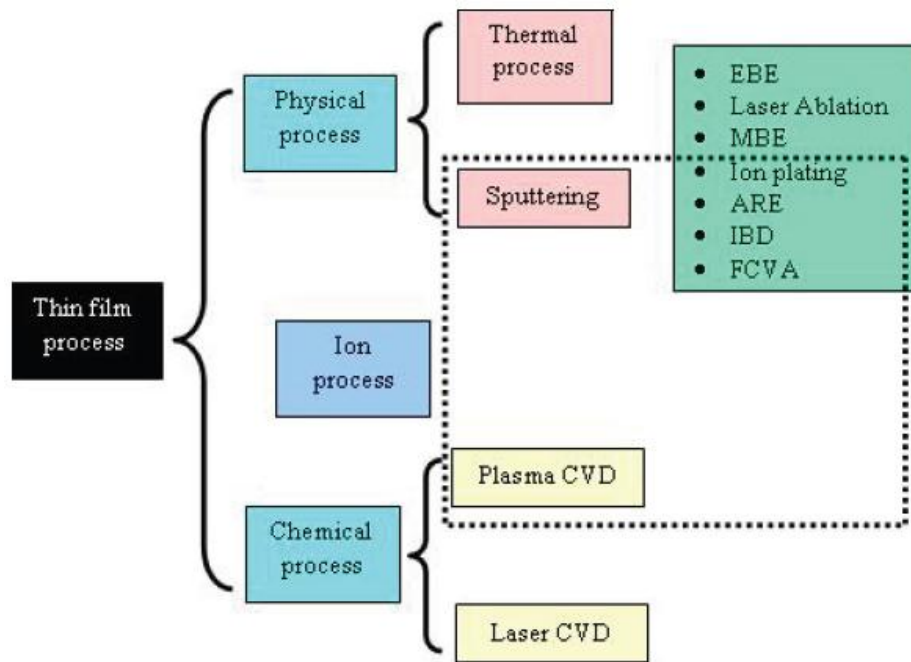


Η Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD), η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD), η Μοριακή Επιταξία MBE) και το Θερμικό Σπρέι (Thermal spraying) είναι μερικές από τις σημαντικότερες κατηγορίες τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή και ανάπτυξη λεπτών υμενίων[7,8,9,23,24].

Για την επιλογή και κατάλληλη χρήση μιας τεχνικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράγοντες, χαρακτηριστικά και κριτήρια. Τα κυριότερα αυτών απαριθμούνται ακολούθως [7]:

1. Ο μηχανισμός της παραγωγής των εναποτιθέμενων σωματιδίων. Συνοπτικά αναφέρονται η απαιτούμενη θερμική ενέργεια, η μεταφορά ορμής, πιθανή χημική αντίδραση, εάν η εναπόθεση λαμβάνει χώρα από διάλυμα, είτε εναπόθεση από φλόγα και πλάσμα.
2. Το είδος των εναποτιθέμενων σωματιδίων. Αυτά μπορεί να είναι άτομα και ιόντα, μόνο άτομα ή μόνο ιόντα, συσσωματώματα ατόμων ή σταγονίδια. Αξιοσημείωτο είναι πως κατά την εναπόθεση μικτών υλικών και όχι απλών στοιχείων, η χημική σύσταση του υμενίου που προκύπτει καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία του υποστρώματος ή και το περιβάλλον της εναπόθεσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η χημική σύσταση του υμενίου και του στόχου είναι παρόμοια ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η χημική σύσταση του υμενίου διαφέρει από εκείνη του στόχου εξαιτίας της επανεξάχνωσης των στοιχείων από το υμένιο κατά την εναπόθεση.
3. Η ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων.
4. Ο ρυθμός εναπόθεσης (μικρός ή μεγάλος).
5. Η καθαρότητα του υλικού του στόχου αφού αυτή επηρεάζει την καθαρότητα του παραγόμενου υλικού.
6. Που θα χρησιμοποιηθεί η συγκεκριμένη εφαρμογή.
7. Η πιθανότητα οικολογικής ρύπανσης από τη συγκεκριμένη διαδικασία.
8. Η πιθανότητα επιβλαβών παρενεργειών για την ανθρώπινη υγεία.

Σχεδιαγραμματικά παρουσιάζονται οι Τεχνικές Παραγωγής Λεπτών Υμενίων [7]:



Εικόνα 5. Τεχνικές Παραγωγής Λεπτών Υμενίων

Στην κατηγορία της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) περιλαμβάνονται:

- Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE)
- Τροποποιημένες τεχνικές MBE
- Sputtering
- Τροποποιημένες τεχνικές Sputtering: RF και DC Magnetron
- Εξάχνωση
- Τροποποιημένες τεχνικές Εξάχνωσης (Evaporation: Thermal and Electron – Beam)

Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) περιλαμβάνει τις εξής τροποποιήσεις:

- **Plasma Enhanced CVD (PECVD)**
- Atmospheric Pressure CVD (APCVD)
- Low – Pressure CVD (LPCVD)
- Laser Assisted CVD (LACVD)
- Metalorganic CVD (MOCVD)

### 1.3.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD)

Η PVD τεχνική παραγωγής λεπτών υμενίων έχει την κυρίαρχη θέση μεταξύ των τεχνικών καθώς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, ιδίως έναντι της CVD. Συνεπώς η χρήση της

ολοένα αυξάνεται. Οι λόγοι είναι το χαμηλότερο κόστος, οι πιο απλές διατάξεις και τεχνικές οι οποίες δύναται να χρησιμοποιηθούν με μεγαλύτερη ευκολία σε βιομηχανική κλίμακα. Το κυριότερο είναι πως παρέχει τη δυνατότητα στον ερευνητή – χρήστη να επέμβει ρυθμίζοντας τις κατάλληλες παραμέτρους, για την ανάπτυξη υμενίων με επιθυμητές ιδιότητες το οποίο είναι και το ζητούμενο της εποχής.

Οι κύριες κατηγορίες στις οποίες διακρίνεται η PVD είναι δύο:

1. Εναπόθεση λεπτών υμενίων με εξάχνωση (Evaporation)
2. Τεχνικές Ιοντοβολής (Sputtering)

### 1.3.1.1. Εναπόθεση λεπτών υμενίων με εξάχνωση (Evaporation)

Είναι από τις πρώτες που αναπτύχθηκαν και μέχρι σήμερα διακρίνεται για την υψηλή ποιότητα και καθαρότητα των παραγόμενων υμενίων.

Στον πίνακα που ακολουθεί συγκεντρώνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της τεχνικής.[5,7]

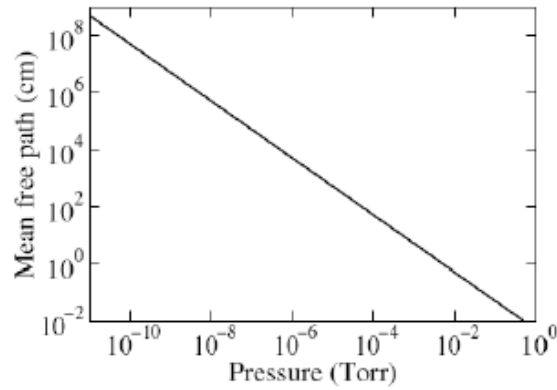
**Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Εναπόθεσης με Εξάχνωση**

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
👍 Καθαρότητα παραγόμενων υλικών	👎 Περιορισμένος αριθμός υλικών που μπορούν να εξαχνωθούν
👍 Μεγάλοι ρυθμοί εναπόθεσης	👎 Δυσκολία επίτευξης επιθυμητής σύστασης σε κράματα
👍 Εύκολη Χρήση	👎 Περιορισμένος βαθμός ελέγχου και επέμβασης στη διαδικασία εναπόθεσης
👍 Χαμηλό κόστος	👎 Περιορισμένη δυνατότητα προεπιλογής των ιδιοτήτων του υλικού.

Σε αυτή την τεχνική απαιτούνται συνθήκες υψηλού και υπερυψηλού κενού προκειμένου να γίνει η παρασκευή. Η απαιτούμενη ενέργεια για την εξάχνωση του στερεού σώματος και την επίτευξη της εναπόθεσης δίνεται σε μορφή λανθάνουσας θερμότητας, ελεύθερης ενέργειας Gibbs ή σε μορφή περίσσειας κινητικής ενέργειας.

Στην εξάχνωση δεν επιτυγχάνεται ομοιομορφία πάχους και σύστασης στην έκταση του υποστρώματος, καθώς δεν εναποτίθενται ομογενή υμένια σε επίπεδα, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μη ομογενή υμένια.

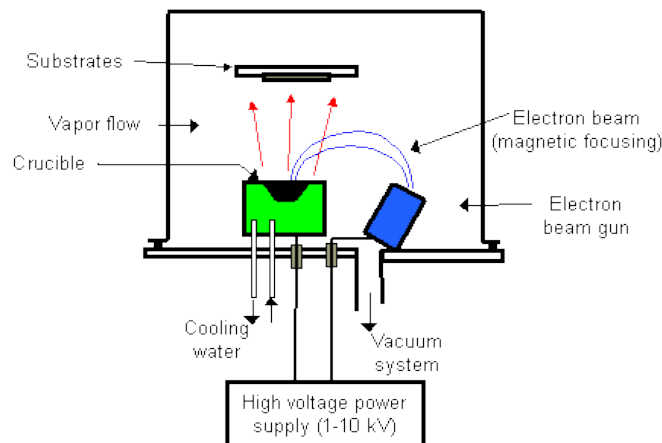
Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την εναπόθεση των υμενίων είναι όπως προκύπτει και από την εικόνα 6 και τον πίνακα 2, είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή συναρτήσει της πίεσης του θαλάμου και ο λόγος της ροής των εναποτιθέμενων ατόμων προς τη ροή των εναπομεινάντων αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος, εξαρτώμενος από την πίεση του θαλάμου και τη ροή ατόμων από την πηγή εξαχνωσης [5].



Εικόνα 6. Μέση Ελευθερη Διαδρομή μορίων Αζώτου (300K)

Πίνακας 2. Απαιτούμενος Χρόνος δημιουργίας Μονοστρωματικού υμενίου σε υπόστρωμα

pressure	$t_m$
1 atm	$2 \times 10^{-9}$ sec
$10^{-6}$ torr	2 seconds
$10^{-9}$ torr	31 minutes



Εικόνα 7. Σχηματική διάταξη Εξαχνωτή Δέσμης Ηλεκτρονίων

### 1.3.1.2 Τεχνικές Ιοντοβολής (Sputtering)

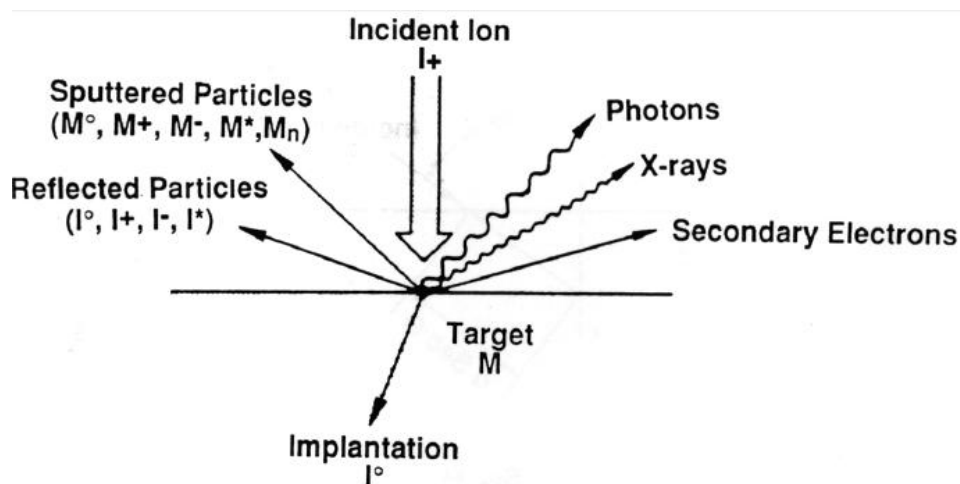
Όταν «βομβαρδίζεται» μία επιφάνεια με ενεργητικά σωματίδια, «διαβρώνεται» και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό καλείται Sputtering.

Back Sputtering: Αν συμβεί οπισθοσκέδαση ατόμων από την επιφάνεια.

Transmission Sputtering: αν τα σκεδαννόμενα άτομα βομβαρδιζόμενου φύλλου εισέρθουν μέσα σε αυτό.

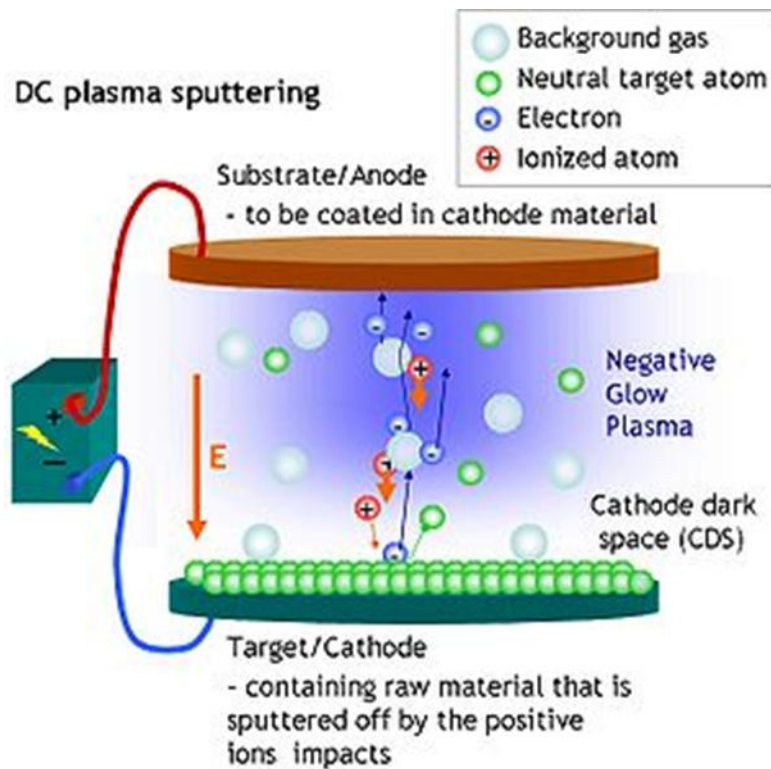
Implantation: Αν το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις ιόντων – υλικών που αναφέρθηκαν [5-7].



Εικόνα 8. Αλληλεπιδράσεις Ιόντων - Υλικών

Η διαδικασία εναπόθεσης με τη μέθοδο Sputtering παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9. Τεχνική εναπόθεσης Sputtering

Η απόδοση της διαδικασίας της ιοντοβολής εξαρτάται από τη φύση του στόχου, τη φύση των ιόντων, την ενέργειά τους και τη γωνία προσπτωσης.

Χάρη στη φύση της διαδικασίας της ιοντοβολής, τα διαθέσιμα ιόντα δύναται να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να διαμορφωθεί επακριβώς η χημεία και η δομή του υμενίου.

Οι διαθέσιμες τεχνικές Sputtering έχουν ρυθμό εναπόθεσης που μπορεί να ανταγωνιστεί τις Τεχνικές Εξάχνωσης. Η απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, η εύκολη χρήση, προσαρμογή και τροποποίηση ανάλογα με τις απαιτήσεις του παρασκευαστή καθιστούν την τεχνική κατάλληλη για βιομηχανική χρήση, εξειδικευμένες εφαρμογές (αισθητήρες, οπτικές διατάξεις) και παραγωγή υψηλής ποιότητας διατάξεων (ημιαγωγών, φωτοβολταϊκών)

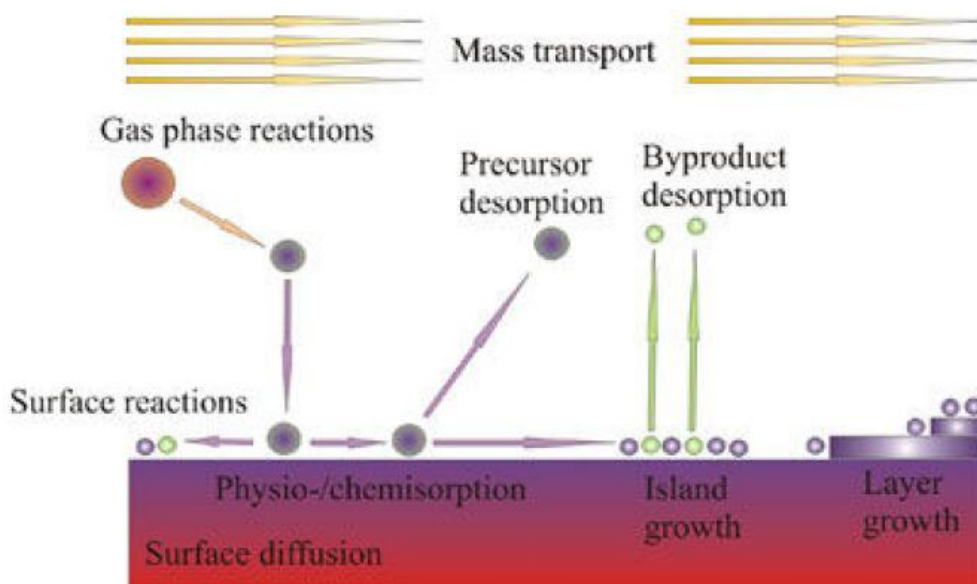
### 1.3.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής αυτής είναι μάλλον απλή και περιλαμβάνει την εναπόθεση ενός στερεού πάνω σε θερμαινόμενη επιφάνεια αφού πρώτα τα υλικά έχουν αντιδράσει στην αέρια φάση. Σε αυτή την κατάσταση τα υλικά καλούνται πρόδρομα - precursors.

Το εναποτιθέμενο υλικό δεν είναι χημικά ίδιο με το πρόδρομο καθώς στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συνυπάρχουν η στερεή και η αέρια φάση. Ο ρυθμός ανάπτυξης καθορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών.

Για την ενεργοποίηση των χημικών αντιδράσεων πρέπει να προσδοθεί ενέργεια στο σύστημα. Αυτό επιτυγχάνεται με έναν από τους παρακάτω τρόπους οι οποίοι αποτελούν και τις τροποποιήσεις της τεχνικής [6,17].

- Θέρμανση υποστρώματος CVD (χαμηλής ή ατμοσφαιρικής πίεσης)
- Υπεριώδη ακτινοβολία ή Laser CVD
- Δημιουργία πλάσματος PECVD

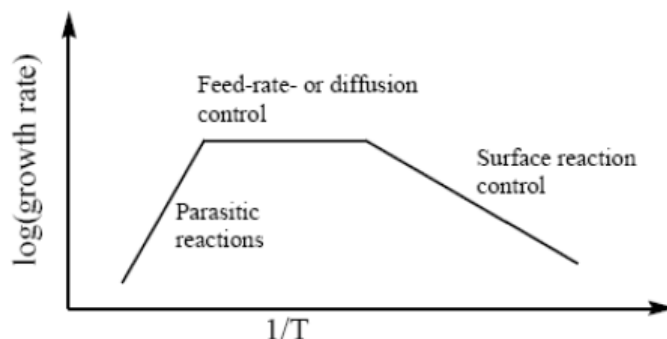


Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της τεχνικής CVD

Η CVD χαρακτηρίζεται από υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης, τη τάξης των  $\mu\text{m/h}$  και δίνει ομοιόμορφη επικάλυψη ακόμη και σε σώματα με πολύπλοκη διατομή. Ωστόσο, η απαιτούμενη θέρμανση του υποστρώματος την καθιστά ασύμβατη προς ορισμένα βήματα επεξεργασίας ενώ τα αντιδραστήρια είναι διαβρωτικά και τοξικά.

Ακόμα ένα μειονέκτημα είναι πως η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος ενισχύει το πρόβλημα των προσμίξεων από το υπόστρωμα στο αναπτυσσόμενο υμένιο και ουσιαστικά καθορίζει το μικρότερο δυνατό πάχος του υμενίου που μπορεί να αναπτυχθεί με καλό έλεγχο της συγκέντρωσης των προσμίξεων.

Όπως φαίνεται στο λογαριθμικό διάγραμμα ρυθμού ανάπτυξης – αντιστρόφου θερμοκρασίας που ακολουθεί, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ του παράγοντα θερμοκρασία και του ρυθμού εναπόθεσης.



Διάγραμμα 1. Ρυθμού ανάπτυξης – Αντιστρόφου θερμοκρασίας

#### 1.4 Ατέλειες και μηχανισμοί παραμόρφωσης σε νανοδομημένα υμένα

Τα νανοδομημένα υμένα παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή σκληρότητα, και τριβολογικά χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι ιδιότητές τους αυτές οφείλονται [12,13]:

- Στα διεπιφανειακά φαινόμενα, που είναι σημαντικά λόγω του μεγάλου ποσοστού ατόμων που βρίσκονται σε διεπιφάνειες (κόκκων ή/και φάσεων), στις οποίες η συμπεριφορά διαφοροποιείται από αυτήν του υλικού όγκου.
- Στα φαινόμενα κλίμακας, τα οποία εμφανίζονται καθώς πολλές θεμελιώδεις διεργασίες και φαινόμενα των στερεών λαμβάνουν χώρα σε μήκη της τάξεως των μερικών nm.

Τα περισσότερα θεωρητικά μοντέλα για τη μελέτη των μηχανισμών παραμόρφωσης των νανοκρυσταλλικών υλικών έχουν αναπτυχθεί με βάση τις θεωρίες που ισχύουν για τα υλικά όγκου. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απαραίτητα περιοριστικό, καθώς οι εγγενείς μηχανισμοί παραμόρφωσης είναι ίδιοι με αυτούς για τις νανοεπικαλύψεις, αφού η νανοδομή είναι αυτή που καθορίζει τους επικρατούντες μηχανισμούς, ενώ παράγοντες όπως η γεωμετρία του δείγματος, η επίδραση του υποστρώματος ή οι συνθήκες φόρτισης επηρεάζουν τα μακροσκοπικά μηχανικά χαρακτηριστικά [14-18].



Σε γενικές γραμμές, σύμφωνα με σύγχρονες μελέτες διεργασιών σε νανοκρυσταλλικά υλικά, οι μηχανισμοί παραμόρφωσης που εμφανίζονται σε νανοκρυσταλλικά υλικά όγκου είναι [14-18].:

1. ολίσθηση διαταραχών (dislocation slip),
2. ολίσθηση ορίων κόκκων (grain boundary slip),
3. ερπυσμός διάχυσης ορίων κόκκων (grain boundary diffusional creep),
4. ερπυσμός διάχυσης τριπλού σημείου (triple junction diffusional creep),
5. περιστροφική παραμόρφωση μέσω κίνησης διαταραχών των ορίων των κόκκων και
6. παραμόρφωση διδυμίας από μερικές διαταραχές παραγόμενες από τα όρια των κόκκων

Ο μηχανισμός της ολίσθησης διαταραχών κυριαρχεί στα κρυσταλλικά υλικά με μέγεθος κόκκων  $d > d_c$ , όπου  $d_c = [10-30] \text{ nm}$ , ανάλογα με το υλικό. Στα κρυσταλλικά υλικά με μέγεθος κόκκων ως μερικές δεκάδες nm το όριο διαρροής αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, δηλαδή ισχύει η σχέση Hall-Petch [19]:  $\sigma_y = \sigma_{y0} + kd^{-1/2}$

όπου  $\sigma_y$  το όριο διαρροής του πολυκρυσταλλικού υλικού,  $\sigma_{y0}$  το όριο διαρροής του μονοκρυσταλλικού υλικού, και  $k$  σταθερά εξαρτώμενη από τη δομή των ορίων των κόκκων. Για  $d < d_c$  όμως, προκύπτει είτε κορεσμός του ορίου διαρροής, είτε μείωσή του με περαιτέρω μείωση του  $d$ . Το τελευταίο φαινόμενο έχει σχετισθεί με τον ενεργό ρόλο των ορίων των κόκκων σε αυτά τα υλικά, που συμμετέχουν στους μηχανισμούς με τους οποίους παραμορφώνονται τα υλικά αυτά. Η ακριβής λειτουργία των μηχανισμών αυτών δεν έχει κατανοηθεί πλήρως και είναι αντικείμενο αντικρουόμενων απόψεων. Ωστόσο, είναι δεδομένο ότι [12, 14-21]:

- Με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων ο αριθμός των διαταραχών εντός του κόκκου μειώνεται.
- Η ύπαρξη διαταραχών πλέγματος σε ένα νανοκρυσταλλικό υλικό δεν ευνοείται ενεργειακά εάν το μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο από μία κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική για κάθε υλικό.

Πρόσφατα, οι Cheng et al. [20] πρότειναν μία πολύ ενδιαφέρουσα κατηγοριοποίηση των πολυκρυσταλλικών υλικών, με βάση το ρόλο της κίνησης των διαταραχών και των ορίων των κόκκων ως γεννητόρων διαταραχών. Έτσι, τα υλικά χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Υλικά με μέγεθος κόκκων  $d$  μεγαλύτερο από 1  $\mu\text{m}$ . Σε αυτά τα υλικά, η κίνηση διαταραχών είναι κυρίαρχη, με τους φορείς (τέλειες διαταραχές πλέγματος) να παράγονται εντός των κόκκων.
2. Λεπτόκοκκα υλικά με μέγεθος κόκκων από 30 nm ως 1  $\mu\text{m}$ . Σε αυτά τα υλικά, η ολίσθηση διαταραχών είναι κυρίαρχη με τους φορείς (τέλειες διαταραχές πλέγματος) να παράγονται από πηγές στα όρια των κόκκων.
3. Νάνο II υλικά με μέγεθος κόκκων 10-30 nm. Σε αυτά τα υλικά, οι κύριοι φορείς πλαστικής παραμόρφωσης είναι μερικές διαταραχές στα όρια των 10 κόκκων. Αφού οι κινούμενες αυτές διαταραχές είναι μερικές, η κίνησή τους συνοδεύεται από δημιουργία σφαλμάτων στοίβαξης και παραμορφώσεων διδυμίων.
4. Νάνο I υλικά με μέγεθος κόκκων μικρότερο των 10 nm. Σε αυτά τα υλικά, κυριαρχούν η ολίσθηση των ορίων των κόκκων και άλλοι μηχανισμοί παραμόρφωσης που γίνονται από τα όρια των κόκκων.

## 1.5 Ιδιότητες και εφαρμογές λεπτών Υμενίων

Ουσιαστικά με ένα λεπτό υμένιο παρέχεται η δυνατότητα να προσδώσουμε τις ιδιότητές του στην επιφάνεια διαφορετικών υποστρωμάτων. Το εκάστοτε σύστημα υποστρώματος – υμενίου συνδυάζει ιδιότητες που παρέχουν την απαιτούμενη λειτουργικότητα για τις εξειδικευμένες εφαρμογές.

Η ιδιαιτερότητα των λεπτών υμενίων να «μεταφέρουν» τις ιδιότητές τους τα καθιστά αναγκαία σε state - of – the art εφαρμογές. Η ραγδαία εξέλιξή τους βοήθησε στη δημιουργία μιας νέας κατηγορίας «έξυπνων υλικών» βελτιωμένων και θα έλεγε κανείς «αυτόνομων» ...self-protective, -cleaning, -healing, ικανών να υπηρετήσουν τη νέα τάξη πραγμάτων, eco-friendly και sustainable κατευθύνσεων.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι οι Οπτικές, Μηχανικές, Χημικές, Ηλεκτρομαγνητικές και Θερμικές [10,11].

Μερικές μόνο από τις εφαρμογές των λεπτών υμενίων είναι σε τομείς όπως

- Αεροναυπηγική/ διαστημική
- Μικροηλεκτρονική
- Τηλεπικοινωνίες
- Οπτική/οπτοηλεκτρονική

- Συσκευασία τροφίμων
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- Κατεργασία επιφανειών – Προστασία Υλικών
- Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις)

**Πίνακας 3, Εφαρμογές λεπτών υμενίων**

<b>Είδος</b>	<b>Παραδείγματα</b>
<b>Οπτικές</b>	Ανακλαστικά ή μη επιστρώματα, φίλτρα συμβολής, διακόσμηση
<b>Ηλεκτρικές</b>	Μονωτές, αγωγοί, διατάξεις μικροηλεκτρονικής και πιεζοηλεκτρικές συσκευές
<b>Μαγνητικές</b>	Μνήμες
<b>Χημικές</b>	Αναστολείς διάχυσης, προστατευτικά στρώματα κατά της οξειδωσης/διάβρωσης, ανιχνευτές αερίων/υγρών
<b>Μηχανικές</b>	Σκληρότητα, προστατευτικά στρώματα κατά της φθοράς
<b>Θερμικές</b>	Δεξαμενές θερμότητας, στρώματα παρεμπόδισης μεταφοράς θερμότητας

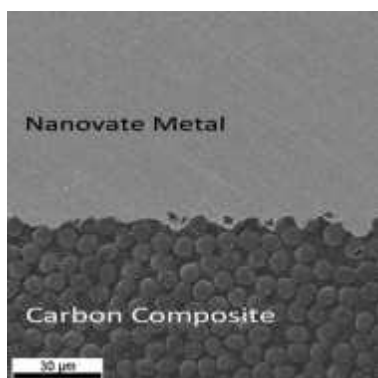
Ο ερευνητικός τομέας που ασχολείται αποκλειστικά με τις ιδιότητες και την επιφάνεια των λεπτών υμενίων, κατευθυνόμενος πάντα από τις σύγχρονες ανάγκες της βιομηχανίας καλείται “Επιστήμη της Μηχανικής των Επιφανειών”.

Πέραν όλων των άλλων, η άμεση ανάγκη για τη μελέτη και τη βελτίωση των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων έγκειται στη χρήση τους στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Η τεχνολογία Thin Film καταλαμβάνει σήμερα περίπου το 10% της αγοράς και αναμένεται να φτάσει το 40% - 45% της συνολικής αγοράς των φωτοβολταϊκών τα επόμενα 4 -5 χρόνια. Παρόλο ότι τα στοιχεία Thin Film δεν έχουν αποδόσεις αντίστοιχες του κρυσταλλικού πυριτίου, διαθέτουν πολλά άλλα προτερήματα τα οποία τα καθιστούν άκρως ελκυστικά.

## **1.6 Παραδείγματα Καινοτόμων Εφαρμογών**

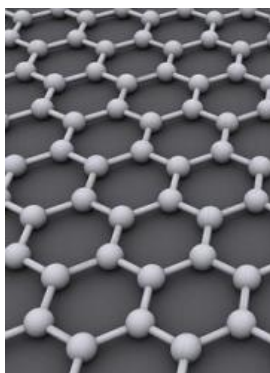
1. Η εταιρία με έδρα το Τορόντο, Integran, έλαβε βραβείο ευρεσιτεχνίας για νανομεταλλική επίστρωση που κατασκεύασε υπό κενό, για θερμοπλαστικά και σύνθετα μέρη. Ανακοίνωσε πρόσφατα (9/2012) ότι έλαβε 8,0247,050 \$ για προστασία των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας για τις επικαλύψεις χωρίς πόρους και

ισχυρά ηλεκτρολυτικά επι-νανο-μεταλλωμένες για θερμοπλαστικά και σύνθετα μέρη, βασικά για το πρόγραμμα της εταιρίας να παράγει ανθεκτικά στο χρόνο, με χαμηλή θερμική διαστολή καλούπια για την αεροδιαστημική βιομηχανία.



Π. 1. Σύνθετη κατασκευή.

2. Ημιαγωγοί από γραφένιο αντί για σιλικόνη. Είναι πιο φτηνοί και πιο αποτελεσματικοί από αυτούς που βρίσκονται στην αγορά την τρέχουσα περίοδο όπως εξηγεί ο Helge Weman από το Norwegian University of Science and Technology (NTNU) και βρίσκεται πίσω από την ανακάλυψη μαζί με τον καθηγητή Bjørn-Ove Fimland. “Ένα υλικό που περιλαμβάνει μία εύκαμπτη βάση, που είναι επίσης διάφανο ξετυλίγει έναν κόσμο γεμάτο ευκαιρίες στον οποίο έχουμε μετά βίας αγγίζει μονάχα την επιφάνειά του. Μπορεί να φέρει επανάσταση στην παραγωγή ηλιακών κυττάρων και εξαρτημάτων LED. Τα συμβατικά παράθυρα των σπιτιών θα μπορούσαν να έχουν διπλό ρόλο ως ηλιακοί συλλέκτες ή ακόμα και τηλεοράσεις. Οι οθόνες των κινητών τηλεφώνων μπορούν να τυλίγονται στον καρπό σαν ρολόγια. Με λίγα λόγια οι δυνατότητες είναι τεράστιες” ισχυρίζεται ο Weman για το γραφένιο Π.2 και για του λόγου το αληθές, Π3.



Π. 2 Γραφένιο

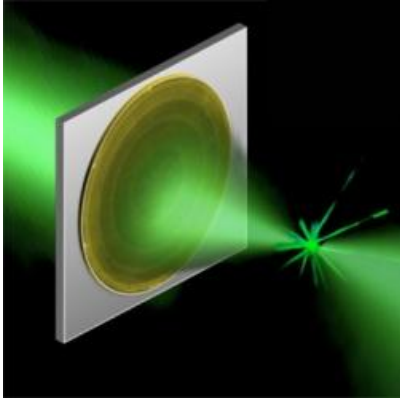


Π. 3. Philips Fluid smartphone, a flexible OLED phone

3. Η Διάβρωση τα τελευταία χρόνια είναι γνωστή και ως “Το Πρόβλημα των 460 δις \$”. Πλέον για αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις χρησιμοποιούν υπέρλεπτα υμένα γραφενίου. Οι πολυμερικές επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται συχνά στα μέταλλα μπορεί να γρατζουνιστούν, μειώνοντας την προστατευτική τους ικανότητα. Ωστόσο, το αόρατο στρώμα γραφενίου, παρόλο που δεν αλλάζει ούτε την αίσθηση ούτε την εμφάνιση του μετάλλου είναι πολύ πιο σκληρό και ανθεκτικό στη φθορά. Οι

ερευνητές εφάρμοσαν το γραφένιο στον χαλκό σε θερμοκρασία μεταξύ 800 και 900 βαθμών, χρησιμοποιώντας CVD, και το δοκίμασαν σε αλμυρό νερό.

4. Με μόνο 60 nm πάχος, οι επίπεδοι φακοί είναι ουσιαστικά δισδιάστατοι, κι όμως η ικανότητά του να εστιάζει πλησιάζει το απόλυτο φυσικό όριο που καθορίζεται από τους νόμους της διάθλασης. Ένας νέος υπέρλεπτος, επίπεδος φακός εστιάζει το φως χωρίς να προκαλεί τις οπτικές στρεβλώσεις των συμβατικών φακών.



Π. 4. Ο υπέρλεπτος φακός. *Harvard School of Engineering and Applied Sciences 2012*

- 5.



Π. 5. Η Sony παρουσίασε πρόσφατα μία οθόνη οργανικών διόδων με πάχος μόλις 0,25 χιλιοστά.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1.

- [1] Functional Polymer Films, Eds RAdvincula and Wknoll – Willey, ISBN 978-3527321902 (2011)
- [2] C.A. Charitidis, Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 51–70.
- [3] Interfacial energy calculation of bcc/fcc interface, *Surf. Science*, vol 507-510, June 2002, p.401-405.
- [4] Dr. Jonathan J.Scragg, Dr. Phillip J. Dale, Diego Colombara, Prof. Laurence M. Peter, Thermodynamic Aspects of the Synthesis of thin films. Materials for solar Cells, *ChemPhysChem* journal, 24 April 2012.
- [5] Seongshik (Sean) Oh, Nucleation and Growth of nanostructures and films, Nov 2010.
- [6] Prof. Gabriel Ferro, Epitaxial Growth of thin films, lecture, Univ. Claude Bernard Lyon, France, 2008.
- [7] Νανοδομές και Νανοϋλικά, Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Κ.Α. Χαριτίδης, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. (2007)
- [8] Κατεργασίες υλικών με δέσμες υψηλής ενέργειας, Κ.Α. Χαριτίδης, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. (2011).
- [9] Σ. Λογοθετίδης “φυσική των επιφανειών”, Υπηρ.Δημ.ΑΠΘ (2001).
- [10] T. Wagner, *Thin Film Science*, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany
- [11] J.S. Becker, Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films, Thesis, Harvard University, Cambridge, 2002, pp.1-12.
- [12] A. Cavaleiro and J. De Hosson (Eds), *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, 2006.
- [13] V.G. Gryaznov et al., Size Effects of Dislocation stability in Nanocrystals, *Physical Review B*, Vol.44, No 1, 1991, pp. 42-44.
- [14] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, and C. S. Pande, Yield stress of fine grained materials, *Acta Materiala*, Vol. 46, 1998, pp.4527–4534.
- [15] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, and D. Farkas, Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals, *Physical Review B*, Vo.60, 1999, pp. 22–25.
- [16] H. S. Kim, Y. Estrin, and M. B. Bush, Plastic deformation behavior of fine-grained materials, *Acta Materiala*, Vol.48, 2000, pp.493-504.
- [17] A. A. Fedorov, M. Yu. Gutkin, and I. A. Ovid’ko, Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials, *Scripta Materialia*, Vol.47, 2002, pp.51–55.

- [18] I. A. Ovid'ko, Deformation and diffusion modes in nanocrystalline materials, *International Materials Review*, Vol.52, 2005, pp.65-82.
- [19] A. Lasalmonie and J. L. Strudel, Influence of grain-size on the mechanical behavior of some high-strength materials, *Journal of Materials Research*, Vol.21, 1986, pp.1837–1852.
- [20] S. Cheng, J. A. Spencer, and W. W. Milligan, Strength and tension/ compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals, *Acta Materiala*, Vol. 51, 2003, pp. 4505–4518.
- [21] V.G. Gryaznov et al., Size Effects of Dislocation stability in Nanocrystals, *Physical Review B*, Vol.44, No 1, 1991, pp. 42-44.
- [22] [www.thinfilm.gr](http://www.thinfilm.gr)
- [23] R.W. Kelsall, I. Hamley, M. Geoghegan, *Nano scale science amd technology*. Willey, New York, 2005.
- [24] K. Byrappa, T. Ohachi, *Crystal Drowth Technology*. Springer, New York, 2003.

## Κεφάλαιο 2. Electro - Wetting

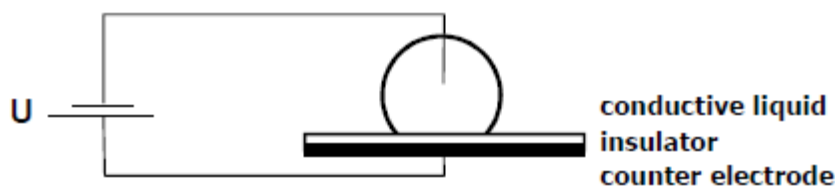
### 2.1 Electrowetting

Η ηλεκτροδιαβροχή είναι ένα ισχυρό φαινόμενο κατά το οποίο εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο – δυναμικό προκειμένου να ενισχυθεί η διαβρεξιμότητα ενός στερεού διηλεκτρικού υποστρώματος από ένα αγώγιμο υγρό. Η εφαρμογή των εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων επάγει μεταβολές της γωνίας επαφής των υδατικών διαλυμάτων επί της μονωτικής επιφάνειας από υλικά όπως πολυμερή, γυαλί, και άλλα οξείδια.

Σε περιβάλλον με έλαιο η ηλεκτροδιαβροχή μπορεί να παρέχει τη διαμόρφωση της γωνίας επαφής σε περισσότερο από 100 ° αναστρέψιμα, με γρήγορες ταχύτητες ενεργοποίησης της τάξης των χιλιοστών του δευτερολέπτου. Το φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής υπόσχεται μεγάλο εύρος εφαρμογών μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 13.

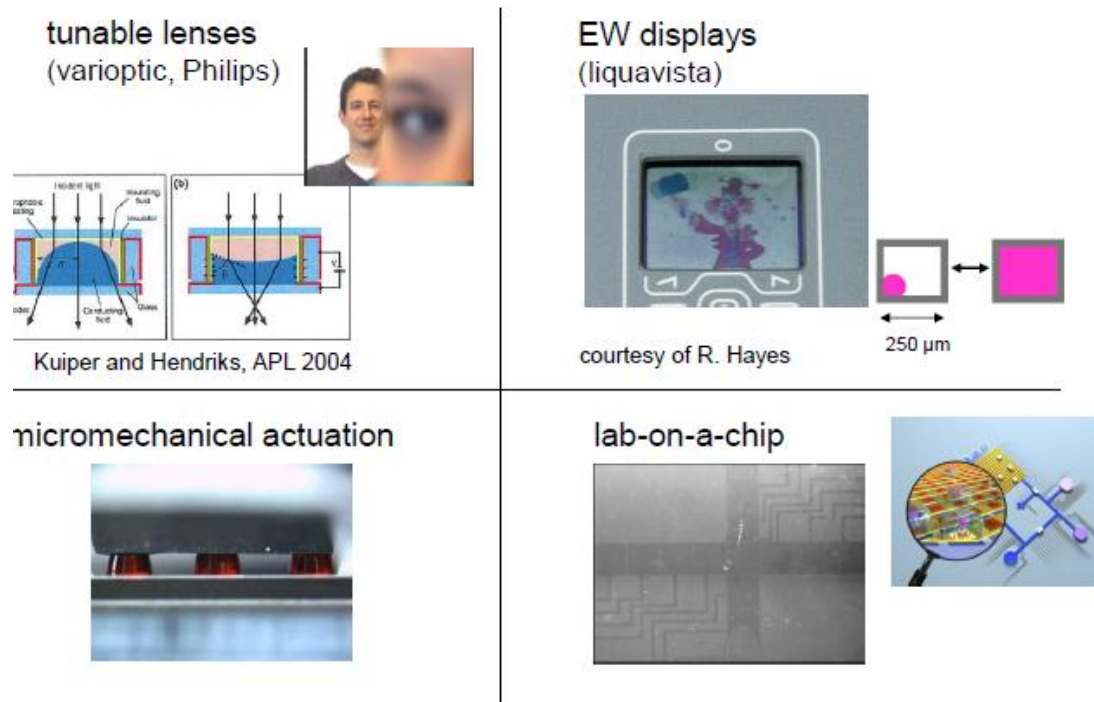


Εικόνα 11. Σταγόνα νερού σε silicon oil πάνω σε Teflon.



Εικόνα 12. Ηλεκτροδιαβροχή.





Εικόνα 13. Μερικές από τις εφαρμογές του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής.

Η επεξεργασία υπερωδρόφοβων επιφανειών σε συνδυασμό με τα φαινόμενα διαβροχής που απαντώνται στη φύση οδήγησαν σε εφαρμογές υψηλών προδιαγραφών όπως οι διατάξεις lab-on-a-chip, η κατασκευή μικροκαναλιών, οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες και οι βελτιωμένες ιατρικές συσκευές.

Στις lab-on-a-chip διατάξεις μικρορευστομηχανικής συντελούνται λειτουργίες ενός εργαστηρίου βιοιατρικής σε ένα μόνο chip. Η αρχή λειτουργίας μίας τέτοιας διάταξης είναι η ηλεκτροδιαβροχή. Η δράση του ηλεκτρικού πεδίου τροποποιεί τη διαβρεκτική συμπεριφορά μιας σταγόνας που έρχεται σε επαφή με ένα υδρόφοβικό, μονωμένο ηλεκτρόδιο όπως στην εικόνα 12. Η ανάπτυξη ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του μονωτή που καλύπτει το ηλεκτρόδιο, αυξάνει την διεπιφανειακή τάση στερεού υγρού. Όπως προκύπτει από την εξίσωση Lippman – Young:

$$\sigma_{lg} \cos \theta = -\left(\sigma_{ls} - \sigma_{sg} - \frac{EV^2}{2h}\right) \quad \text{Εξίσωση 1}$$

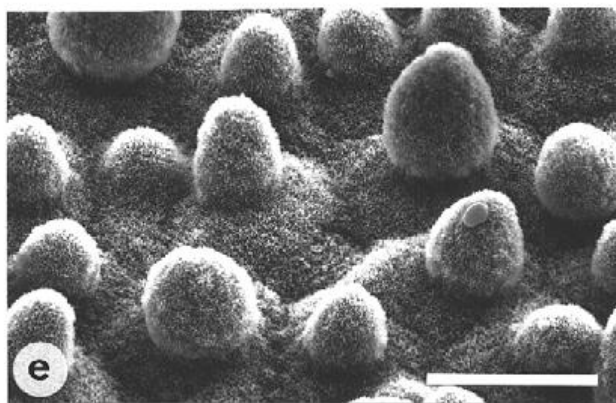
Η εφαρμογή δυναμικού σε μία σειρά γειτονικών ηλεκτροδίων δημιουργεί μία κλίση στη διεπιφανειακή τάση κι έτσι επιτυγχάνεται ο χειρισμός της συμπεριφοράς της σταγόνας. Ένα

υλικό χαμηλότερης επιφανειακής ενέργειας , όπως το νερό, αυθόρμητα διαβρέχει μια επιφάνεια υψηλότερης ενέργειας.

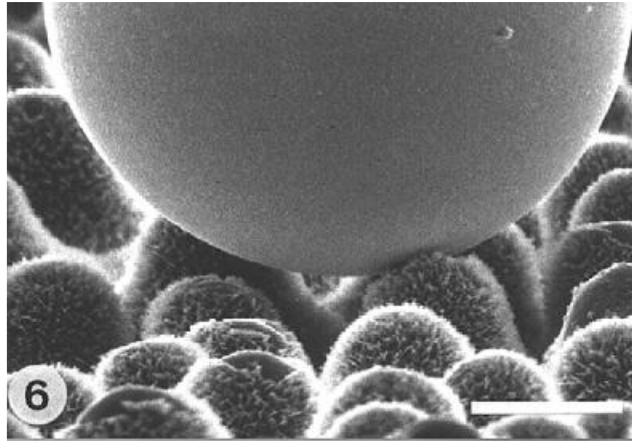
## 2.2 Βιομιμητισμός

Με τον όρο Βιομιμητισμός εκφράζεται η ερευνητική τάση να μιμηθεί κανείς τη φύση, τις δομές της και τις λειτουργίες της προκειμένου να παράξει προηγμένα υλικά με νέες εγγενείς ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα βιομιμητισμού αποτελεί ο λωτός.

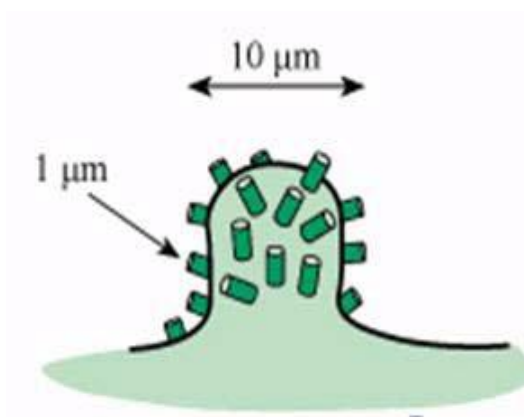
Ο λωτός φυτρώνει σε λασπώδες περιβάλλον, μέσα σε βάλτους, και αναπτύσσεται μένοντας ανέπαφο από την βρωμιά και την μόλυνση του περιβάλλοντός του. Το 1997, ο Wilhelm Barthlott, βοτανολόγος από το Πανεπιστήμιο της Βόννης στην Γερμανία, και ο μαθητής του ο Christoph Neinhuis, δημοσίευσαν την εικοσαετή έρευνα τους, από φωτογραφίες SEM σε διάφορα φυτά, με κυρίαρχη την μικροσκοπική παρατήρηση τους ότι τα καθαρά φύλλα του Λωτού έχουν τραχύτητα[2][3]. Η επιφάνεια κάθε φύλλου, είναι καλυμμένη από μικρά βουναλάκια, 5-10  $\mu\text{m}$  σε ύψος και περίπου 10- 15  $\mu\text{m}$  το ένα μακριά από το άλλο. Επιπλέον, η ανομοιόμορφη επιφάνεια του φύλλου καλύπτεται από πολύ μικρούς/κηρώδης, υδρόφοβους κρυστάλλους που απωθούν το νερό και έχουν διάμετρο περίπου 1 $\mu\text{m}$  [4].



Εικόνα 14. SEM σε φύλλο Λωτού. Κλίμακα 50 $\mu\text{m}$ .



Εικόνα 15. Σταγόνα νερού σε φύλλο λωτού. Κλίμακα 50μm.

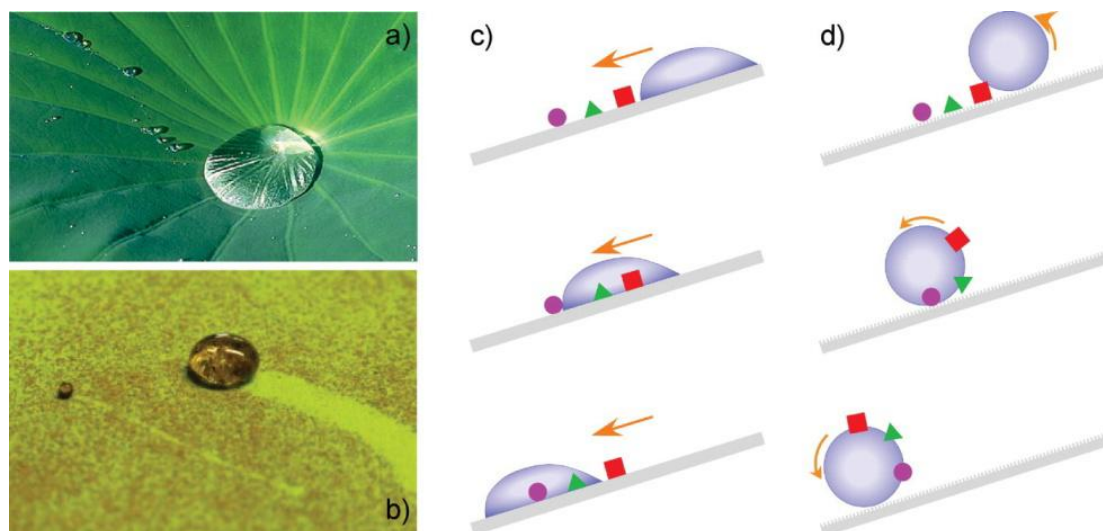


Εικόνα 16. Επιφανειακή Μορφολογία Λωτού. Επιφανειακοί κρύσταλλοι κεριού οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από υδρογονάνθρακες, κετόνες και αλκοόλες.

Οι βοτανολόγοι κατοχύρωσαν αυτήν την ανακάλυψη και επινόησαν τον όρο «lotus effect». Στην πραγματικότητα, ο μηχανισμός αυτοκαθαρισμού της επιφάνειας είναι σχετικά απλός. Για παράδειγμα, μια λεία επιφάνεια που είναι καλυμμένη με καρφιά που όλα έχουν φορά προς τα επάνω, και πάνω σε αυτά τοποθετηθεί με προσοχή ένα τσαλακωμένο χαρτί, τότε η δύναμη της προσκόλλησης μεταξύ του χαρτιού και της επιφάνειας εξαρτάται από την επιφάνεια επαφής. Εξαιτίας των καρφιών, η επιφάνεια επαφής είναι μειωμένη, συνεπώς η αφαίρεση του χαρτιού από την επιφάνεια είναι πιο εύκολη εν συγκρίσει με μια λεία επίπεδη επιφάνεια. Στο παράδειγμα αυτό, η επιφάνεια που είναι γεμάτη με καρφιά, αναπαριστά την επιφάνεια του φύλλου του λωτού, και το ακανόνιστου σχήματος, χαρτί, αναπαριστά την βρωμιά που θα επικάθονταν επάνω στο φύλλο. Συνεπώς, η αφαίρεση της λάσπης, της σκόνης κτλ, είναι πολύ πιο εύκολη στο φύλλο αυτό, γιατί υπάρχει ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ της λάσπης και του φύλλου, και άρα μπορεί να αφαιρεθεί/παρασυρθεί εύκολα από μια σταγόνα νερού, ή από τον αέρα. Τελικά, η

επιφάνεια φαίνεται να είναι για πάντα καθαρή αφού έχει αυτή την ιδιότητα να αυτοκαθαρίζεται.

Η επιφάνεια του λωτού παρουσιάζει υδροφοβική συμπεριφορά ( $150^\circ$ ), οπότε απωθεί το νερό και όταν οι σταγόνες βρεθούν πάνω σε αυτό, διατηρούν το σφαιρικό τους σχήμα. Αν δωθεί στο φύλλο μία μικρή κλίση, οι σταγόνες κυλούν πάνω σε αυτό, συμπαρασύροντας και όλες τις επιφανειακές μολύνσεις όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17. Συμπεριφορά μιας σταγόνας πάνω στο φύλλο του Λωτού στην φύση a) & b) και σχηματικά c) & d), για να αναδειχθούν οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. ( όπου, c) υδρόφοβη επιφάνεια και d) υπερυδρόφοβη επιφάνεια )

Τα χαρακτηριστικά του φαινομένου του λωτού συνεχίζουν να αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη βιολογικών και τεχνολογικών εφαρμογών.

## 2.3 Τρόποι Νανοδόμησης

«**top-down**»: είναι γενικότερος όρος στην μικροηλεκτρονική και αφορά στην κατασκευή δομών, όπου χρησιμοποιούνται εργαλεία και lasers για την κοπή, τορνάρισμα, και σχηματοποίηση τους σε καθορισμένες μορφές. Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν οι τεχνικές φωτολιθογραφίας και inkjet printing. Για την δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές όπως η προσέγγιση της τεχνικής της «φόρμας» (templation) , η λιθογραφία , η μικρομηχανική και ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος .

«**bottom-up**»: περιλαμβάνει την δόμηση, μεγαλύτερων , περισσότερο πολύπλοκων δομών με την ενσωμάτωση μικρότερων δομικών μονάδων ή συστατικών. Η συγκεκριμένη

προσέγγιση περιλαμβάνει selfassembly και self-organization. Η self-assembly είναι μια μέθοδος που τα συστατικά/δομικές μονάδες συναρμολογούνται αυθόρμητα σε διάλυμα ή στην αέρια φάση, έως ότου δημιουργηθεί μια σταθερή δομή ελαχίστης ενέργειας. Η προσέγγιση αυτή, όταν υιοθετηθεί για την κατασκευή υπερυδροφόβων επιφανειών περιλαμβάνει συνοπτικά τις παρακάτω μεθόδους: χημική απόθεση (chemical bath deposition (CBD)), χημική απόθεση από ατμό (chemical vapor deposition (CVD) ), ηλεκτροχημική απόθεση (electrochemical deposition), εναπόθεση σε στρώματα (layer-by-layer (LBL) deposition), κολλοειδή λιθογραφία και εγχάραξη (colloidal assembly, μέθοδοι του τύπου: sol-gel και χημική σύνθεση (chemical synthesis).

## 2.4 Διαβρεξιμότητα

### 2.4.1 Γωνία Επαφής

Η διαβρεξιμότητα (wettability) μιας επίπεδης επιφάνειας εκφράζεται από την γωνία επαφής  $\theta_0$  (Contact Angle, CA), μιας σταγόνας νερού στην επιφάνεια αυτή. Η γωνία επαφής δίνεται από την εξίσωση του Young[1], [12]:

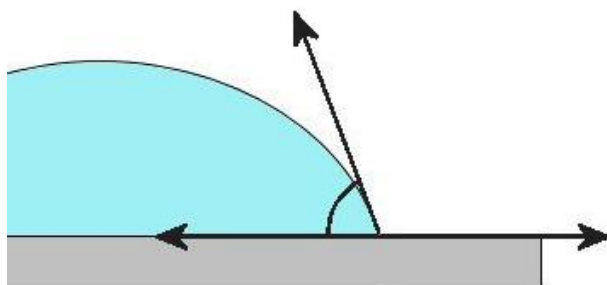
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Εξίσωση 2.

Όπου,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  είναι οι διεπιφανειακές τάσεις στερεού-υγρού ( $\gamma_{SL}$ ), στερεού-αερίου ( $\gamma_{SV}$ ) και υγρού-αερίου ( $\gamma_{LV}$ ) αντιστοίχως (όπου S,L και V, είναι solid, liquid και vapor, σε κάθε περίπτωση). Ο συντελεστής επιφανειακής τάσης, ή απλά επιφανειακή τάση, μας δίνει το έργο που πρέπει να προσφέρουμε για να αυξήσουμε την επιφάνεια του υγρού κατά μια μονάδα, και άρα στο σύστημα S.I. έχει μονάδες J.m<sup>-2</sup>. Όμως η επιφανειακή τάση μπορεί να θεωρηθεί ότι ισούται με την δύναμη, που ασκείται εφαπτομενικά στην επιφάνεια του υγρού, ανά μονάδα μήκους της διαχωριστικής γραμμής[3]. Άρα ο συντελεστής  $\gamma$ , εκφράζεται στο σύστημα S.I. και σε N.m<sup>-1</sup>.

Η επιφανειακή τάση συνήθως ορίζεται σαν ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, αλλά μπορεί να ορισθεί και σαν δύναμη ανά μονάδα μήκους. Επομένως οι μονάδες της επιφανειακής τάσης στο σύστημα SI είναι: J/m<sup>2</sup>, ή N/m. Προφανώς οι δύο μονάδες είναι ισοδύναμες. Γενικά οι διαστάσεις της επιφανειακής τάσης είναι: [μάζα]/[χρόνος]<sup>2</sup>, η

[δύναμη]/[μήκος], η [ενέργεια]/[μήκος]<sup>2</sup>. Οι τυπικές τιμές επιφανειακής τάσης είναι μεταξύ 20 και 1000 mJ.m<sup>-2</sup>. Η γωνία του Young είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής ισορροπίας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στις διασυνδεδεμένες επιφάνειες στερεού, υγρού και αερίου.



Εικόνα 18. Ανύσματα επιφανειακών τάσεων σε μια σταγόνα νερού, πάνω σε μια ακλόνητη επιφάνεια.

Όταν υγρό τοποθετηθεί σε επαφή με μια ακλόνητη επιφάνεια/στερεό, οι τριχοειδείς δυνάμεις οδηγούν την διεπιφάνεια αυθόρμητα προς την ισορροπία. Καθώς η σταγόνα απλώνει, η γωνία επαφής σταθεροποιείται από την αρχική τιμή της, που είναι 180° την στιγμή της επαφής, μέχρι την γωνία, έστω  $\theta$ , που επέρχεται η ισορροπία στην περίπτωση της μερικής διαβροχής, ή 0° στην περίπτωση της πλήρους διαβροχής.[4]

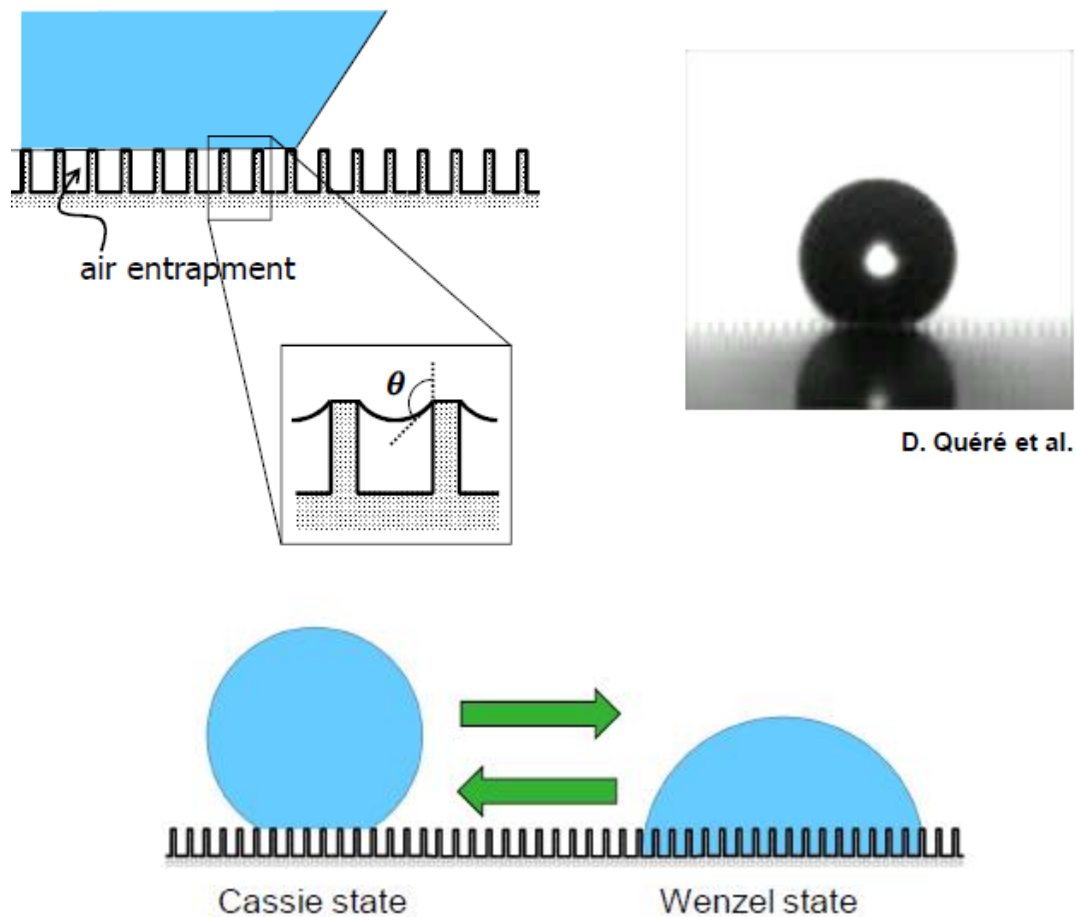
Η τιμή της γωνίας επαφής καθορίζει τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας ως υδρόφοβη, αν έχει γωνία επαφής,  $C_A > 90^\circ$  και υδρόφιλη, αν έχει γωνία επαφής,  $C_A < 90^\circ$ . Στην πράξη δύο τύποι τιμών της γωνίας επαφής χρησιμοποιούνται: Στατικές και Δυναμικές  $C_A$ . Για μια επίπεδη επιφάνεια, η στατική γωνία επαφής είναι η κοντινότερη στην γωνία Young. Οι δυναμικές  $C_A$  αφορούν καταστάσεις μη ισορροπίας.

Οι στατικές γωνίες επαφής λαμβάνονται από μετρήσεις στις οποίες μια σταγόνα εναποτίθεται στην επιφάνεια και η τιμή της γωνίας επαφής λαμβάνεται με ένα γωνιόμετρο. Οι δυναμικές μετρήσεις της  $C_A$  μετρώνται κατά την διάρκεια της αύξησης (advancing  $C_A$ ,  $\theta_a$ ) και της μείωσης/συρρίκνωσης (receding  $C_A$ ,  $\theta_r$ ) μιας σταγόνας που έχει αποθεθεί στην εξεταζόμενη επιφάνεια. Η διαφορά μεταξύ  $\theta_a$  και  $\theta_r$  ορίζεται ως υστέρηση της γωνίας επαφής,  $\Delta\theta$  (Contact Angle Hysteresis, «CAH») [5]. Οι τιμές της  $\Delta\theta$  μπορούν να είναι μικρές, περίπου 10° μοίρες, για ένα αυτό-οργανούμενο πολύ μικρό στρώμα στο πυρίτιο (self-assembled monolayer). Από την άλλη μεριά όμως, πολλές επιφάνειες δίνουν πολύ μεγαλύτερη υστέρηση γωνίας επαφής εξαιτίας της επιφανειακής χημικής ετερογένειας και της επιφανειακής τραχύτητας.

Οι επιφάνειες με γωνίες επαφής μεγαλύτερες από  $150^\circ$  είναι υπερυδρόφοβες, με πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής,  $\Delta\theta$ . Γενικά για τις επιφάνειες που εκδηλώνουν υπερυδροφοβική συμπεριφορά, η μέτρηση μίας μικρής γωνίας υστέρησης είναι επιθυμητή, αφού έτσι οι σταγόνες του νερού κυλούν ευκολότερα πάνω σε αυτές, κάτι το οποίο έχειδειχθεί για σύνθετες επιφάνειες με αύξηση του κλάσματος διεπιφάνειας υγρού-αέρα προς τη συνολική επιφάνεια. Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες καλύπτονται από μικρο- και νανοκλίμακας επιφανειακή τραχύτητα.

### 2.4.2 Τραχύτητα

Η συμβολή της τραχύτητας στην εκδήλωση υπερυδροφοβικής συμπεριφοράς εξηγείται με τους δύο ακόλουθους μηχανισμούς Cassie και Wenzel.



Εικόνα 19. Εικόνες σχηματικής αναπαράστασης της κατάστασης Διαβροχής σύμφωνα με τα μοντέλα Wenzel και Cassie.

Η σταγόνα μπορεί είτε να εισχωρήσει στην τραχεία δομή, είτε να αιωρείται πάνω από αυτήν. Αυτές οι δύο καταστάσεις λέγονται η πρώτη κατάσταση Wenzel (εισχώρηση) και η δεύτερη κατάσταση Cassie-Baxter (αιώρηση) από τα αντίστοιχα θεωρητικά μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter. Η βασική υπόθεση της θεωρίας του Wenzel είναι ότι το υγρό, ακολουθεί

την τοπογραφία/τραχύτητα της επιφάνειας. Συντελείται αύξηση της διεπιφανειακής τάσης στην επιφάνεια στερεού υγρού. Στην κατάσταση αυτή και σε θερμοδυναμική ισορροπία, υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της φαινομενικής CA της επιφάνειας και του παράγοντα τραχύτητας της επιφάνειας αυτής. Η σταθερότητα της κατάστασης Cassie-Baxter μας δείχνει πόσο ανθεκτική είναι η επιφάνεια και συνακόλουθα πόσο αντέχει στις πιέσεις χωρίς να αλλάζει την γωνία επαφής της σταγόνας.

### 2.4.3 Δυνάμεις Συνοχής – Συνάφειας

Η μαθηματική θεμελίωση του μεγέθους της διαβροχής μίας επιφάνειας, εκτός από τον προσδιορισμό της γωνίας επαφής, μπορεί να γίνει με τον συντελεστή  $S$  (spreading coefficient – συντελεστής εξάπλωσης) ο οποίος ορίζεται από τη διαφορά του έργου συνοχής και συνάφειας και δίνει το μέτρο της έντασης του φαινομένου.

Το έργο συνοχής (cohesion work) ανά μονάδα επιφάνειας μίας υγρής φάσης  $W_c$ , είναι το έργο που απαιτείται για να διαχωριστεί εγκάρσια μία στήλη υγρού σε δύο διεπιφάνειες υγρού – αέρα. Σύμφωνα με τον Dupre, το έργο συνοχής δίνεται από την εξίσωση 3.

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Προκύπτει ότι το έργο συνοχής που απαιτείται εξαρτάται άμεσα από τις έντονες ενδομοριακές δυνάμεις που ασκούνται στο υγρό, δηλαδή από τις δυνάμεις συνοχής (cohesive forces).

Κατά αναλογία ορίζεται και το έργο συνάφειας  $W_A$  ανά μονάδα επιφάνειας στερεού – υγρού (adhesion work), ως το απαιτούμενο έργο για τον διαχωρισμό μίας στήλης στερεού – υγρού σε δύο στήλες στερεού – αέρα και υγρού – αέρα, σχηματίζοντας τις αντίστοιχες διεπιφάνειες.

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Από τα παραπάνω ορίζεται ο συντελεστής  $S$  ως:

$$S = W_A - W_c \quad \text{Εξίσωση 5}$$

Ανάλογα με την τιμή του  $S$ , τρεις είναι οι πιθανές καταστάσεις διαβροχής:

1.  $S \geq 0$ , Πλήρης Διαβροχή. Η μηχανική ισορροπία δεν μπορεί να επιτευχθεί. Μία σταγόνα νερού που θα τοποθετηθεί σε μία επιφάνεια, εξαπλώνεται σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο στρώμα. Η γωνία επαφής είναι  $0^\circ$ .



2.  $S \leq -2\gamma_{LV}$ , Καθόλου διαβροχή. Η μηχανική ισορροπία δεν μπορεί να επιτευχθεί. Το υγρό διαμορφώνεται έτσι ώστε να ελαχιστοποιεί την διεπιφάνεια που δημιουργείται λόγω της επαφής του με το στερεό.
3.  $-2\gamma_{LV} < S < 0$ , Μερική διαβροχή. Η μηχανική ισορροπία επιτυγχάνεται για τιμή της γωνίας  $\theta$  που δίνεται από το νόμο του Young.

## 2.5 Υδροφοβικότητα

Η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας σχετίζεται ευθέως με την επιφανειακή ενέργεια. Υλικά που έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, όπως είναι επί παραδείγματι επιφάνειες που έχουν εξαγωνικούς δακτυλίους με ομάδες  $-CF_3$ , προσδίνουν στην επιφάνεια γωνίες επαφής της τάξης των  $120^\circ$  [6], [7].

Η επιφανειακή ενέργεια μειώνεται κατά τον εξής τρόπο  $-CH_2 > -CH_3 > -CF_2 > -CF_2H > -CF_3$ . Έτσι προκύπτει ότι η πυκνότερη εξαγωνική δομή από ομάδες  $-CF_3$  δίνει την χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια στα υλικά.

Κάθε επιφάνεια μπορεί να τροποποιηθεί προς αύξηση της υδροφοβικότητας μέσω χημικής τροποποίησης, αν προστεθούν σε αυτή υδρόφοβες ομάδες όπως είναι υδρογονάνθρακες, φθόριο, οργανικές ενώσεις πυριτίου, νανοδιαμορφώσεις άνθρακα με τη μέθοδο PECVD και πολυτετραφθοροαιθυλένιο- polytetrafluoroethylene (PTFE)- Teflon ή με επεξεργασία της διαμόρφωσης της επιφάνειας.

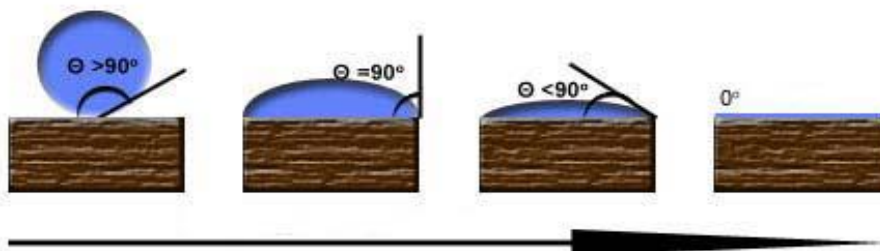
Το φθόριο, σχηματίζει ένα πολύ σταθερό ομοιοπολικό δεσμό με τον άνθρακα, και συνεπώς μειώνει πολύ σημαντικά την επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια.

Το φθόριο έχει πολύ μικρή ατομική ακτίνα και την υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα στον περιοδικό πίνακα.

## 2.6 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες

Σε υδρόφοβες επιφάνειες, όταν μια σταγόνα του νερού τοποθετείται στην επιφάνεια, η σταγόνα έχει την τάση να παίρνει στρογγυλό σχήμα πάνω στην στερεή επιφάνεια, να συρρικνώνεται δηλαδή ως προς τον εαυτό της, αντί να απλώνεται στην επιφάνεια, όπως γίνεται στις αντίστοιχες υδρόφιλες επιφάνειες. Το ποσοστό της υδροφοβικότητας και υδροφιλικότητας, μετράται από την τιμή της γωνίας επαφής (Contact Angle, στο εξής «CA»),

που είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της γραμμής της επαπτομένης, επί της σταγόνας, του σημείου που αυτή έρχεται σε επαφή με το στερεό. Γενικά, μηδενική γωνία επαφής του νερού με το στερεό σημαίνει πλήρης διαβρεξιμότητα, ενώ μια γωνία επαφής από  $0^\circ$  μέχρι  $90^\circ$  σημαίνει σχετική υδροφιλικότητα. Όταν έχουμε CA μεγαλύτερες από  $90^\circ$ , τότε έχουμε υδρόφοβη επιφάνεια (Εικόνα 20). Η μέγιστη CA που μπορεί να επιτευχθεί από λείες επιφάνειες είναι περίπου  $120^\circ$  [5]. Παρόλα αυτά οι Barthlott and Neinhuis μέτρησαν γωνία επαφής στο φύλλο του λωτού  $162^\circ$ . Το φύλλο έχει περίπου  $40^\circ$  περισσότερες από το μέγιστο που μπορούμε να πάρουμε από μια λεία επιφάνεια, που σημαίνει ότι μπορούμε να έχουμε τεράστια αύξηση στην CA εξαιτίας της αύξησης της επιφανειακής τραχύτητας/αδρότητας, ενώ τέτοιες επιφάνειες καλούνται υπερυδρόφοβες. Από την άλλη μεριά το ενδιαφέρον είναι ότι η αύξηση της γωνίας επαφής με την αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας έχει δειχθεί 60 χρόνια πριν την ανακάλυψη των ιδιοτήτων του αυτοκαθαρισμού του φύλλου του λωτού[6,7]. Όμως, κανείς δεν μπορούσε να συνδέσει αυτό το γεγονός με το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού και να εξηγήσει ικανοποιητικά την καθαρότητα του λωτού πριν από τους Barthlott and Neinhuis. Η απώθηση του νερού με αυτόν τον τρόπο έχει τεράστια βιομηχανική και πρακτική σημασία ενώ εξαιτίας του μεγάλου φάσματος των εφαρμογών του φαινομένου, έχουν αφιερωθεί πολλές ερευνητικές ώρες, στην προσπάθεια για την κατανόηση και κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών. Παραδείγματα των προσπαθειών είναι η πρόσθεση κενών (fillers) στην επιφάνεια με χρήση σωματιδίων πυριτίου, τεχνικές επιστρώσεων, τεχνικές ελεγχόμενης κρυσταλλοποίησης, λιθογραφία, Χημική Απόθεση από Ατμό (Chemical Vapor, CVD), Διαχωρισμός Φάσεων (Phase Separation), Ηλεκτροϋφανση (Electrospinning) , και Ηλεκτρικές Εκκενώσεις Πλάσματος ( Plasma Etching). Κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους έχει ένα ή περισσότερα μειονεκτήματα, όπως το κόστος, η χρονικά αργή παραγωγή, και το γεγονός ότι η κάθε μέθοδος αφορά πολλές φορές συγκεκριμένα υλικά. Γι' αυτό και οι περισσότερες νέες δημοσιεύσεις στον χώρο αφορούν τρόπους παραγωγής υπερυδρόφοβων επιφανειών που να ξεπερνούν αυτά τα προβλήματα.



Εικόνα 20. Σταγόνα νερού σε σταθερό υπόστρωμα για διάφορες καταστάσεις Διαβροχής.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

Εικόνες: Frieder Mugele, Wetting of complex functional surfaces. Athens Lecture 2011.

- [1] Baeyer, H. C. V., "The Lotus Effect.", *The Sciences* 40, 12-15, 2000.
- [2] Barthlott, W. & Neinhuis, C., "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces.", *Planta* 202, 1-8, 1997.
- [3] Neinhuis, C. & Barthlott, W., "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces.", *Annals of Botany* 79, 667-677, 1997.
- [4] Gould, P., "Smart clean surfaces.", *Materials Today* 6, 44-48, 2003.
- [5] Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. & Ueda, Y., "The lowest surface free energy based on -CF<sub>3</sub> Alignment.", *Langmuir* 15, 4321-4323, 1999.
- [6] Wenzel, R. N., "Surface roughness and contact angle.", *Industrial Engineering Chemistry* 28, 988-994, 1936.
- [7] Cassie, A. B. D. & Baxter, S., "Wettability of porous surfaces.", *Transactions of Faraday Society* 40, 546-551, 1944.
- [8] Gau, H., Herminghaus, S., Lenz, P. & Lipowsky, R., "Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips.", *Science* 283, 46-49, 1999.
- [9] Blossey, R., "Self-cleaning surfaces-virtual realities.", *Nature Materials* 2, 301-306, 2003.
- [10] Nakajima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T., "Recent Studies on Super-Hydrophobic Films.", *Monatshefte für Chemie* 132, 31-4, 2001.
- [11] S. R. Coulson, I. Woodward, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer and C. Willis, "Super-Repellent Composite Fluoropolymer Surfaces.", *J. Phys. Chem. B*, 104, 8836, 2000.
- [12] Thomas Young, *Phil. Trans*, p. 65, 1805.

## Κεφάλαιο 3. Νανοδιείσδυση

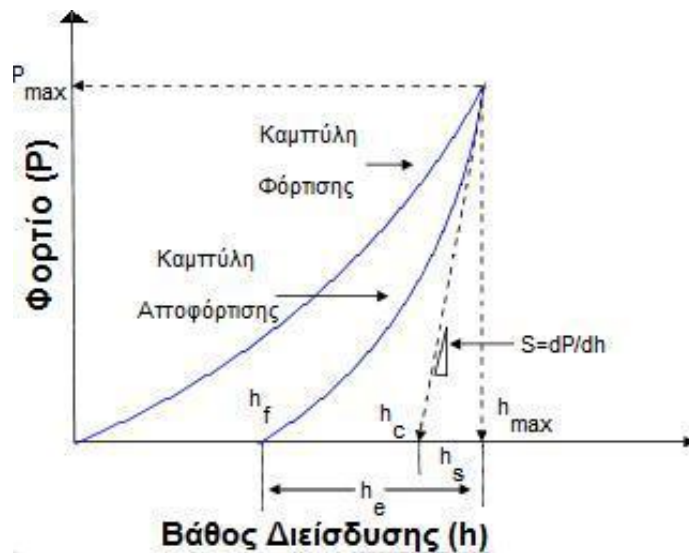
Οι τεχνικές μέτρησης και χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων των υλικών πρέπει να εξελίσσονται συνεχώς προκειμένου να μπορούν να ανταπεξέλθουν στην ίδια κλίμακα και τάξη μεγέθους στην οποία αναπτύχθηκε ή είναι διαθέσιμο το υλικό. Συνεπώς, η νανοδιείσδυση αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια των σύγχρονων ερευνητών.

Η τεχνική της νανοδιείσδυσης χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υπό εξέταση υλικών. Οι παράγοντες που την καθιστούν κατάλληλο εργαλείο μέτρησης και χαρακτηρισμού είναι οι εξής τρεις[2]:

1. Στις δοκιμές νανοδιείσδυσης, το φορτίο και το βάθος διείσδυσης της ακίδας καταγράφονται διαρκώς καθώς η ακίδα διεισδύει στο δείγμα, καθιστώντας τη μέθοδο ιδανική για την ανίχνευση ετερογενειών στα υλικά και για την εξέταση των ιεραρχικών δομών.
2. Δεν απαιτείται εκτενής προετοιμασία του δείγματος πριν τη δοκιμή της νανοδιείσδυσης, σε αντίθεση με τις μηχανικές δοκιμές, όπως ο εφελκυσμός, όπου απαιτούνται δοκίμια συγκεκριμένου σχήματος και διαστάσεων.
3. Τα περισσότερα όργανα νανοδιείσδυσης παρέχουν πειραματικό έλεγχο ο οποίος επιτρέπει τη μελέτη ποικίλων διαφορετικών τρόπων παραμόρφωσης ενός υλικού αλλάζοντας τις πειραματικές συνθήκες, όπως τις συνθήκες φόρτισης, και τη γεωμετρία της ακίδας.

### 3.1 Βασικές αρχές

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοδιείσδυσης λαμβάνονται καμπύλες (Σχήμα 1) εφαρμοζόμενου φορτίου ( $P$ ) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης ( $h$ ) της ακίδας εντύπωσης στο δείγμα (καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης). Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζονται η ακαμψία ( $S$ ) των δειγμάτων και στη συνέχεια οι μηχανικές τους ιδιότητες.



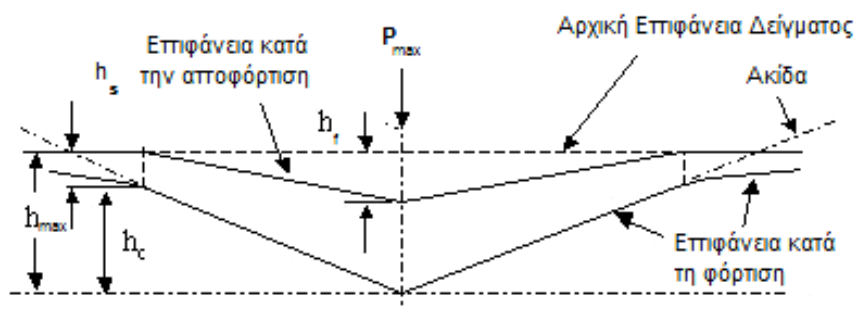
Σχήμα 1. Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης.

Στις καμπύλες φόρτισης–αποφόρτισης, διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

- $h_{max}$  : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας εντύπωσης
- $P_{max}$  : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- $h_f$  : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- $h_c$  : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση
- $h_e$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- $h_s$  : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Το μέγεθος  $h_c$  δεν είναι μετρήσιμο αλλά είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της σκληρότητας του υλικού και μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα.

Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία της νανοδιείσδυσης και φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής:



Σχήμα 2. απεικόνιση νανοδιείσδυσης, όπου φαίνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη γεωμετρία της επαφής

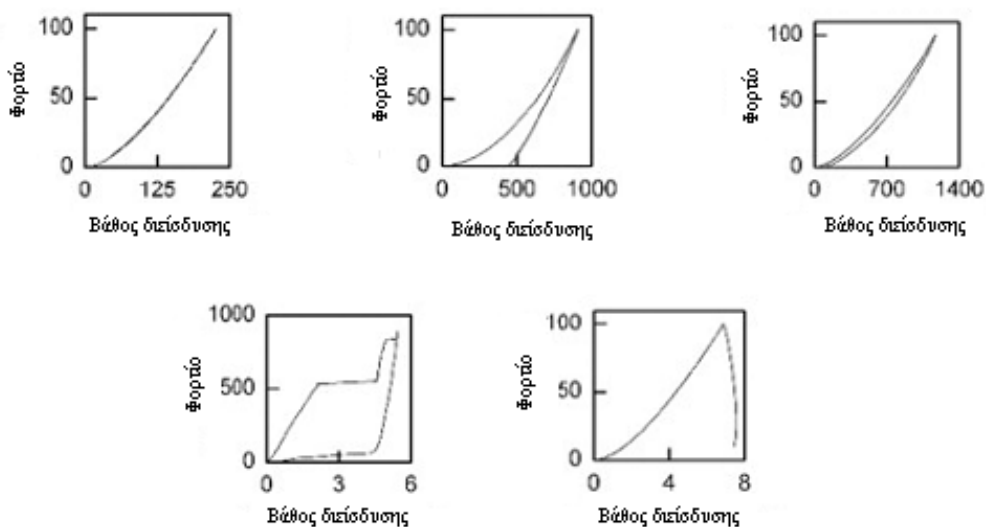
Σε μια καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο παραμορφώνεται ένα υλικό. Τέσσερις είναι οι τρόποι μηχανικής παραμόρφωσης που παρατηρούνται συνήθως κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής νανοδιείσδυσης:

1. η ελαστική παραμόρφωση
2. η πλαστική παραμόρφωση
3. η ιξώδης παραμόρφωση
4. η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση.

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

Η ιξώδης παραμόρφωση: ή ροή, είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το χρόνο, αναντίστρεπτη και δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός για την εκδήλωσή της. Συχνά συνυπάρχει με την ελαστική παραμόρφωση, έτσι ώστε να προκύπτει ιξωδοελαστική απόκριση του υλικού.

Η πλαστική παραμόρφωση και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση: είναι αναντίστρεπτες και δεν εξαρτώνται ούτε από το χρόνο ούτε από το ρυθμό φόρτισης (ή εξαρτώνται ασθενώς). Η πλαστική παραμόρφωση, σε αντίθεση με την παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση, δεν αλλάζει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση συνδέεται με τη δημιουργία νέων επιφανειών και οι μακροσκοπικές ατέλειες που δημιουργούνται μειώνουν την ακαμψία του δείγματος. Η πλαστική παραμόρφωση προκαλεί πολύ μικρές ατέλειες στο δείγμα και δε μειώνει την ακαμψία του δείγματος. Τόσο η πλαστική παραμόρφωση όσο και η παραμόρφωση που οδηγεί στη θραύση του δείγματος προκαλούν *ασυνέχειες στην καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης*. Οι ασυνέχειες λόγω πλαστικής παραμόρφωσης παρατηρούνται συνήθως σε πολύ χαμηλά φορτία, ενώ οι ασυνέχειες λόγω παραμόρφωσης που οδηγεί σε θραύση παρατηρούνται μόνο σε πολύ μεγάλα φορτία και βάθη διείσδυσης [2].



Σχήμα 3. Χαρακτηριστικές καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης από τις οποίες εξακριβώνεται η παραμόρφωση που έχει υποστεί ένα υλικό [1]

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων από τα δεδομένα φορτίου- βάθους διείσδυσης, ακολουθείται η μέθοδος των Oliver και Pharr [8].

Αρχικά, υπολογίζεται η ακαμψία ( $S$ ) από την κλίση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, σύμφωνα με την Εξίσωση 1. [9-11].

$$S = \frac{dP}{dh} \quad \text{Εξίσωση 6.}$$

Η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ) όσο και η σκληρότητα ( $H$ ) των υλικών.

Ακολουθεί ανάλυση πώς από την ακαμψία των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητά τους.

Το βάθος επαφής  $h_c$  υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad \text{Εξίσωση 7.}$$

Η ελαστική μετατόπιση  $h_s$  του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα εντύπωσης, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon [7] ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi - 2}{\pi} (h_{\max} - h_f) \\ 2\varepsilon &= \frac{\pi - 2}{\pi} \\ h_{\max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Εξίσωση 8.}$$

όπου  $\varepsilon$  συντελεστής εξαρτώμενος από την γεωμετρία της ακίδας (για την ακίδα Berkovich  $\varepsilon=0,75$ ). Επομένως, από την Εξίσωση 3. είναι δυνατός ο υπολογισμός του βάθους επαφής  $h_c$  και ακολούθως της επιφάνειας επαφής  $A$  μεταξύ ακίδας και δείγματος, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής  $A=f(h_c)$ .

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος δίνεται από την Εξίσωση 4. [8]:

$$S = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad \text{Εξίσωση 9.}$$

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

Με την Εξίσωση 4. συνδέεται η ακαμψία με το  $E_r$ . Η εξαγωγή της βασίζεται στην υπόθεση ότι κατά την έξοδο της ακίδας από το δείγμα, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα παραμένει σταθερή και, επομένως, η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να προσεγγισθεί με την ανάλυση του Sneddon για εγχαράξεις σε ελαστικό δείγμα από κυλινδρική ακίδα.

Η ανάλυση του Sneddon οδηγεί στην εξαγωγή μιας απλής σχέσης ανάμεσα στη φόρτιση  $P$  και το βάθος διείσδυσης  $h$ , την Εξίσωση 5.:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot h \quad \text{Εξίσωση 10.}$$

Όπου  $\alpha$  : ακτίνα της κυλινδρικής ακίδας

$\mu$  : το μέτρο διάτμησης

$\nu$  : ο λόγος Poisson



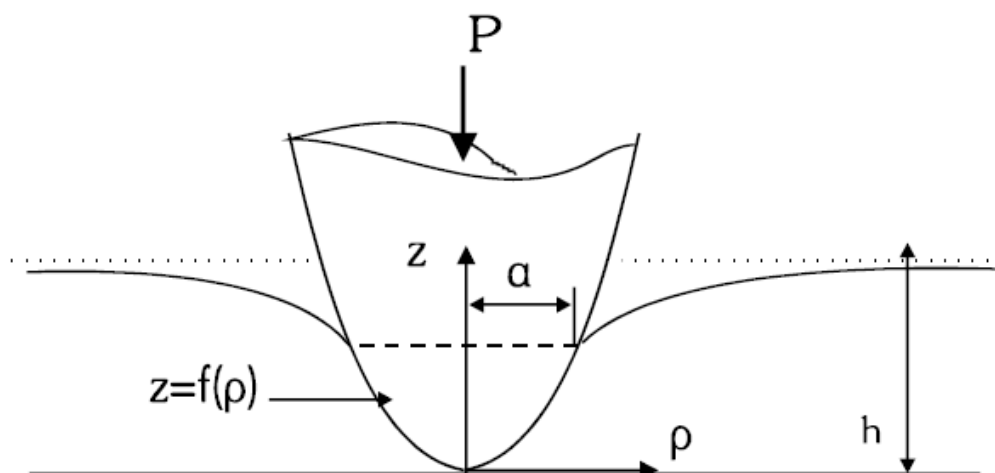
Δεδομένου ότι η επιφάνεια επαφής είναι  $\rho a^2$  και ότι το μέτρο διάτμησης συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας μέσω της Εξίσωσης 6.:

$$E = 2 \cdot \mu \cdot (1 + \nu) \quad \text{Εξίσωση 11.}$$

διαφορίζοντας τη φόρτιση  $P$  ως προς το βάθος διείσδυσης  $h$ , προκύπτει η Εξίσωση 7.

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad \text{Εξίσωση 12.}$$

Το επόμενο βήμα είναι να αποδειχθεί ότι η Εξίσωση 7. που προέκυψε θεωρώντας μία κυλινδρική ακίδα, ισχύει γενικότερα για ακίδες με αξονική συμμετρία. Η απόδειξη έγινε από τους G. M. Pharr, W.C. Oliver και F.R. Brotzen [9] και προκύπτει άμεσα από την ανάλυση των εγχαράξεων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile” (Sneddon). Η γεωμετρία της διαδικασίας σκληρομέτρησης για την παραπάνω απόδειξη δίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4. Ανάλυση των εγχαράξεων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile”

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

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

Η μετατόπιση δίνεται από την εξίσωση:

$$h = \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad \text{Εξίσωση 13.}$$

και η φόρτιση από την εξίσωση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad \text{Εξίσωση 14.}$$

όπου  $f'(x)$  είναι η παράγωγος του  $f(x)$  ως προς  $x$ . Για να αποδειχθεί ότι η ακαμψία είναι ανεξάρτητη του γεωμετρικού σχήματος της ακίδας η Εξίσωση 9. γράφεται:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \left[ \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} - \int_{x=0}^{x=1} \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \right] \quad \text{Εξίσωση 15.}$$

Δεδομένου ότι ο πρώτος όρος στην παρένθεση είναι η μετατόπιση  $h$  η Εξίσωση 10. μπορεί να γραφεί (με διαφόριση ως προς  $\alpha$ ):

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

$$\frac{dP}{dh} = \frac{dP/d\alpha}{dh/d\alpha} = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \quad \text{Εξίσωση 16.}$$

Θέτοντας  $A=\pi a^2$  και  $\mu = \frac{E}{2(1-\nu)}$  στην Εξίσωση 11., προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad \text{Εξίσωση 17.}$$

Βάσει του τρόπου απόδειξης της Εξίσωσης 12., αυτή ισχύει για ακίδες εντύπωσης των οποίων το σχήμα μπορεί να ταυτιστεί με το σχήμα ενός στερεού εκ περιστροφής. Το τελευταίο βήμα, λοιπόν, είναι η απόδειξη της δυνατότητας χρησιμοποίησης της εξίσωσης (9) σε ακίδες εντύπωσης διαφορετικής γεωμετρίας. Ο King έχει αποδείξει την Εξίσωση 12.:

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

όπου  $\beta$  είναι μια σταθερά, η τιμή της οποίας είναι:

$\beta=1.000$  για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.034$  για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.012$  για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας λαμβάνει υπόψιν του ότι η ελαστική παραμόρφωση που εμφανίζεται κατά τη νανοσκληρομέτρηση, εμφανίζεται τόσο στο δοκίμιο με μέτρο ελαστικότητας  $E$  και λόγο Poisson  $\nu$ , όσο και στην ακίδα εντύπωσης με μέτρο ελαστικότητας  $E_i$  με λόγο Poisson  $\nu_i$  και δίνεται από την εξίσωση 13.:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Εξίσωση 18.}$$

Η σκληρότητα  $H$  ενός υλικού υπολογίζεται από την Εξίσωση 14.:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Εξίσωση 19.}$$

όπου  $P_{\max}$  είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στο δείγμα και  $A$  είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής. Η τιμή της σκληρότητας που δίνεται από την εξίσωση 6. βασίζεται στην

προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής υπό την επίδραση του φορτίου  $P_{max}$  και μπορεί να διαφέρει από τη συμβατική σκληρότητα, η οποία υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια του εναπομένοντος αποτυπώματος.

### 3.2 Μέθοδος Oliver–Pharr για ακίδες μη αξονικής συμμετρίας

Στα πειράματα νανοδιείσδυσης κυριαρχεί η χρήση ακίδων μη αξονικής συμμετρίας. Αρχικά, χρησιμοποιούταν εκτενώς η ακίδα σχήματος τετραγωνικής πυραμίδας (Vickers), λόγω της συμβατότητάς της με τις κλασσικές μεθόδους σκληρομέτρησης (Vickers Hardness). Λόγω, όμως, του γεγονότος ότι τα τέσσερα επίπεδα δε συγκλίνουν σε ένα σημείο, γρήγορα επικράτησε η χρήση της ακίδας σχήματος τριγωνικής πυραμίδας (Berkovich), λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας κατασκευής αιχμηρής ακίδας (μικρότερης καμπυλότητας). Επιπλέον, η ακίδα Berkovich έχει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διείσδυσης με την ακίδα Vickers, καθιστώντας έτσι τα αποτελέσματα, στο μέτρο του δυνατού, συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [12- 15].

Η ισχύς της μεθόδου Oliver–Pharr για ακίδες μη αξονικής συμμετρίας δεν έχει αποδειχθεί μαθηματικά. Ωστόσο, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προσαρμογής της μέσω κλασσικών μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης και, πιο πρόσφατα, πεπερασμένων στοιχείων (FEM), για πλήρως ελαστική επαφή. Από τις πρώτες και πιο γνωστές μελέτες, ήταν αυτή του King (Εξίσωση 12.).

Με μια παρόμοια ανάλυση, ο Bilodaev βρήκε μια προσεγγιστική λύση για ακίδες σχήματος πυραμίδας [16]. Οι Vlassak και Nix [17] ακολουθώντας μια παρόμοια μέθοδο με αυτήν του King, αλλά με ανισοτροπική θεώρηση του δείγματος, βρήκαν ότι το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται με τριγωνική ακίδα είναι 5-6% υψηλότερο από το αντίστοιχο για ακίδες με αξονική συμμετρία και μεταβάλλεται ελάχιστα με τον προσανατολισμό της ακίδας στο επίπεδο διείσδυσης. Οι Giannakopoulos et al. [18] σύγκριναν τα αποτελέσματα για την ακαμψία μέσω μιας πολύ ακριβούς ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων για ακίδα Berkovich και βρήκαν ότι η απόκλιση κυμαίνεται μέχρι 5%. Οι Gao και Wu [19] απέδειξαν ότι η ακαμψία επαφής ενός στρωματικού υλικού δεν εξαρτάται ισχυρά από το σχήμα της κάθετης τομής της ακίδας, εάν αυτό δεν αποκλίνει πολύ από κύκλο.

Πίνακας 4. Τιμές του διορθωτικού παράγοντα μη αξονικής συμμετρίας για ακίδα τριγωνικού σχήματος κάθετης τομής

Μέθοδος	Τιμή β	Ακίδες	Αναφορά
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.034	Flat Punch (επίπεδος)	20
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.055	Πυραμιδικός (Berkovich)	21
FEM, Ελαστοπλαστική θεώρηση	1.136	Πυραμιδικός (Berkovich)	18
Αναλυτικά, Ελαστική θεώρηση	1.141	Πυραμιδικός	16
Αναλυτικά, Ελαστική Ανισοτροπική θεώρηση	1.058	Flat Punch (επίπεδος)	17
Σταθερή πίεση στην περιοχή επαφής	1.0226	-	22

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4, η μικρότερη διόρθωση προκύπτει από τη θεώρηση σταθερής πίεσης του Hendrix. Οι άπειρες πιέσεις στην ακίδα θα μειωθούν από την πλαστική παραμόρφωση, άρα αυτή είναι η πιθανότερη κατανομή της πίεσης. Για αυτό το λόγο, στο πρότυπο ISO 14577 προτείνεται να μη χρησιμοποιείται διόρθωση για ακίδες Berkovich. Στην πραγματικότητα, είναι πιθανές αποκλίσεις από την τιμή 1 για υλικά υψηλής ελαστικότητας, με μικρή πλαστική ζώνη, όμως το σφάλμα που υπεισέρχεται είναι μικρότερο του 5%.

### 3.3 Βελτιώσεις-Διορθώσεις της τεχνικής Νανοδιείσδυσης

Η σωστή αξιολόγηση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων που λαμβάνονται με τη μέθοδο της νανοδιείσδυσης εξαρτάται από την ελαχιστοποίηση των αδυναμιών της τεχνικής [23] και την κατανόηση των περιορισμών της. Ωστόσο, ακόμα και στην περίπτωση ενός σωστά βαθμονομημένου συστήματος, δεν λαμβάνονται καλά αποτελέσματα αν το δείγμα παρουσιάζει υψηλή επιφανειακή σκληρότητα ή φαινόμενα συσσώρευσης (pile up), κατά τη διάρκεια της νανοδιείσδυσης. Τα φαινόμενα συσσώρευσης αυξάνουν την επιφάνεια επαφής, η οποία δεν προσδιορίζεται σωστά όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο των Oliver & Pharr, οπότε και οι τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας υποεκτιμώνται [24].

Οι αδυναμίες και οι περιορισμοί της νανοδιείσδυσης μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες διαφορετικές κατηγορίες, οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

1. Βαθμονόμηση του εξοπλισμού και προσδιορισμός της επιφάνειας επαφής.

2. Βαθμονόμηση της εξίσωσης της επιφάνειας της ακίδας.
3. Ιδιαιτερότητες των δειγμάτων που υποβάλλονται στη δοκιμή

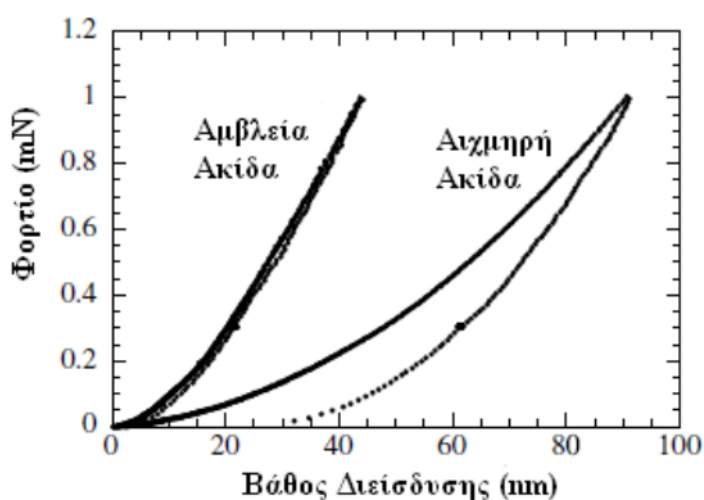
Η σωστή βαθμονόμηση του συστήματος νανοδιείσδυσης είναι πολύ σημαντική. Βαθμονόμηση δύναμης και μετατόπισης πραγματοποιείται μόνο κατά την εγκατάσταση ή τροποποίηση του συστήματος. Η βαθμονόμηση του συστήματος έχει ως στόχο τη λήψη της ενδοτικότητας (compliance) (μέγεθος που ορίζεται ως το αντίστροφο της ακαμψίας) του συστήματος, το οποίο για ένα ιδανικό σύστημα έχει πολύ χαμηλές τιμές. Κάθε σύστημα παρουσιάζει κάποια παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής νανοδιείσδυσης. Κατά συνέπεια, η ενδοτικότητα του συστήματος πρέπει να αφαιρεθεί από τη συνολική ενδοτικότητα που προκύπτει από την καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης, ώστε να υπολογιστεί η ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Το γεγονός αυτό πραγματοποιείται μενανοδιείσδυση ενός σε πολύ υψηλά φορτία, όπως προτείνεται από τους Oliver & Pharr [8]. Δείγματα με γνωστές μηχανικές ιδιότητες, όπως το αλουμίνιο και το διοξείδιο του πυριτίου, σκληρομετρούνται υπό την επίδραση πολύ υψηλών φορτίων, οπότε και η ακαμψία από την καμπύλη αποφόρτισης προσδιορίζεται με ακρίβεια. Δεδομένου ότι το σύστημα δεν είναι τελείως άκαμπτο, στην ακαμψία συνεισφέρουν οι ελαστικές αποκρίσεις τόσο του υπό εξέταση υλικού όσο και του οργάνου. Μια συνηθισμένη τιμή της ενδοτικότητας του συστήματος είναι περίπου 0,1 mm/mN, που αντιστοιχεί σε ακαμψία 107 N/m.

Άλλη μια πηγή που προκαλεί λάθη στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων είναι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως θερμικές διακυμάνσεις και δονήσεις. Οι δοκιμές νανοδιείσδυσης παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία στις αλλαγές της θερμοκρασίας εξαιτίας των διαφορετικών τιμών των συντελεστών θερμικής διαστολής των διαφορετικών υλικών στη δομή του οργάνου. Συνεπώς, είναι αναγκαίο να περιοριστούν οι θερμικές διακυμάνσεις στο χώρο όπου βρίσκεται το όργανο και πραγματοποιούνται οι δοκιμές νανοδιείσδυσης. Η επίδραση των μηχανικών δονήσεων περιορίζεται με την τοποθέτηση του συστήματος σε αντικραδαμική τράπεζα και την εισαγωγή του σε θάλαμο αποσβέσεων των θορύβων. Ρυθμοί θερμικής μετατόπισης (thermal drift rates) χαμηλότεροι του 0.1 nm/s είναι απαραίτητοι όταν πραγματοποιούνται νανοδιεισδύσεις μικρής κλίμακας. Οι δοκιμές νανοδιείσδυσης πραγματοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς η επίδραση της θερμικής μετατόπισης είναι μεγαλύτερη όταν είναι απαραίτητη η διατήρηση σταθερής υψηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, υπάρχουν στην αγορά συστήματα που λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 100°C. Σε τέτοιες περιπτώσεις, όλες οι δομικές

μονάδες του οργάνου διατηρούνται στην ίδια υψηλή θερμοκρασία μέσα σε φούρνο, ο οποίος βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτή η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία περιορίζεται από τα ηλεκτρικά εξαρτήματα του φούρνου.

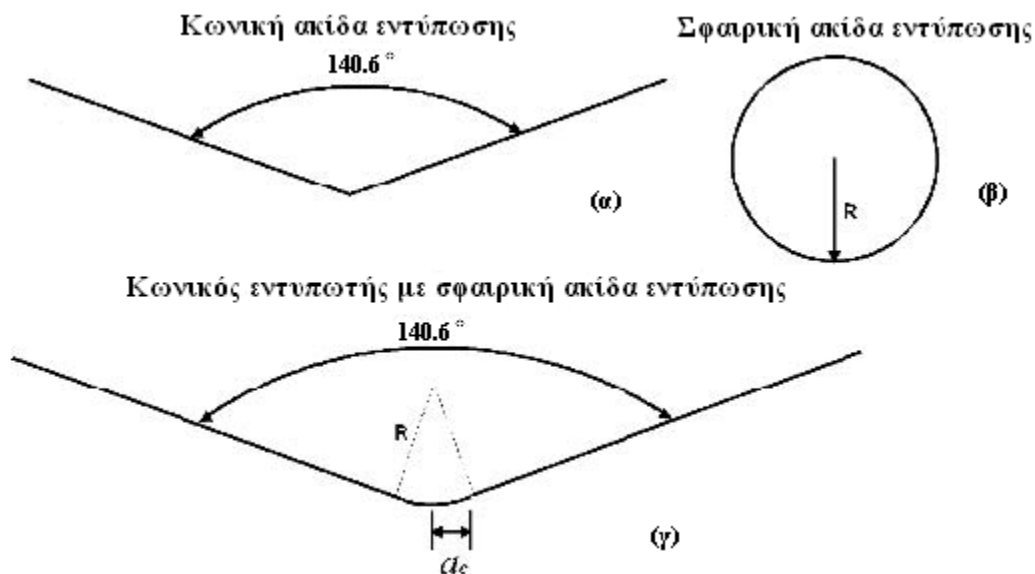
Μια άλλη βαθμονόμηση είναι ο προσδιορισμός της επιφάνειας της ακίδας ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης. Πρακτικά, η ακίδα παρουσιάζει μια καμπυλότητα στο άκρο της και δεν είναι απόλυτα αιχμηρή. Οι Mencik και Swain [23] περιέγραψαν μια σειρά λαθών που προκύπτει στα δεδομένα νανοδιείσδυσης, τα οποία μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως στην επίδραση της οξύτητας της ακίδας και στην τραχύτητα της επιφάνειάς της.

Ο σωστός προσδιορισμός της προβαλλόμενης επιφάνειας επαφής ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης είναι πολύ σημαντικός για τον υπολογισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Οι πυραμιδοειδείς ακίδες παρουσιάζουν καμπύλο άκρο, ενώ οι σφαιρικές δεν είναι ποτέ απόλυτα σφαιρικές [25]. Μειώνοντας την οξύτητα της ακίδας, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διάθεσης του υλικού για πλαστική παραμόρφωση ή θραύση και να επιτρέψει την ελαστική παραμόρφωσή του (Σχήμα 5). Έτσι, πρέπει η γεωμετρία της ακίδας να ταιριάζει με τις ιδιότητες του υλικού και τον τρόπο παραμόρφωσής του.



Σχήμα 5. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για επικάλυψη CNx σε πυρίτιο. Φαίνεται η ελαστική παραμόρφωση κατά τη νανοδιείσδυση με αμβλεία ακίδα και η ελαστοπλαστική με αιχμηρή ακίδα

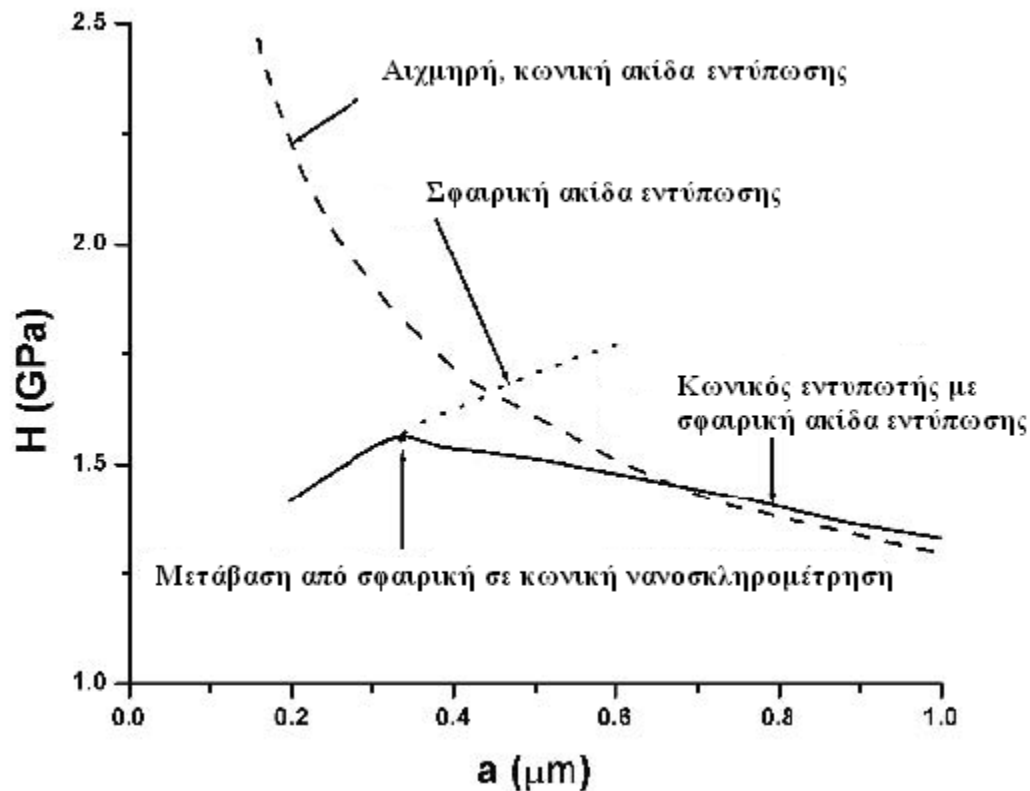
Η διαφορά νανοσκληρότητας και συμβατικής σκληρότητας είναι σημαντική για υλικά που παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ελαστική επαναφορά.



Σχήμα 6. Σχηματικό διάγραμμα (α) μιας τέλειας κωνικής ακίδας εντύπωσης με περιεχόμενη γωνία 140.6ο (β) μιας σφαιρικής ακίδας εντύπωσης ακτίνας R και (γ) ενός κωνικού εντυπωτή (περιεχόμενη γωνία 140.6ο) με καμπυλότητα ακτίνας R

Στην περίπτωση του κωνικού εντυπωτή με καμπυλότητα R υπάρχει μια κρίσιμη ακτίνα επαφής  $a_c = R \cos 70.3^\circ = 0.34R$  η οποία χωρίζει τη διαδικασία της σκληρομέτρησης σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση, για ακτίνα επαφής  $a < a_c$ , η σκληρομέτρηση διεξάγεται ουσιαστικά με σφαιρικό εντυπωτή, αφού το κωνικό τμήμα του εντυπωτή δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Στη φάση αυτή αναμένεται να ισχύουν όσα και σε μια συμβατική σκληρομέτρηση με σφαιρικό εντυπωτή (σκληρομέτρηση Brinell). Στη δεύτερη φάση, για  $a \gg a_c$ , το τμήμα του εντυπωτή, όπου παρουσιάζεται η καμπυλότητα, είναι τόσο μικρό σε σχέση με το υπόλοιπο κωνικό τμήμα που ο εντυπωτής συμπεριφέρεται ως τέλειος κωνικός εντυπωτής, σύμφωνα με όσα. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να αναμένεται για μικρά βάθη διείσδυσης, όπου  $a < a_c$ , μια αύξηση της μετρούμενης σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης, ενώ για μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης, όπου  $a \gg a_c$ , αναμένεται σύμφωνα με τη συμβατική θεωρία της σκληρομέτρησης η σταθεροποίηση της σκληρότητας σε μια συγκεκριμένη τιμή, ανεξάρτητη από κάθε περαιτέρω μεταβολή του βάθους διείσδυσης. Αυτό που παρατηρείται όμως σε πειράματα νανοδιείσδυσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7 [26], είναι αρχικά μια αναμενόμενη αύξηση της νανοσκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης, την οποία όμως ακολουθεί μια πτωτική συμπεριφορά της νανοσκληρότητας, καθώς το βάθος διείσδυσης υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή.





Σχήμα 7. Επίδραση της καμπυλότητας  $a$  της ακίδας εντύπωσης στη μετρούμενη σκληρότητα. Φαίνεται η συμπεριφορά της σκληρότητας με τέλεια κωνική ακίδα εντύπωσης, με σφαιρική και με κωνικό εντυπωτή με σφαιρική ακίδα εντύπωσης [26]

Στο σημείο μετάβασης από σφαιρική σε κωνική σκληρομέτρηση συντελείται και μια αναστροφή της συμπεριφοράς της σκληρότητας. Η συμπεριφορά που παρατηρείται στο δεύτερο στάδιο οφείλεται στο φαινόμενο μεγέθους που εμφανίζεται κατά τηνανοδιείσδυση και αποτελεί φαινόμενο το οποίο όπως έχει τεκμηριωθεί τα τελευταία χρόνια [27] δε σχετίζεται με την ύπαρξη ή μη καμπυλότητας στην κορυφή του εντυπωτή.

Για να ληφθεί υπόψη η καμπυλότητα της ακίδας, οι Oliver και Pharr [8] πρότειναν μια σχέση της προβαλλόμενης επιφάνειας με το βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση και μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση:

όπου  $C_1$ - $C_8$  είναι σταθερές και καθορίζονται από μαθηματική προσαρμογή της σκληρότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης υλικών που υποτίθεται ότι παρουσιάζουν σταθερή σκληρότητα σε διαφορετικά βάθη διείσδυσης, όπως στο διοξείδιο του πυριτίου. Η σκληρομέτρηση σε διαφορετικά φορτία πραγματοποιείται και στη συνέχεια η συντελεστής της εξίσωσης της επιφάνειας προσαρμόζονται ώστε να ληφθεί σταθερή σκληρότητα συναρτήσει του βάθους διείσδυσης. Αυτή η διαδικασία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη διόρθωση της καμπυλότητας της ακίδας Berkovich.

### 3.3 Βελτιώσεις της μεθόδου Oliver-Pharr

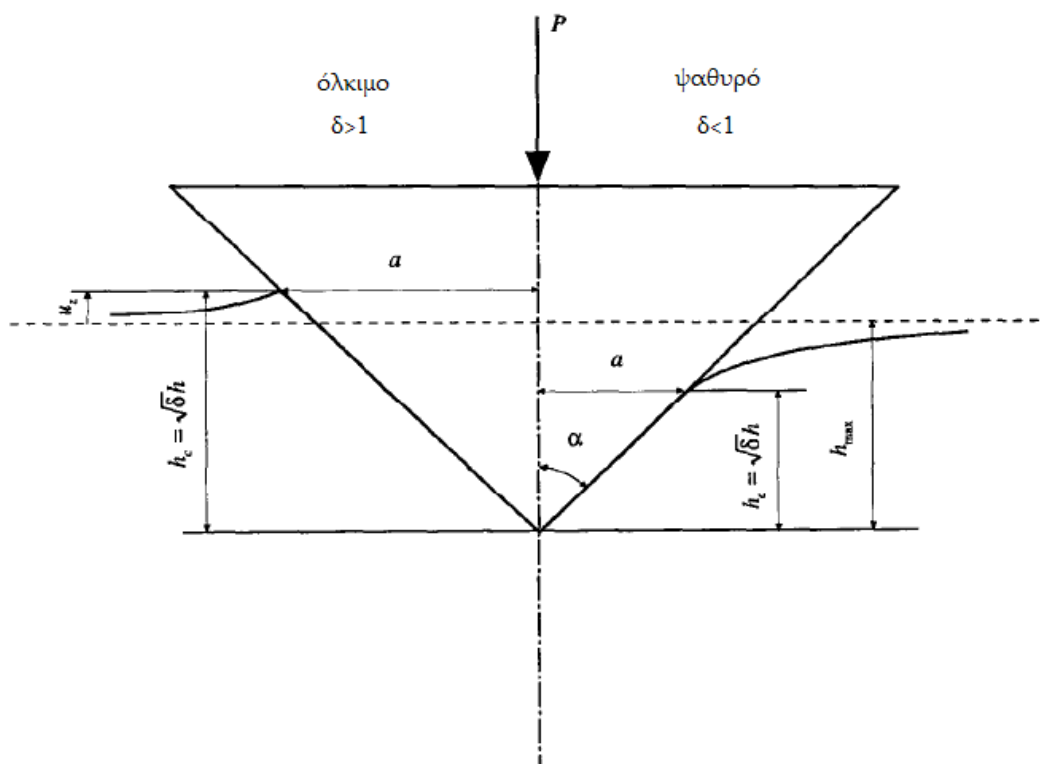
#### 3.3.1 Ακτινική παραμόρφωση:

Στη μέθοδο Oliver–Pharr θεωρείται ότι η διάμετρος της επαφής δεν αλλάζει μετά την αποφόρτιση. Αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά ακριβής για μαλακά υλικά. Για υλικά με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, η ελαστική επαναφορά μπορεί να συνοδεύεται από σημαντική αλλαγή στην ακτίνα επαφής. Για εντυπωτές με αξονική συμμετρία η ακτινική παραμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά με βάση τις σχέσεις από τη θεωρία της ελαστικότητας [28]. Οι Hay et al. πρότειναν έναν διορθωτικό παράγοντα  $\gamma$  που είναι συνάρτηση της γωνίας κεντρικού άξονα του εντυπωτή και του λόγου Poisson του υλικού [13,29]. Ωστόσο, ο λόγος Poisson στις περισσότερες περιπτώσεις νανοδιεισδύσεων δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων ή αν είναι, η ακρίβειά του είναι αμφίβολη. Τέλος, για να εφαρμοστεί σωστά η διόρθωση αυτή, θα πρέπει η παράμετρος  $\gamma$  του πρότυπου υλικού να ληφθεί υπόψη κατά τον προσδιορισμό της συνάρτησης προσδιορισμού της επιφάνειας επαφής  $A_c=f(h_c)$ . Στην περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η διόρθωση, το σφάλμα θα είναι τόσο μεγαλύτερο, όσο περισσότερο διαφέρουν οι λόγοι Poisson του μετρούμενου δείγματος και του πρότυπου υλικού που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνάρτησης επιφάνειας επαφής.

#### 3.3.2 Φαινόμενα Συσσώρευσης (Pile-Up Effects):

Στη μέθοδο Oliver–Pharr για τον προσδιορισμό του βάθους επαφής συνυπολογίζεται η ελαστική βύθιση της επιφάνειας γύρω από την περιοχή επαφής (sink-in), αλλά το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή η συσσώρευση υλικού (pile-up) δεν λαμβάνεται υπόψη. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8, στην περίπτωση της συσσώρευσης υλικού, το βάθος επαφής είναι μεγαλύτερο από το μέγιστο βάθος που μετράται, οδηγώντας σε σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων. Οι Marx και Balke περιέγραψαν το φαινόμενο χρησιμοποιώντας τον παράγοντα  $\delta$  [30]:

$$hc = \sqrt{\delta} \cdot hmax, \quad \delta < 1 \rightarrow sink\ in\ \text{ενώ}\ \delta > 1 \rightarrow pile\ up. \text{ Εξίσωση 20.}$$



Σχήμα 8. Επίδραση των φαινομένων βύθισης και συσσώρευσης στο βάθος επαφής [30].

Το φαινόμενο της συσσώρευσης αναμένεται να είναι σημαντικό σε μαλακά, όλκιμα υλικά. Σε σκληρά, ψαθυρά υλικά η βύθιση είναι η επικρατούσα συμπεριφορά. Οι Oliver και Pharr μελέτησαν την αξιοπιστία της μεθόδου τους σε σχέση με τα φαινόμενα συσσώρευσης, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο το λόγο  $h_f/h_{max}$ .

Η μέθοδος προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες για υλικά με  $h_f/h_{max} < 0.7$  και για υλικά που ενδοτραχύνονται κατά τη δοκιμή νανοδιείσδυσης. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου τα φαινόμενα συσσώρευσης γίνονται σημαντικά και η ακρίβεια μειώνεται [31]. Ειδικά για νανοδιεισδύσεις με ακίδα Berkovich, ο Larsson μέσω υπολογισμών με πεπερασμένα στοιχεία βρήκε ότι η παραμόρφωση που προκαλείται τείνει να δίνει συσσωρεύσεις στα μέσα των πλευρών και βυθίσεις στις γωνίες, οπότε αλληλοαναιρούνται συνολικά.

### 3.3.3 Θερμική Μετατόπιση (Thermal Drift):

Είναι γνωστό ότι οι μετρήσεις μήκους επηρεάζονται από τη θερμική διαστολή του οργάνου και του δείγματος που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη μια διόρθωση για τη θερμική μετατόπιση. Οι τυπικοί χρόνοι διάρκειας

μιας μέτρησης νανοδιείσδυσης (φόρτιση, χρόνος ερπυσμού στο μέγιστο φορτίο, αποφόρτιση) κυμαίνονται από 30 ως 300 s. Στο χρόνο αυτό, το βάθος δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 nm εξαιτίας θερμικών φαινομένων. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία στο χώρο κατά το χρόνο διεξαγωγής της μέτρησης δε θα πρέπει να μεταβάλλεται πάνω από 1 mK, κάτι που δεν είναι εφικτό για κανένα ανοιχτό σύστημα. Έτσι, συνήθως το όργανο υπολογίζει την μετατόπιση που οφείλεται σε θερμικά φαινόμενα κατά τη διάρκεια του πειράματος [12-15].

#### **3.3.4 Μηδενικό Σημείο (Zero Point ):**

Η μέτρηση της μετατόπισης ξεκινάει από το σημείο πρώτης επαφής της ακίδας με το δείγμα. Ο καθορισμός αυτού του σημείου επηρεάζει όλη την καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης. Η σωστή ανίχνευση της επιφάνειας του δείγματος δεν είναι εύκολη, ειδικά στην νανοκλίμακα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται γενικά είναι δύο: Στην πρώτη, φορτίο και βάθος καταγράφονται και το πρώτο σημείο επαφής καθορίζεται από την πρώτη αύξηση της δύναμης. Το σκαλοπάτι αυτό πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε η αβεβαιότητα προσδιορισμού του μηδενικού σημείου να είναι ικανοποιητικά μικρή. Σε αντίθετη περίπτωση, χρειάζεται μια κατάλληλη προεκβολή των δεδομένων. Η δεύτερη μέθοδος ανιχνεύει την επιφάνεια στο σημείο που η ελάχιστη δυνατή δύναμη επαφής υπερβαίνεται και από αυτό το σημείο αρχίζει η καταγραφή. Πολλές φορές μπορεί να ανιχνεύεται η επιφάνεια πολύ νωρίς, λόγω τραχύτητας ή ταλαντώσεων, οπότε απαιτείται μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά [12-15].

### **3.4 Παράμετροι ποιότητας και αντοχής υμενίων**

Ένα μεγάλο εύρος παραμέτρων καθορίζει την ποιότητα της εναπόθεσης και συνεπώς την ποιότητα και αντοχή ενός υμενίου. Η πλήρης εξάλειψη των εστιών αστοχίας είναι πρακτικά αδύνατη, οπότε η ρύθμιση της διεργασίας πραγματοποιείται πολλές φορές εμπειρικά. Σε κάθε περίπτωση, η ρύθμιση των μακροσκοπικών παραμέτρων της διεργασίας είναι λιγότερο επίπονη διαδικασία. Οι βασικότερες πηγές των προβλημάτων που συναντώνται πιο συχνά, καθώς και οι συνηθέστεροι τρόποι αντιμετώπισής των είναι οι ακόλουθοι:

#### **3.4.1 Εσωτερικές τάσεις**

Οι τάσεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις που συνεχίζουν να εκδηλώνονται κάτω ακριβώς από την επιφάνεια ανάπτυξης, όπου η δομή του υμενίου έχει πρακτικά σταθεροποιηθεί. Οι αντιδράσεις που προσθέτουν

υλικό σε αυτή τη δομή προκαλούν θλιπτικές τάσεις, ενώ όσες αφαιρούν υλικό από αυτήν προκαλούν εφελκυστικές τάσεις [4]. Επιπλέον εφελκυστικές τάσεις δημιουργούνται και κατά την ανακρυστάλλωση των κόκκων του αναπτυχθέντος υλικού, για παράδειγμα στο στάδιο της θερμικής διεργασίας (ανόπτηση) μετά την απόθεση (post-deposition intrinsic stress) [5]. Στην πραγματικότητα, μια μικρή θλιπτική προένταση είναι συχνά επιθυμητή, καθώς ισχυροποιεί το αναπτυχθέν στρώμα έναντι ισχυρών εφελκυστικών φορτίων [6], όπως αυτά που συνήθως αναπτύσσονται σε μηχανικές δοκιμασίες. Καθώς η περίπτωση της ρηγμάτωσης είναι πολύ πιθανή στις περιοχές όπου συγκεντρώνεται έντονο εφελκυστικό φορτίο, η αποτατική ανόπτηση αποδεικνύεται αποδοτική λύση. Η καλύτερη λύση πάντως είναι η προ-απόθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος (buffer layer) [7].

### 3.4.2 Εξωτερικές τάσεις

Αυτές προκαλούνται κυρίως από την ασυμφωνία των συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ λεπτού υμενίου και υποστρώματος. Υψηλές τάσεις δημιουργούνται σε ένα λεπτό υμένιο, το οποίο εναποτίθεται με την τεχνική χημικής αποθέσεως ατμών, κατά την περίοδο, για παράδειγμα, της ψύξης του αντιδραστήρα [8]. Οι τάσεις αυτές (extrinsic stress) πολλές φορές οδηγούν σε ρωγμάτωση του αποτιθέμενου στρώματος. Έτσι, είναι εξαιρετικά δύσκολο να αποθεθεί μαγνησία σε υπόστρωμα πυριτίου [9]. Η λύση παρέχεται από την προ-απόθεση ενός στρώματος, ενδιάμεσου συντελεστή θερμικής διαστολής ή μεγάλης ολκιμότητας [7].

### 3.4.3 Πρόσφυση

Η απώλεια της πρόσφυσης προϋποθέτει τόσο υψηλά φορτία (ενδογενή και εξωγενή), όσο και ασθενή συγκράτηση (bonding) στη διεπιφάνεια με το γειτονικό στρώμα ή το υπόστρωμα. Καθώς επίσης η διατμητική τάση στη διεπιφάνεια είναι ανάλογη του πάχους του υμενίου, συνήθως τα λεπτά στρώματα στοχεύουν πιο δύσκολα. Η παραγωγή αερίου (π.χ. H<sub>2</sub>) είναι επίσης δυνατόν να συμβάλλει στην απώλεια πρόσφυσης, εάν αυτό παγιδευτεί στα όρια της διεπιφάνειας και αποτελέσει εστία ανάπτυξης υπερπίεσης [10].

Καθώς οι δυνάμεις χημικής δέσμευσης εκτείνονται σε βάθος μερικών μόνο δεκάδων nm, ένα μονοεπίπεδο ασθενώς δεσμευμένης πρόσμιξης είναι ικανό να αποτρέψει ισχυρή συγκράτηση του υμενίου με το υπόστρωμα, ακόμα και αν η επιφάνεια του τελευταίου έχει καθαριστεί επαρκώς, π.χ. μέσω υπερήχων (ultrasonic cleaning), ή μέσω διάβρωσης σε κάποιο οξύ (etching). Ο λόγος είναι ότι ακόμα και με την ελάχιστη έκθεση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες οι περισσότερες επιφάνειες απορροφούν οργανικά μόρια, μόρια CO<sub>2</sub> ή μόρια ύδατος. Η επαρκής συγκράτηση του υμενίου με το υπόστρωμα οφείλεται πολλές φορές σε χημική δέσμευση των προσροφηθέντων μορίων όχι μόνο από το

υπόστρωμα, αλλά και από το αναπτυχθέν στρώμα. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση απόθεσης διαδοχικών στρωμάτων μετάλλων, λόγω γεφύρωσής τους μέσω ενδιάμεσων στρωμάτων οξειδίων [11]. Ιδιαίτερη σημασία τέλος, έχει ο χαρακτήρας της δέσμευσης του υμενίου και του υποστρώματος με τη διεπιφάνεια (ιοντικός, ομοιοπολικός ή μεταλλικός).

Καλύτερες συνθήκες πρόσφυσης εξασφαλίζονται καταρχήν με χημική ή μηχανική διάβρωση, ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή τραχύτητα του υποστρώματος. Σε ένα δεύτερο επίπεδο, το υπόστρωμα θερμαίνεται, εφ' όσον αυτό είναι τοποθετημένο στο θάλαμο εναπόθεσης, υπό κενό, ώστε να μην υφίσταται κίνδυνος μόλυνσης, με σκοπό την εκρόφιση των φυσικά ροφημένων προσμίξεων [12].

### 3.5 Μελέτη – Χαρακτηρισμός της πλαστικότητας

Οι Milman et al. πρότειναν ως μέγεθος χαρακτηρισμού της πλαστικότητας με βάση τις δοκιμές σκληρομέτρησης την αδιάστατη παράμετρο που ορίζεται ως [32]:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon}$$

Εξίσωση 21.

όπου  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_e$ ,  $\varepsilon$  : η μέση πλαστική, ελαστική και ολική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής κατά τη διεύθυνση φόρτισης.

Η ελαστική παραμόρφωση στην περιοχή επαφής ακίδας-δείγματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_e = -\frac{H}{E}(1-\nu_s - 2\nu_s^2)$$

Εξίσωση 22.

ενώ η ολική παραμόρφωση για ακίδα πυραμιδικής γεωμετρίας με γωνία κεντρικού άξονα  $\gamma$ :

$$\varepsilon_t = -\ln \sin \gamma$$

Εξίσωση 23.

Από τις Εξισώσεις 16 και 18 προκύπτει ότι:

$$\delta_H = 1 - \frac{H}{E_s \cdot \varepsilon_t}(1-\nu_s - 2\nu_s^2)$$

Εξίσωση 24.

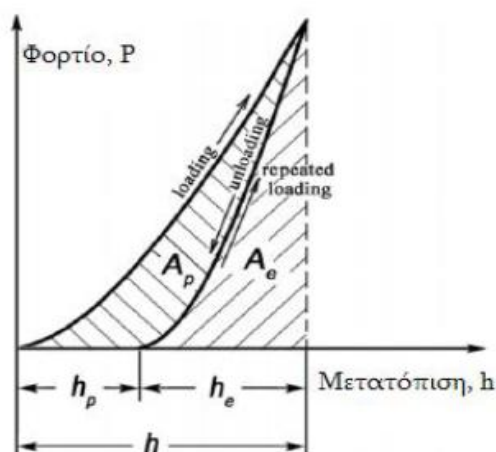
Για ακίδα Berkovich από την Εξίσωση 19 προκύπτει:

$$\delta_H = 1 - 10.2(1 - \nu_s - 2\nu_s^2) \frac{H}{E_s} \quad \text{Εξίσωση 25.}$$

Ένα άλλο χαρακτηριστικό πλαστικότητας σχετίζεται με το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το συνολικό έργο που δαπανάται σε έναν κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης (βλ. Σχήμα 3.9):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad \text{Εξίσωση 26.}$$

Η Εξίσωση 21. υποθέτει ότι η ενέργεια καταναλώνεται μόνο για την παραμόρφωση του δείγματος, ενώ στην πραγματικότητα παραμορφώνεται και η ακίδα.



Σχήμα 8. Υπολογισμός του Έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης [33].

Αντίστοιχα ορίζεται:

$$\delta_h = \frac{h_p}{h_{\max}} = 1 - \frac{h_{\max,e}}{h_{\max}} \quad \text{Εξίσωση 27.}$$

Προκειμένου να συγκριθούν τα  $\delta_A$  και  $\delta_h$ , θεωρείται η περιγραφή των καμπύλων φόρτισης και αποφόρτισης αντίστοιχα:

$$P = K_1 h^n \quad \text{Εξίσωση 28.}$$

$$P = K_2 (h - h_p)^m \quad \text{Εξίσωση 29.}$$

Το συνολικό έργο παραμόρφωσης κατά τη διεύθυνση της ακίδας στο υλικό είναι:

$$At = \int_0^{h_{max}} K_1 h^n dh = \frac{K_1 h_{max}^{n+1}}{n+1} = \frac{P_{max} h_{max}}{n+1} \quad \text{Εξίσωση 30}$$

Ενώ το έργο ελαστικής παραμόρφωσης:

$$A_e = \int_0^{h_{max}-h_p} K_2 (h - h_p)^m d(h - h_p) = \frac{K_2 (h_{max} - h_p)^{m+1}}{m+1} = \frac{P_{max} h_{max,e}}{m+1}$$

Εξίσωση 31.

Επομένως προκύπτει σύμφωνα με τα παραπάνω:

$$\delta_A = 1 - \frac{1+n}{1+m} \frac{h_{max,e}}{h_{max}} \quad \text{Εξίσωση 32.}$$

Οπότε, αν  $n \rightarrow m$ , τότε  $\delta_A \rightarrow \delta_h$ . Ο Milman έδειξε, επίσης, ότι  $\delta_A \rightarrow \delta_h$  όταν  $\delta_h \geq 0.5$ .

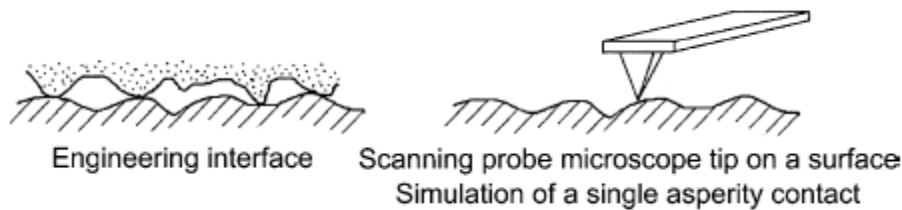


## Κεφάλαιο 4. Νανοτριβολογία – Μελετη Πρόσφυσης

### 4.1 Νανοτριβολογία

Η πρόσφατη εμφάνιση και άμεση διάδοση, διαφόρων ακίδων για μικροσκοπία σάρωσης (STM, AFM), οργάνων για μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων και υπολογιστικών τεχνικών για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων ακίδας – επιφάνειας και των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, επέτρεψε τη συστηματική έρευνα των διεπιφανειών. Επιπλέον, παρέχονται οι τρόποι και τα μέσα να επέμβει κανείς στις δομές της νανοκλίμακας ώστε είτε να τις τροποποιήσει, είτε εξ αρχής να χειριστεί τον τρόπο με τον οποίο θα δομηθούν. Μέσω αυτής της ανάπτυξης εμφανίστηκε το πεδίο της νανοτριβολογίας [33].

Η νανοτριβολογία αναφέρεται σε πειραματικές και θεωρητικές έρευνες διεπιφανειακών διεργασιών, που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της πρόσφυσης, της τριβής, της φθοράς, της εγχάραξης, της διείδυσης και της εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε ολισθαίνουσες επιφάνειες - σε κλίμακα ατομική, μοριακή έως και μικροκλίμακα [34].



Εικόνα 21. Απεικόνιση της μηχανικής σύνδεσης στη διεπιφάνεια – τραχύτητα διεπιφάνειας – και μικροσκοπία σάρωσης για μελέτη νανοτριβολογίας.

Πειράματα όπως αυτό της εικόνας 11, έχουν αποδείξει ότι η σχέση μεταξύ της τριβής και της επιφανειακής τραχύτητας δεν είναι πάντα τόσο απλή και προφανής. Μελέτες με AFM (atomic force microscopy) έχουν επίσης αποκαλύψει πολλά για τη φθορά και τη διείδυση στη νανο-κλίμακα [35].

Μέσω της νανοτριβολογίας επιτυγχάνεται η μελέτη των διεπιφανειακών φαινομένων σε μικρο-νανοδομές (MEMS/NEMS) και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Συνεπώς προσδιορίζονται οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις των υλικών και των συστημάτων. Εκτός από τη μελέτη μικρο-συστημάτων και νανο-διατάξεων, μπορούν να μελετηθούν και μακροδομές, λαμβάνοντας σημαντικές πληροφορίες για τα διεπιφανειακά φαινόμενα ώστε να εξηγηθούν “επιστημονικά” όσα κατασκευάστηκαν “μηχανικά”.

Τα πλεονεκτήματα της νανοτριβολογίας σχετίζονται με τον ορισμό της τριβής σε ατομική κλίμακα.

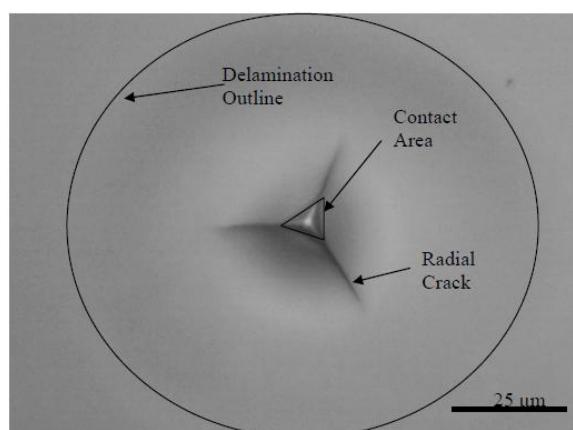
- Η μικρή επιφάνεια επαφής της ακίδας και του δείγματος, ορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από ότι στα συμβατικά πειράματα τριβολογίας.
- Πραγματοποιείται ευκολότερα η σύγκριση με τα αποτελέσματα των ατομικών προσομοιώσεων, που στηρίζονται στη γεωμετρία των ατόμων.

Ωστόσο, κατά τα πειράματα της νανοτριβολογίας συμβαίνει ατομική φθορά η οποία αναφέρεται στην αποκόλληση των ατόμων από τις αρχικές τους θέσεις και κατηγοριοποιείται ως εξής:

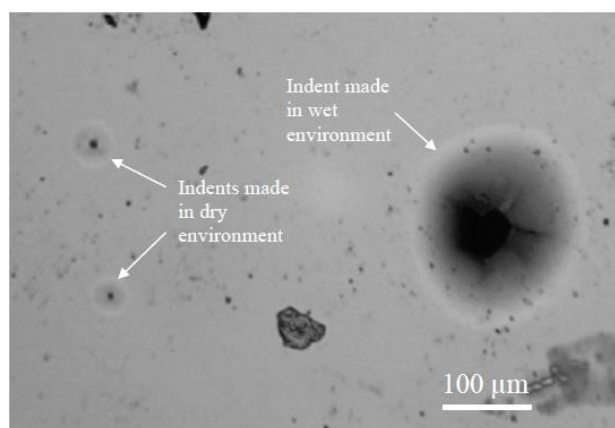
1. *Φθορά Συνάφειας (adhesive wear)*, κατά την οποία οι κάθετες δυνάμεις (van der Waals) είναι κυρίαρχες και τα άτομα μεταφέρονται από τη μία επιφάνεια στην άλλη.
2. *Φθορά τριβής (abrasive wear)*, όπου οι διατμητικές δυνάμεις κυριαρχούν, μετακινώντας άτομα σε διπλανές θέσεις.

Η νανοτριβολογία δίνει τη δυνατότητα μελέτης συστημάτων (λεπτών υμενίων, επικαλύψεων, λιπαντικών πάνω σε υποστρώματα), των οποίων οι δυνάμεις τριβής και συνάφειας είναι μειωμένες. Ωστόσο, η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας και η σχετική υγρασία επηρεάζουν τη συνάφεια, τις ελκτικές δυνάμεις και την τριβή για ξηρές επιφάνειες ή επιφάνειες που έχουν λιπανθεί. Επομένως η επίδραση αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε κάθε πείραμα. Οι ελκτικές δυνάμεις αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας για κάθε καμπυλότητα ακίδα. Για μηδενική σχετική υγρασία παρατηρείται πως ο μετρούμενος συντελεστής τριβής είναι σχεδόν ίδιος για όλες τις καμπυλότητες –εκτός από τις μεγάλες καμπυλότητες για τις οποίες είναι μεγαλύτερος σε τιμή. Για τις διάφορες σχετικές υγρασίες ο συντελεστής τριβής αυξάνεται με την αύξηση της καμπυλότητας της ακίδας [36].

Στις Εικόνες 12. και 13. δίνονται δύο παραδείγματα για την επίδραση της ακίδας και της υγρασίας αντίστοιχα [37,38]



Εικόνα 22. Αποκόλληση της επιφάνειας την οποία συνεπάγεται η χρήση της ακίδας Bergovich.



Εικόνα 23. Διεσδώσεις σε λεπτό υμένιο χαλκού (67nm) σε ξηρό και υγρό περιβάλλον.

## 4.2 Πρόσφυση

Η πρόσφυση αναφέρεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων ή των μορίων, στη διεπιφάνεια των δύο επιμέρους επιφανειών. Είναι ένα θέμα διεπιστημονικό με το οποίο σχετίζονται η χημεία των επιφανειών, η φυσική, η ρεολογία, η χημεία και η φυσική των πολυμερών, η ανάλυση τάσεων και η ανάλυση θραύσης [39]. Με την έννοια της πρόσφυσης εξετάζεται η προσκόλληση και συγκράτηση των διεπιφανειών. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον του τομέα της πρόσφυσης είναι προσανατολισμένο στα πολυμερή και τις εποξειδικές ρητίνες εξαιτίας των πλεονεκτικών ιδιοτήτων τους τόσο στο bulk υλικό όσο και στην επιφάνεια. Επιπλέον έχουν χαμηλό κόστος και επιδεικνύουν καλές μηχανικές ιδιότητες [40].

Οι βιομηχανίες των αυτοκινήτων, της αεροδιαστημικής, της βιο-ιατρικής, η βιομηχανία της δόμησης και της μηχανικής χρηματοδοτούν ολοένα και περισσότερο την εν λόγω έρευνα. Η μελέτη της πρόσφυσης είναι σημαντική για την αναβάθμιση των υλικών που χρησιμοποιούν αλλά και τη δημιουργία νέων.

Η πρόσφυση πλέον, είναι μια παράμετρος που μπορεί να βελτιωθεί με διάφορους τρόπους και τεχνικές. Κάποιες από αυτές είναι να προστεθεί, ως ενισχυτικό πρόσφυσης, χλωριωμένη πολυολεφίνη (CPO) [42], κατεργασία με φλόγα σε ενώσεις πολυπροπυλενίου [41], κατεργασία με πλάσμα στο πολυπροπυλένιο προκειμένου να προωθηθεί η δημιουργία πολικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια [43,44] ή αναμειγνύοντας καουτσούκ σε αιθυλένιο – προπυλένιο (EPR) το οποίο ακολούθως σχηματίζει μία θερμοπλαστική πολυολεφινική ένωση (TPO).

### 4.2.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού

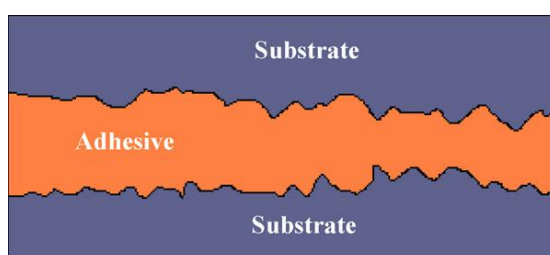
Κάθε εξέταση των μηχανισμών πρόσφυσης απαιτεί πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των προσκολλημένων επιφανειών και των επιφανειών που αποκολλώνται, στις περιπτώσεις όπου η πρόσφυση απέτυχε, κατά τη χρήση τους ή ως αποτέλεσμα μηχανικών δοκιμών. Για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων που σχετίζονται με τους μηχανισμούς πρόσφυσης και τις δυνάμεις πρόσφυσης, υπάρχουν πολυάριθμες τεχνικές χαρακτηρισμού. Αυτές περιλαμβάνουν τις time-of-flight φασματομετρία μάζας δευτερευόντων ιόντων (TOF-SIMS), X-ray φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (XPS), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία ολικής ανάκλασης υπερύθρου (ATR-IR) και άλλες τεχνικές μικροσκοπίας καθώς επίσης και μέθοδοι ευαίσθητοι στην ενέργεια επιφανείας όπως οπτική ανάλυση

γωνίας επαφής. Υπήρξαν πολλές μελέτες που εξέτασαν τις επιφανειακές ιδιότητες, όπως η τραχύτητα, η πολικότητα, η χημική σύνθεση και η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, για να περιγράψουν και να εξηγήσουν τα φαινόμενα προσκόλλησης σε μία επιφάνεια ή μια διεπιφάνεια χρησιμοποιώντας τις προαναφερθείσες τεχνικές.

#### 4.2.2 Μηχανισμοί

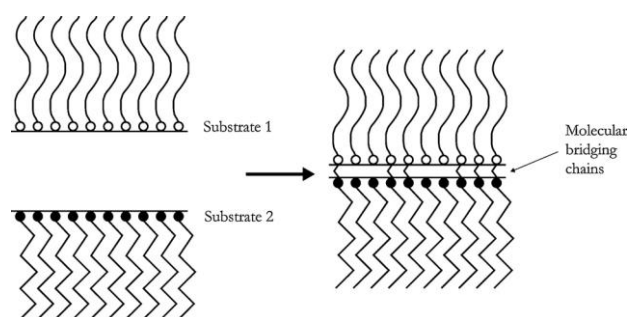
Στην πρόσφατη βιβλιογραφία σχετικά με την πρόσφυση, περιέχονται μελέτες των τριών βασικών μηχανισμών πρόσφυσης: Μηχανική Σύζευξη, Μοριακή συγκόλληση και Θερμοδυναμική Πρόσφυση.

1. Μηχανική Σύζευξη: παρουσιάζεται στην εικόνα 14.



Εικόνα 24. Απεικόνιση του μηχανισμού σύζευξης μεταξύ δύο υποστρωμάτων.

2. Μοριακή συγκόλληση: είναι ευρέως ο πιο αποδεκτός μηχανισμός για την εξήγηση της πρόσφυσης μεταξύ δύο επιφανειών σε στενή επαφή. Προϋποθέτει την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ της επιφάνειας του υποστρώματος και του υλικού του οποίου μελετάται η πρόσφυση. Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορεί να είναι αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου, δυνάμεις van der Waals και χημικές αλληλεπιδράσεις (ιοντικές, ομοιοπολικές και μεταλλικές ενώσεις). Αυτός ο μηχανισμός περιγράφει την ισχύ της πρόσφυσης με την ανάπτυξη διεπιφανειακών δυνάμεων και επίσης από την παρουσία πολικών ομάδων [45].



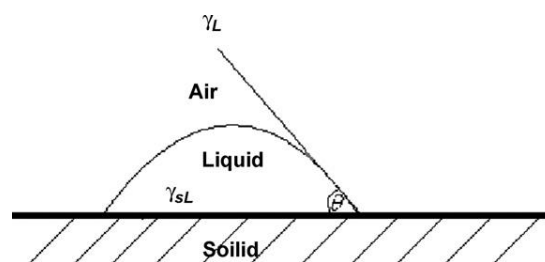
Εικόνα 25. Σχηματική απεικόνιση της μοριακής συγκόλλησης μεταξύ των υποστρωμάτων.

3. Θερμοδυναμικός μηχανισμός Πρόσφυσης: ένα σημαντικό κομμάτι της έρευνας σχετικά με την πρόσφυση αναφέρεται στο μοντέλο θερμοδυναμικής προσρόφησης. Όσοι υποστηρίζουν αυτό το μοντέλο ισχυρίζονται πως οι άλλοι μηχανισμοί (1 & 2) δεν έχουν παρά οριακή έως ασήμαντη επίδραση [46,47]. Ο μηχανισμός αυτός πλεονεκτεί σε σχέση με τους άλλους δύο καθώς δεν απαιτεί μοριακή αλληλεπίδραση για καλή πρόσφυση, παρά μόνο μια διαδικασία ισορροπίας στη διεπιφάνεια. Όταν η πολυμερική επιφάνεια έρθει σε επαφή με μία πολική ουσία όπως το νερό, η καλή πρόσφυση απαιτεί την ελαχιστοποίηση της διεπιφανειακής τάσης. Το μοντέλο των εξισώσεων φαίνεται παρακάτω όπως το όρισε ο Young και το ολοκλήρωσε ο Dupre' και παρουσιάζεται σχηματικά με την εικόνα

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Εξίσωση 33.}$$

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Εξίσωση 34.}$$

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \text{Εξίσωση 35.}$$



Εικόνα 26. Young-Dupré: Σταγόνα πάνω σε επιφάνεια. Σημειώνονται οι επιφανειακές τάσεις μεταξύ των τριών φάσεων και η γωνία επαφής.

Άλλος τρόπος που προτείνεται για τον υπολογισμό του έργου πρόσφυσης είναι ο ακόλουθος και χαρακτηρίζεται ως ένας πιο λογικό τρόπος υπολογισμού του πρακτικού έργου της πρόσφυσης [37,38].

$$W_{A,p}(W_A) = W_A + U_f + U_s \quad \text{Εξίσωση 36.}$$

όπου  $W_{A,p}$  είναι το πραγματικό έργο πρόσφυσης,  $U_f$  είναι η ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας που δαπανάται λόγω πλαστικής παραμόρφωσης στο υμένιο και  $U_s$  είναι η ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας που δαπανάται εξαιτίας των πλαστικών παραμορφώσεων στο υπόστρωμα. Το πρακτικό έργο πρόσφυσης καλείται επίσης και διεπιφανειακή σκληρότητα ή αντίσταση στη διάδοση των ρωγμών στο σύστημα υμένιο – υπόστρωμα.

Το πρακτικό έργο της πρόσφυσης είναι πιο χρήσιμο για την ανάλυση των ρωγμών σε υμένια από μέταλλο [37,38].

#### 4.2.3 Adhesion promoters

Οι “Προαγωγείς” της πρόσφυσης, οι οποίοι αναφέρθηκαν και στην εισαγωγή, με μια ποικιλία λειτουργικών μηχανισμών, έχουν εισαχθεί στη βιομηχανία και την ακαδημαϊκή κοινότητα ώστε να παρέχουν λύσεις για την βελτίωση της πρόσφυσης των πολυμερών.

Η προώθηση της πρόσφυσης στις επιφάνειες των πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί με χημικές επεξεργασίες ή κατεργασία με πλάσμα.

**Οι Χημικές επεξεργασίες** των επιφανειών έχουν ως στόχο τη δημιουργία νέων χημικών / λειτουργικών ομάδων στην διεπιφάνεια των δύο υλικών που υποβάλλονται σε πρόσφυση.

**Οι κατεργασίες με πλάσμα** είναι ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος για την αύξηση των φτωχών εγγενών επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών. Για την αύξηση της αντοχής του δεσμού μεταξύ δύο υποστρωμάτων, χρειάζεται μόνο μία χρονικά σύντομη επεξεργασία με πλάσμα. Αυτού του τύπου η επιφανειακή επεξεργασία επιτρέπει την τροποποίηση ή την προσαρμογή των επιφανειακών ιδιοτήτων χωρίς να μεταβάλλονται οι ιδιότητες του συνολικού bulk πολυμερικού υλικού και είναι σε γενικές γραμμές φιλική προς το περιβάλλον.

Η επεξεργασία επιφανειών με πλάσμα συχνά προκαλεί τον σχηματισμό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως υδροξυλ-ομάδες, με αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής διαβροχής και τη βελτίωση της πρόσφυσης [48-50]. Λειτουργικές ομάδες που αναφέρονται στην ενίσχυση της πρόσφυσης στην επιφάνεια των πολυμερών όπως των PP, περιλαμβάνουν κυρίως άνθρακα και οξυγόνο αλλά και CO, COO, OH και OOH ομάδες [51].

Ωστόσο, η πρόσληψη περιβαλλοντικών ρύπων, ο επαναπροσανατολισμός των επιφανειακών ομάδων και οι περαιτέρω χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια με το χρόνο, σε πολλές περιπτώσεις, έχουν ως αποτέλεσμα το φαινόμενο της “Γήρανσης”. Η επιφανειακή υδροφοβικότητα ανακτάται με το χρόνο. Αυτό είναι ένα πολύ σοβαρό ζήτημα για τη βιομηχανία όπου επιφανειακώς κατεργασμένα υμένια μπορεί να αποθηκευτούν πριν από την περαιτέρω επικάλυψη. Το φαινόμενο της γήρανσης εισάγει ένα ποσοστό αβεβαιότητας όσον αφορά στην αποθήκευση για μεγάλο χρονικό διάστημα επιφανειακώς επεξεργασμένων υμενίων.

Ο τύπος του πλάσματος που χρησιμοποιείται στην επιφανειακή τροποποίηση των πολυμερών έχει σημαντική επίδραση στη διαβρεξιμότητα και στις συνολικές ιδιότητες πρόσφυσης του πολυμερούς. Σε μία έρευνα στα χαρακτηριστικά του τροποποιημένου πολυπροπυλενίου PP από πλάσμα Ar/ O<sub>2</sub> διαπιστώθηκε ότι παρόλο που και με τις δύο επεξεργασίες πλάσματος αυξήθηκε η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, το πλάσμα από Ar είχε καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας του υμενίου[52]. Οι επεξεργασίες με πλάσμα είναι επί μακρόν γνωστές για την αύξηση της διαβρεξιμότητας των πολυμερών μέσω της προσθήκης πολικών λειτουργικών ομάδων στην πολυμερική επιφάνεια [44], με τον βαθμό διασταύρωσης και τον πληθυσμό των πολικών ομάδων στην επιφάνεια, να ελέγχουν την επιφανειακή διαβρεξιμότητα.

#### 4.2.4 Άμεσες μετρήσεις Πρόσφυσης

Οι άμεσες μέθοδοι μέτρησης πρόσφυσης όπως οι δοκιμές pull off, οι δοκιμές peel, lap and shear και scratch είναι καταστροφικές μέθοδοι που μετρούν τη δύναμη που απαιτείται για τη θραύση, το σχίσσιμο και την αποκόλληση των επιφανειών στη διεπιφάνεια.

Ενώ πολλές άμεσες τεχνικές μέτρησης της δύναμης της πρόσφυσης παρέχουν ποιοτικά δεδομένα, δοκιμές όπως οι peel and pull up παρέχουν ποσοτική μέτρηση της πρόσφυσης. Ωστόσο, απαιτούνται πολλές δοκιμές προκειμένου το αποτέλεσμα να είναι σταθερό. Επιπλέον, οι άμεσες μέθοδοι αδυνατούν να παράσχουν τη φυσική ερμηνεία για τις διαφορετικές μετρήσεις της πρόσφυσης.

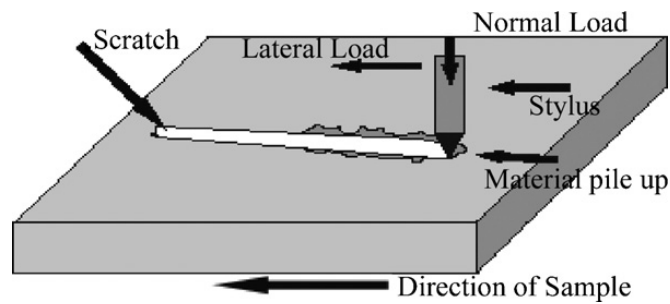
Ο βέλτιστος τρόπος να ερευνηθεί η πρόσφυση στα πολυμερή είναι ο συνδυασμός των άμεσων μεθόδων μέτρησης της πρόσφυσης και η χρήση τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών όπως οι XPS, ToF-SIMS και οι μετρήσεις γωνίας επαφής.

Η δοκιμή εγχάραξης είναι στενά συνδεδεμένη με τη νανοδιείσδυση και χάριν ευκολίας εξετάζονται μαζί. Και στις δύο περιπτώσεις η πρόσφυση εκτιμάται χρησιμοποιώντας μία λεπτή ακίδα η οποία σύρεται κατά μήκος της επιφάνειας των δειγμάτων υπό αυξανόμενο φορτίο, με αποτέλεσμα τη διείσδυση.

Οι δοκιμές Indentation και scratch είναι κατάλληλες για τη διερεύνηση των λεπτών υμενίων και των επικαλύψεων καθώς παράγουν εν γένει οριστικά αποτελέσματα[53]

Στην ακόλουθη εικόνα αναπαρίσταται μία δοκιμή εγχάραξης.





Εικόνα 27. Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής εγχάραξης – scratch [54]

#### 4.2.5 Συνοψίζοντας

Η Πρόσφυση επηρεάζεται από πολλά φαινόμενα. Η ποικιλομορφία και η διεπιστημονική φύση των φαινομένων αυτών κατέστησε δύσκολο να παραχθεί μια ενιαία θεωρία ή ένας μηχανισμός που να εξηγεί τις χημικές και φυσικές εκδηλώσεις της Πρόσφυσης. Υπάρχει μεγάλη συζήτηση στη βιβλιογραφία σχετικά με κάθε έναν από τους μηχανισμούς πρόσφυσης. Για παράδειγμα, στη θερμοδυναμική θεωρία της πρόσφυσης, δεν έχει διευθετηθεί ποιά θεωρία είναι καλύτερη για να περιγράψει την ελεύθερη ενέργεια της επιφανείας των στερεών. Είτε πρόκειται για μια εξίσωση της θεωρίας της θερμοδυναμικής κατάστασης ή για μία οξεοβασική προσέγγιση. Ωστόσο, οφείλει κανείς να κατανοήσει ότι η ποικιλία των πολυμερικών συστημάτων συνεπάγεται ότι όλοι οι μηχανισμοί και οι θεωρίες της πρόσφυσης πρέπει να συνδυαστούν συνολικά και συνεργιστικά στην έρευνα ώστε να εξηγηθεί η δύναμη πρόσφυσης ή η έλλειψη αυτής.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 & 4

- [1] B. Cappella, D. Silbernagl, Nanomechanical properties of polymer thin films - measured by force–distance curves, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1952–1960
- [2] Oyen, M. L.; Cook, R. F. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2009, 2, 396.
- [3] Zhao, M. et al. *J. Mater. Res.* 2006, 21, 1906.
- [4] Pethica, J. B.; Hutchings, R.; Oliver, W. C. *Phil. Mag. A* 1983, 48, 593.
- [5] Newey, D.; Wilkens, M. A.; Pollock, H. M. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1982, 15, 119.
- [6] S.A. Syed Asif, R.J. Colton, and K.J. Wahl, Nanoscale Surface Mechanical Property Measurements: Force Modulation Techniques Applied to Nanoindentation, “Interfacial Properties on the Submicron Scale,” J. Frommer and R. Overney, eds., ACS Books, 2000.
- [7] Sneddon, I.N. *Int.J.eng.Sci.* 1968, 3, 47.
- [8] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. *J. Mater. Res.* 1992, 7, 1564.
- [9] Pharr, G. M.; Oliver, W. C; Brontzen, F. R. *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 613.
- [10] Pharr, G. M.; Oliver, W. C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation *MRS Bull.* **1992**, 17, 28.
- [11] Tsui, T. Y.; Oliver, W. C.; Pharr G. M. *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 752.
- [12] T. Chudoba, Measurement of Hardness and Young’s Modulus by Nanoindentation, in Book *Nanostructured Coatings*, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, 2006, pp.216-260.
- [13] B. Bhushan (Ed.), *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*, Springer, Berlin, 2005.
- [14] J.L. Hay and G.M. Pharr, Instrumented Indentation Testing, in *Metals Handbook*, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation.
- [15] B. Poon, A Critical Appraisal of Nanoindentation with Application to Elastic-Plastic and Soft Materials, PhD Thesis, California Institute of Technology, California, 2009. G. G. Bilodeau, *Regular pyramid punch problem*, *Journal of Applied Mechanics*, Vol.59, 1992, pp. 519–523.
- [16] J.J. Vlassak and W.D. Nix, *Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.42, 1994, p. 1223.
- [17] A.E. Giannakopoulos, P.L. Larsson, E. Soderlund, et al., *Analysis of Berkovich Indentation*, *International Journal of Solids Structure*, Vol.33, 1996, pp.221-248.

- [18] H. Gao and T.W. Wu, *A note on the elastic contact stiffness of a layered medium*, Journal of Materials Research, Vol.8, 1993, pp. 3229–3233.
- [19] R. B. King, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solids Structure, Vol.23, No 12, 1987, pp.1657–1664.
- [20] J.H. Strader et al., An experimental evaluation of the constant relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation, Philosophical Magazine, Vol.86, No.33, pp.5285-5298.
- [21] M. T. Hendrix, The use of shape correction factors for elastic indentation measurements, Journal of Materials Research, Vol.10, 1995, pp. 255–258.
- [22] Menic, J.; Swain, M. V. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1491.
- [23] Thurn, J; Cook, R. F. *J. Mater. Res.* 2002, *17*, 5.
- [24] Lepienski, C. M.; Foerster, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Edited by H.S. Nalwa, Vol. 7
- [25] Qu, S.; Huang, Y.; Nix, W. D.; Jiang, H.; Zhang, F.; Wang, K. C. Indenter Tip Radius Effect on the Nix-Gao Relation in Micro- and Nanoindentation Hardness Experiments. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3423.
- [26] McElhaney, K. W.; Vlassak, J. J.; Nix, W. D. Determination of Indenter Tip Geometry and Indentation Contact Area for Depth-Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.* 1998, *10*, 1300.
- [27] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, Inaccuracies in Sneddon's solution for elastic indentation by a rigid cone and their implications for nanoindentation data analysis, Spring meeting of the Materials Research Society (MRS), San Francisco, CA (United States), 8-12 Apr 1996.
- [28] Hay and G.M. Pharr, Critical issues in measuring the mechanical properties of hard films on soft substrates by nanoindentation techniques, Fall meeting of the Materials Research Society, Boston, MA (United States), 1-5 Dec 1997.
- [29] V. Marx and H. Balke, A Critical Investigation of the Unloading Behavior of Sharp Indentation, *Acta Metallurgica*, Vol.45, No.9, 1997, pp.3791-3800.
- [30] A. Bolshakov, W.C. Oliver and G.M. Pharr, Finite element studies of the influence of pile-up on the analysis of nanoindentation data, Spring meeting of the Materials Research Society (MRS), San Francisco, CA (United States), 8-12 Apr 1996.
- [31] Y.V. Milman, B.A. Galanov and S.I. Chugunova, Plasticity Characteristic Obtained Through Hardness Measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.41, No.9, 1993, pp. 2523-2532.
- [32] Y.V. Milman, Plasticity Characteristic Obtained by Indentation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.41, 2008, p.074013.

- [33] B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, Wiley, New York, 2002.
- [34] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2001.
- [35] B. Bhushan, Nanotribology and nanomechanics, *Wear* 259 (2005) 1507–1531, May 2005.
- [36] B. Bhushan, C. Dandavate, Thin film friction and adhesion studies using atomic force microscopy, *J.Appl.Phys.* 87 (2000) 1201-1210.
- [37] G. Irwin, *Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate*, *J. Appl. Mech.* 79, pp. 361-366 (1957)
- [38] B.R. Lawn, *An Atomistic Model of Kinetic Crack Growth in Brittle Solids*, *J. Mat. Sci.* 10, pp. 469-480
- [39] Firas Awajaa, Michael Gilbert, Georgina Kelly, Bronwyn Fox, Paul J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 948–968.
- [40] Sargent JP. *International Journal of Adhesion and Adhesives*
- [41] Hutchinson AR, Iglauer S. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2006;26(7):555
- [42] Tomasetti E, Daoust D, Legras R, Bertrand P, Rouxhet PG. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2001;V15(13):1589.
- [43] Nihlstrand A. *International Congress on Adhesion Science and Technology*. 1995. p. 285–305.
- [44] Occhiello E, Morra M, Morini G, Garbassi F, Humphrey P. *Journal of Applied Polymer Science* 1991;42(2):551–9.
- [45] Sharpe LH. *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites* 1993;230:1–20.
- [46] Burnett D, Thielmann F, Ryntz R. *Journal of Coatings Technology and Research* 2007;4(2):211.
- [47] Okamatsu Takahiro, Yasuda Yushiro, Ochi Mitsukazu. *Journal of Applied Polymer Science* 2001;80(11):1920–30.
- [48] Ooij WJv, Surman D, Yasuda HK. *Progress in Organic Coatings* 1995;25:319–37.
- [49] Sózer S, Argun A, Vatansever O, Aral O. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;74(7):1846–50.
- [50] Mutel B, Grimblot J, Dessaux O, Goudmand P. *Surface and Interface Analysis* 2000;30(1):401–6.

[51] Lai J, Sunderland B, Xue J, Yan S, Zhao W, Folkard M, et al. *Applied Surface Science* 2006;252(10):3375–9.

[52] Kwon O-J, Myung S-W, Lee C-S, Choi H-S. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006;295:409–16.

[53] Mittal KL. *Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings*. American Society for Testing and Materials; 1976.

[54] (National Physical Laboratory, 2004). Ge J, Turunen MPK, Kivilahti JK. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2003;41(6):623–36.

## Κεφάλαιο 5. Πειραματικό Μέρος

### 5.1 Εισαγωγή

Η μελέτη και κατασκευή υπερυδροφобων επιφανειών είναι ένα πεδίο έντονης έρευνας την τελευταία δεκαετία, λόγω της χρησιμότητας τέτοιων επιφανειών σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από τις αυτοκαθαριζόμενες μέχρι τις βιοσυμβατές επιφάνειες και τις μικρορευστομηχανικές διατάξεις. Για την κατασκευή τέτοιων επιφανειών καταβάλλεται διεθνώς μεγάλη ερευνητική προσπάθεια, σε πολλές περιπτώσεις εμπνεόμενη από τον φυσικό κόσμο, που έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφορετικών μεθοδολογιών για την δημιουργία κατάλληλης γεωμετρικής δομής σε συνδυασμό με κατάλληλη χημική σύσταση της επιφάνειας.

Ο τελικός στόχος είναι η χρήση υπερυδρόφιλων και υπερυδρόφобων περιοχών στο εσωτερικό καναλιών μικρορευστομηχανικών διατάξεων ώστε να διευκολύνονται «έξυπνα» βασικές λειτουργίες τους, όπως η πλήρωση καναλιών με υγρά ή η διακοπή ροής. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, απαιτείται η κατασκευή επιφανειών με κατάλληλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ώστε να πληρούνται τα ακόλουθα κριτήρια: θερμοδυναμικά ευσταθής και μηχανικά σταθερή υπερυδροφοβικότητα. Το πρώτο από τα κριτήρια αυτά θα εξασφαλίσει υπερυδρόφобες επιφάνειες με υψηλό ενεργειακό φράγμα για τη μετάβαση από την κατάσταση Cassie ανομοιογενούς διαβροχής στην κατάσταση Wenzel ομοιογενούς διαβροχής, ώστε να δυσχεραίνεται η μετάβαση στην τελευταία, η οποία είναι δύσκολα αντιστρεπτή. Αυτό, σε επίπεδο μικρο-ρευστομηχανικών διατάξεων όπου τέτοιες επιφάνειες ενσωματώνονται και χρησιμοποιούνται π.χ. σαν παθητικές μικροβαλβίδες, εξασφαλίζει την αξιόπιστη λειτουργία τους. Εξίσου σημαντικό είναι και το δεύτερο κριτήριο, αυτό της μηχανικά σταθερής υπερυδροφοβικότητας, η οποία συνεισφέρει επίσης στην αξιόπιστη λειτουργία διατάξεων που θα ενσωματώνουν λειτουργικά τέτοιες επιφάνειες. Επιπρόσθετο στόχο αποτελεί η συμβατότητα της προτεινόμενης μεθοδολογίας κατασκευής υπερυδρόφобων και υπερυδρόφιλων επιφανειών με την μικρορευστομηχανική τεχνολογία και μάλιστα για μαζική παραγωγή διατάξεων μικρορευστομηχανικής.

Ο σχεδιασμός θερμοδυναμικά ευσταθών υπερυδρόφобων επιφανειών μέσω υπολογιστικής μελέτης είναι κεντρικής σημασίας και απαραίτητος, ώστε να υποδείξει τα βέλτιστα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των επιφανειών (π.χ. ύψος και πάχος κολώνων). Η κατασκευή υπερυδρόφобων επιφανειών, που αποτελεί άμεσο στόχο του προτεινόμενου έργου, και η υπολογιστική μελέτη αλληλοκαθοδηγούνται και κατασκευάζονται με κλασικές ή νέες

γενιάς τεχνικές μορφοποίησης επιφανειών (οπτική λιθογραφία και λιθογραφία κολλοειδών σωματιδίων, σε συνδυασμό με εγχάραξη σε πλάσμα), μικροδομές διαφόρων γεωμετρικών χαρακτηριστικών που θα φέρουν τραχύτητα σε μία δεύτερη κλίμακα κυρίως λόγω του βήματος της εγχάραξης με πλάσμα. Αυτές οι ιεραρχικής μορφολογίας επιφάνειες με βελτιστοποιημένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, μετά από κατάλληλη χημική τροποποίηση, δίνουν μηχανικά σταθερές και θερμοδυναμικά ευσταθείς υπερυδρόφοβες επιφάνειες.

Όσον αφορά τις υπερυδρόφιλες επιφάνειες, η σημασία τους έγκειται στο ότι η κατασκευή και ενσωμάτωση τους σε μικρορευστομηχανικές διατάξεις μπορεί να εξασφαλίσει, σε συνδυασμό με υπερυδρόφοβες περιοχές, ελεγχόμενη ροή και τη διακοπή της, χωρίς την χρήση κινούμενων μερών. Η σημαντικότερη πρόκληση σήμερα στην τεχνολογία των υπερυδρόφιλων επιφανειών έγκειται στην δυνατότητα δημιουργίας ενός χρονικά αναλλοίωτου υδρόφιλου υμενίου. Η μελέτη εναπόθεσης σταθερών υδρόφιλων υμενίων αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους του προτεινόμενου έργου και γι' αυτό το λόγο αποφασίστηκε να δοκιμαστεί η χρήση δύο διαφορετικών υλικών, ενός με οργανικό χαρακτήρα (PEO-like) και ενός με ανόργανο (TiO<sub>2</sub>). Στο κάθε ένα από τα δύο, η υπερυδροφιλικότητα επιτυγχάνεται με διαφορετικό τρόπο, ενώ και τα δύο δίνουν τη δυνατότητα μελλοντικής εξέλιξης προς συνθετότερες μικρορευστομηχανικές διατάξεις αλλά και την προοπτική ανάπτυξης πολλών άλλων εφαρμογών.

## 5.2 Μελέτη νανομηχανικών ιδιοτήτων & νανοτοπογραφίας

Η νανοσκληρομέτρηση αποτελεί μια εξελιγμένη τεχνική μελέτης των νανο-μηχανικών ιδιοτήτων επιφανειών των υλικών, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων [1,2]. Βασίζεται στην παραμόρφωση (στη νανοκλίμακα) που προκαλείται στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού μέσω της επαφής του με μια ακίδα (τύπου Berkovich - διαμάντι) στην οποία ασκείται κάποιο φορτίο της τάξης των μN. Η διάταξη νανοσκληρομέτρησης του ΕΜΠ (Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ) παρέχει τη δυνατότητα μελέτης σε διάφορα σημεία της επιφάνειας παρέχοντας έτσι την τοπολογία (imaging) των μηχανικών ιδιοτήτων σκληρότητα, μέτρο ελαστικότητας, στιβαρότητα, αντοχή, τριβή-φθορά, πρόσφυση, κ.α. Η διάταξη επιτρέπει τον σαφή διαχωρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων της αναπτυσσόμενης νανοδομικής επικάλυψης ή της τροποποιημένης επιφάνειας από τις μηχανικές ιδιότητες του υποστρώματος. Επίσης, οι τριβολογικές ιδιότητες των νανοδομικών επικαλύψεων (συντελεστής τριβής, πρόσφυση κλπ) και ο τρόπος παραμόρφωσης τους (ελαστική ή/και

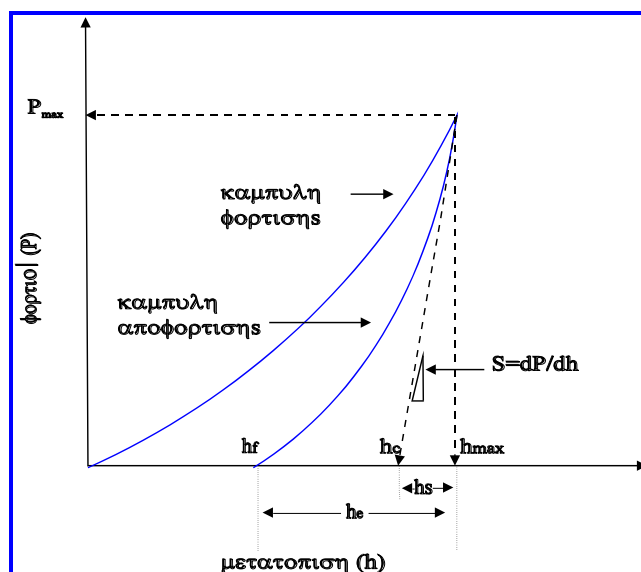
πλαστική παραμόρφωση) τα οποία είναι χαρακτηριστικά της επιφάνειας και όχι του bulk, θα διερευνηθούν και θα μελετηθούν με την τεχνική Lateral Force Measurement (LFM). Με την Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας (Scanning Probe Microscopy - SPM) θα μελετηθεί η επιφανειακή μορφολογία υλικού ή διατάξεων σε μακροσκοπική, μικροσκοπική ή ατομική κλίμακα. Η ακίδα είναι εξαιρετικά αιχμηρή (ακτίνα αιχμής της ακίδας  $\sim 100\text{nm}$  ή  $\sim 40\text{nm}$ ) και της επιτρέπει να ακολουθεί ακόμη και τις μικρότερες λεπτομέρειες της επιφάνειας που ανιχνεύει. Για τον έλεγχο της οριζόντιας μετακίνησης της ακίδας, σε δύο ξεχωριστές κάθετες κατευθύνσεις, χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Στην εικόνα 11, παρουσιάζεται η διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί στην πρόταση.



**Εικόνα 28. Διάταξη νανοεγχάραξης Hysitron (Τομέας III, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ). Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική του ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας του εγχαράκτη ( $<0.5\text{nm}$ ), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι  $5\mu\text{m}$ , και στο εφαρμοζόμενο φορτίο ( $1\text{nN}$ ) με μέγιστη τιμή φορτίου  $10\text{mN}$ .**

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοσκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες (σχήμα 2) φόρτισης – αποφόρτισης P συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης  $h$  της ακίδας του εγχαράκτη στο δείγμα. Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζουμε την ακαμψία  $S$  (Stiffness) των δειγμάτων και στην συνέχεια τις μηχανικές ιδιότητες τους.





Σχήμα 2. Καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα ναοσκληρομέτρησης.

Στις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

$h_{max}$ : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας του εγχαράκτη,

$P_{max}$ : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο,

$h_f$ : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση,

$h_c$ : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας εγχαράξης μετά την αποφόρτιση,

$h_e$ : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση,

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

Αρχικά υπολογίζεται η ακαμψία ( $S$ ) από την γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2, σύμφωνα με την σχέση (1) [1-2].

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο της ελαστικότητας  $E$  όσο και την σκληρότητα  $H$  των υλικών.

Ακολουθεί ανάλυση πώς από την ακαμψία  $S$  των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας  $E$  και η σκληρότητά τους  $H$ .

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο της ελαστικότητας  $E$  του δείγματος δίνεται από τη σχέση [3-4]:

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

όπου  $S$  είναι η ακαμψία (Stiffness),  $A$  είναι η επιφάνεια επαφής [5].

Η τιμή της ελαστικότητας ενός δείγματος  $E$ , λαμβάνοντας υπόψη και τις ελαστικές ιδιότητες τη ακίδα,  $E_i$  και  $\nu_i$ , δίνεται από τη σχέση (3):

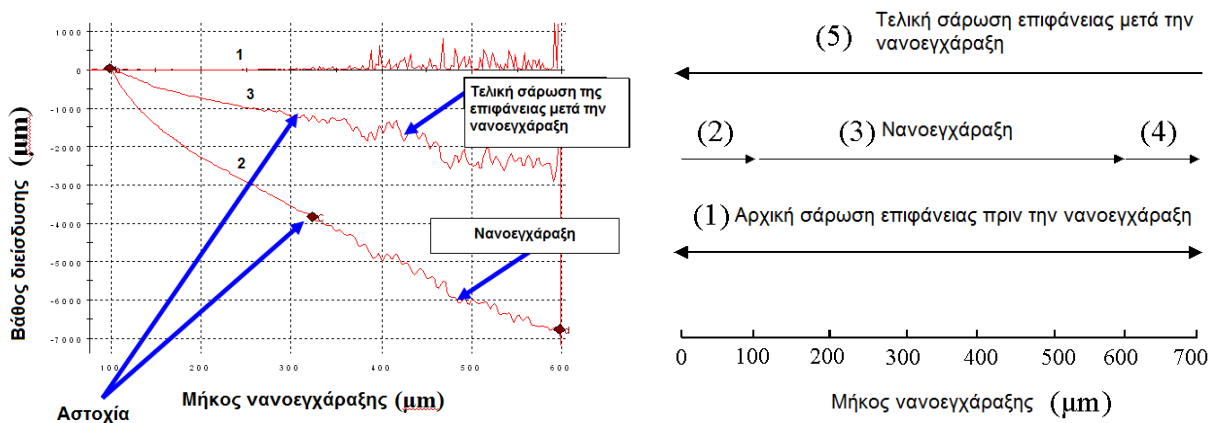
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

όπου  $\nu$  και  $\nu_i$  είναι ο λόγος του Poisson για το δείγμα και την ακίδα, αντίστοιχα. Η σκληρότητα  $H$  ενός λεπτού υμενίου υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4)$$

όπου  $P_{max}$  είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης και  $A$  είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής.

Ένα τυπικό **πείραμα νανοεγχάραξης** πραγματοποιείται σε τρία κύρια στάδια (Σχήμα 3).

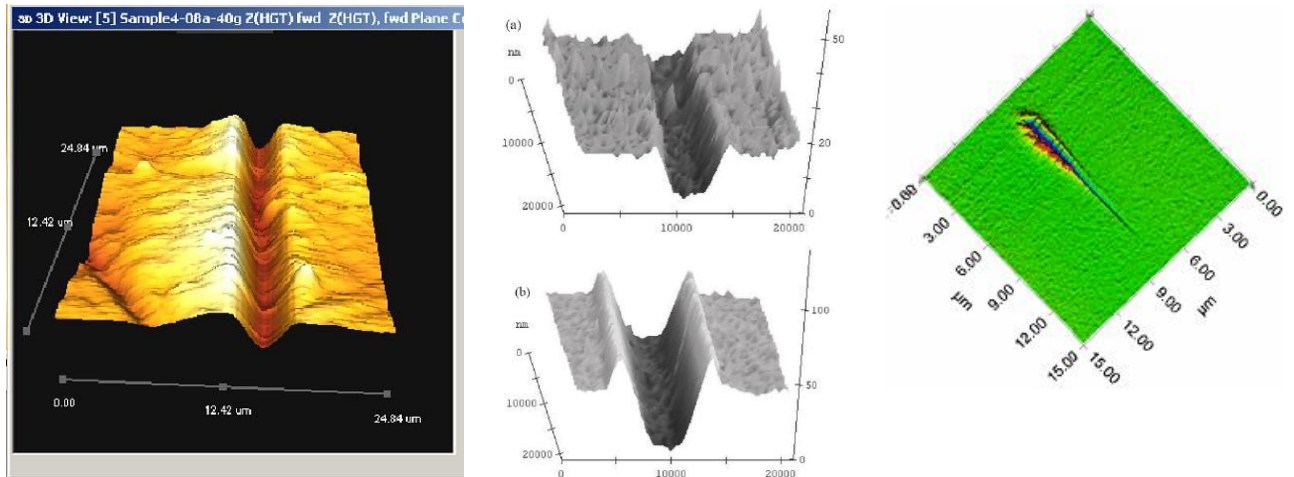


Σχήμα 3. Στάδια τυπικού πειράματος νανοεγχάραξης.

1. Αρχική σάρωση της επιφάνειας με πολύ μικρό φορτίο (nN) και για διάστημα που ορίζουμε (π.χ. 0-700 μm),

2. Στάδιο επιβολής αυξανόμενου φορτίου, με κάποιο συγκεκριμένο ρυθμό, από 100-600μm (Μήκος νανοεγχάραξης) και
3. Τελικό στάδιο όπου ουσιαστικά σαρώνεται η επιφάνεια του υπό έλεγχο υλικού με πολύ μικρό φορτίο για την καταγραφή της παραμόρφωσης της επιφάνειας μετά την επιβολή του φορτίου και για διάστημα 0-700μm .

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται 3-D εγχαραξίσεις.



**Σχήμα 4.** 3-D απεικόνιση επιφανειών, όπου είναι φανερή η πλαστική παραμόρφωση μετά από πείραμα νανοεγχάραξης.

Το πραγματικό βάθος διείδυσης του νανοεγχάρκτη στο δείγμα εκτιμάται συγκρίνοντας το βάθος διείδυσης του νανοεγχάρκτη κατά την διάρκεια του πειράματος, με την θέση (το ύψος) της αρχικής επιφάνειας σε κάθε θέση κατά μήκος της διαδρομής πραγματοποίησης της νανοεγχάραξης. Η αρχική μορφολογία της επιφάνειας λαμβάνεται σχηματίζοντας το προφίλ της επιφάνειας με την επιβολή ενός πολύ μικρού φορτίου κατά μήκος της διαδρομής όπου πρόκειται να πραγματοποιηθεί η νανοεγχάραξη. Η τραχύτητα και η κλίση της επιφάνειας κατά την αρχική σάρωση, λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του βάθους διείδυσης του νανοεγχάρκτη [6-7]. Η μελέτη με νανοεγχάραξη θα δώσει πληροφορίες για την αντοχή των δειγμάτων σε εγχάραξη καθώς και θα εξεταστεί η πρόσφυσή τους στο υπόστρωμα που έχουν αναπτυχθεί και ο συντελεστής τριβής. Οι παράμετροι της μέτρησης είναι το επιβαλλόμενο φορτίο, ο ρυθμός φόρτισης, η έκταση της νανοεγχάραξης και η ταχύτητα της νανοεγχάραξης (για σταθερή θερμοκρασία και υγρασία κατά το πείραμα).

Οι τεχνικές της νανοσκληρομέτρησης και νανοεγχάραξης (nanoindentation & nanoscratch) αποτελούν **state-of-the-art** τεχνικές προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών στη νανοκλίμακα.

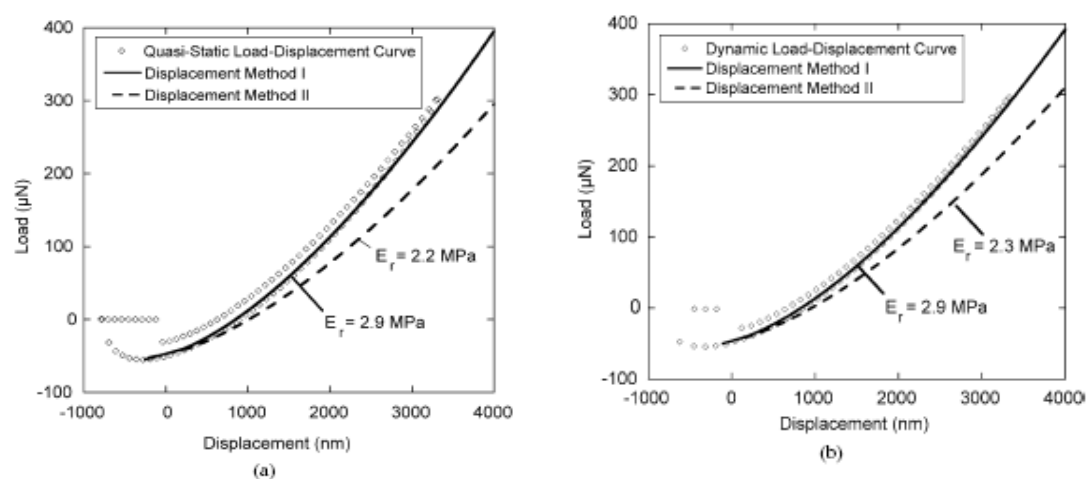
Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στο 1/10 του συνολικού πάχους των επιστρώσεων με σκοπό να εξαιρεθεί η επίδραση του υποστρώματος στις νανομηχανικές ιδιότητες των επιστρώσεων [8-14]. Τα μαθηματικά μοντέλα που θα χρησιμοποιηθούν είναι i) του Oliver-Pharr [4], μέσω του οποίου οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας προκύπτουν από τα δεδομένα της ακαμψίας του υλικού από το τμήμα της αποφόρτισης, το μοντέλο (Johnson-Kendall-Roberts (JKR)[15], και iii) Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)[16].

Στην περίπτωση των πολυμερών και γενικά της μαλακής ύλης τα **ιξωδοελαστικά φαινόμενα** επηρεάζονται από το ρυθμό φόρτισης (ρυθμός επιβολής φορτίου) κατά το πείραμα της νανοσκληρομέτρησης, οπότε και κρίνεται απαραίτητη η έρευνα της εξάρτησής τους από το ρυθμό φόρτισης. Η επιλογή **κατάλληλου θεωρητικού μοντέλου** (Oliver-Pharr, JKR, DMT) κρίνεται απαραίτητη για την πλήρη και ακριβή εκτίμηση των μετρήσεων της νανοσκληρομέτρησης, καθώς επίσης και τυχόν τροποποίηση του εκάστοτε μοντέλου με διορθωτικούς παράγοντες λαμβάνοντας υπόψη την ιξωδοελαστικότητα, τις χρονοεξαρτημένες μεταβλητές, τις ιδιότητες του συστήματος ακίδας-δείγματος. Τέλος, ο πλήρης καθορισμός της επιφάνειας επαφής είναι επίσης κρίσιμος σε κάθε μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς οι αποκλίσεις οδηγούν σε υπερεκτίμηση/υποεκτίμηση των νανομηχανικών ιδιοτήτων, καθιστώντας απαραίτητο τον σχεδιασμό νέου πειραματικού πρωτοκόλλου για τις μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης και του συστήματος δείγματος ακίδας [17].

Ο προσδιορισμός του ερπυσμού για δεδομένο εφαρμοζόμενο φορτίο αποτελεί επιπρόσθετη και απαραίτητη μέτρηση για τον πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η σκληρότητα συνδέεται με τον χρόνο ερπυσμού με τη σχέση  $H = H_0 t^{-k}$ , όπου  $H_0$  είναι η σκληρότητα για  $t=1\text{min}$  και  $k$  είναι η σταθερά ερπυσμού. Τα δεδομένα από μία τέτοια μέτρηση ακολουθούν γενικά τον λογαριθμικό νόμο  $h=A*\ln(Bt+1)$  όπου  $h$  είναι το βάθος διείδυσης και  $A$  (*creep extent*) και  $B$  (*creep rate*) είναι σταθερές προσαρμογής που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την πυκνότητα των διαταραχών πλέγματος και την ελαστικότητα [14]. Η μελέτη με νανοεγχάραξη θα δώσει πληροφορίες για την αντοχή των δειγμάτων σε εγχάραξη καθώς και θα εξεταστεί η πρόσφυσή τους στο υπόστρωμα που έχουν αναπτυχθεί και ο συντελεστής τριβής. Οι παράμετροι της μέτρησης είναι το

επιβαλλόμενο φορτίο, ο ρυθμός φόρτισης, η έκταση της νανοεγχάραξης και η ταχύτητα της νανοεγχάραξης (για σταθερή θερμοκρασία και υγρασία κατά το πείραμα).

Η χρήση open loop διαδικασίας στο λογισμικό του συστήματος νανοσκληρομέτρησης δεν επιτρέπει τη συλλογή δεδομένων ανάδρασης σήματος φορτίου ή βάθους διείδυσης κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Το φορτίο εφαρμόζεται μέσω ηλεκτροστατικού δυναμικού ενώ μεγάλο ποσοστό του αναλώνεται στη διόρθωση των παρεκκλίσεων που προκύπτουν από την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών. Με την προσθήκη της διαδικασίας **feedback closed loop** στο λογισμικό (τροποποίηση του υπάρχοντος λογισμικού με πακέτο κατάλληλων παραμέτρων), το μέγιστο φορτίο/βάθος διείδυσης υποδηλώνεται επιτρέποντας την πραγματοποίηση μετρήσεων με σταθερό ρυθμό φορτίου/βάθους διείδυσης (σχήμα 5) [18].

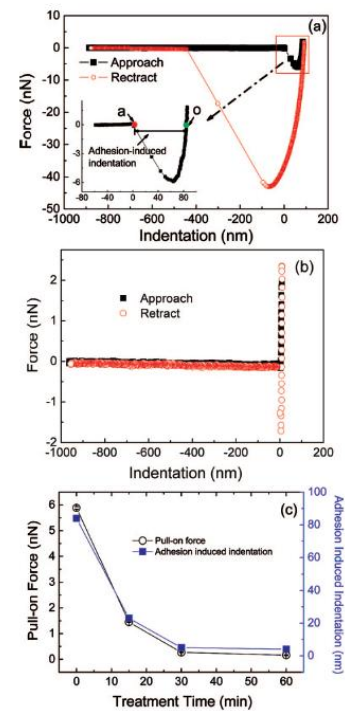
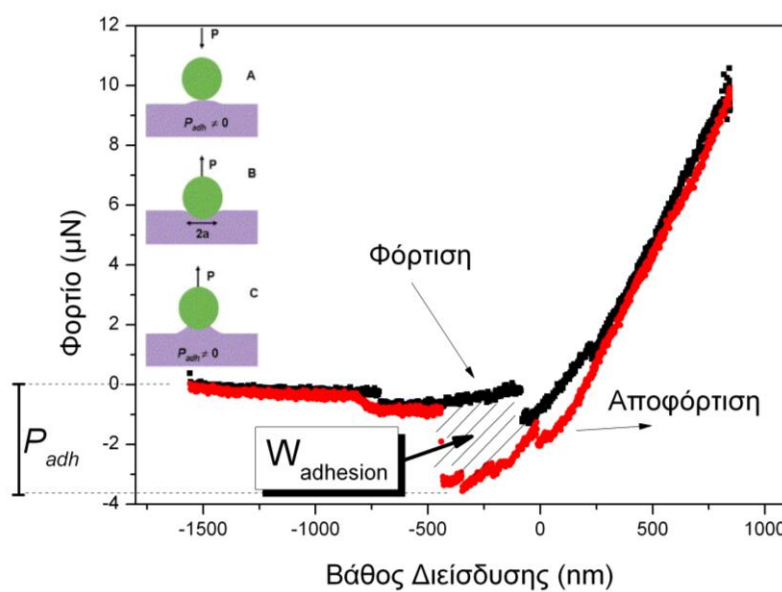


Σχήμα 5. Σύγκριση JKR για (a) quasi-static διαδικασία (closed loop, displacement control) φόρτισης - αποφόρτισης και (b) dynamic διαδικασία (open loop) φόρτισης - αποφόρτισης.

### 5.3 Υδροφιλικότητα - Υδροφοβικότητα επιφανειών

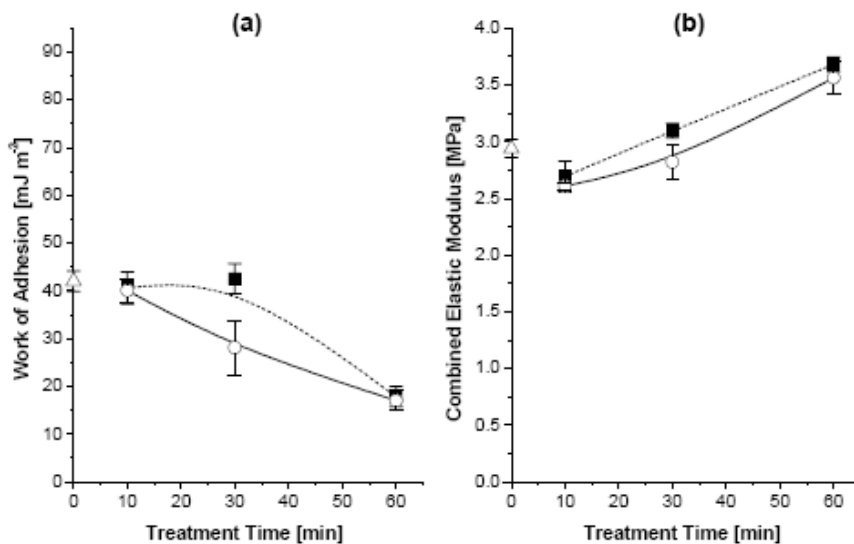
Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σημαντική μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων που προκύπτουν από την κατεργασία στην επιφάνεια υλικού. Στην περίπτωση των πολυμερών η επίδραση του οξυγόνου, της UV ακτινοβολίας και της κατεργασίας με όζον επιφέρει αλλαγές στην επιφανειακή δομή οι οποίες εξαρτώνται από τον χρόνο κατεργασίας και τη φύση του πολυμερούς. Με τη μέθοδο της νανοσκληρομέτρησης σε συνδυασμό με τη μέθοδο γωνίας επαφής είναι δυνατή η μελέτη επίδρασης της επιφανειακής κατεργασίας στις περιπτώσεις υδροφιλικότητας / υδροφοβικότητας (πολικά μόρια στην επιφάνεια,

διαφοροποίηση νανο-τραχύτητας, επιφανειακή ενέργεια). Η επιλογή κατάλληλης ακίδας (π.χ. τύπου Berkovich ή ακίδα silicon nitride –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) για το σύστημα νανοσκληρομέτρησης κρίνεται απαραίτητη καθώς οι ιδιότητες της (π.χ. ποσοστό υδροφιλικότητας, ηλεκτροστατικές δυνάμεις) έχει επίδραση στις δυνάμεις πρόσφυσης (adhesive forces) που αναπτύσσονται λίγο πριν την επαφή της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος (σχήμα 6α). Οι μετρούμενες δυνάμεις πρόσφυσης αποτελούν σαφή ένδειξη της υδροφιλικότητας της επιφάνειας του δείγματος. Η μείωση της επιφάνειας μεταξύ της καμπύλης φόρτισης και της καμπύλης αποφόρτισης (σχήμα 6β) υποδηλώνει μετάβαση από υδρόφιλη σε υδρόφοβη κατάσταση.

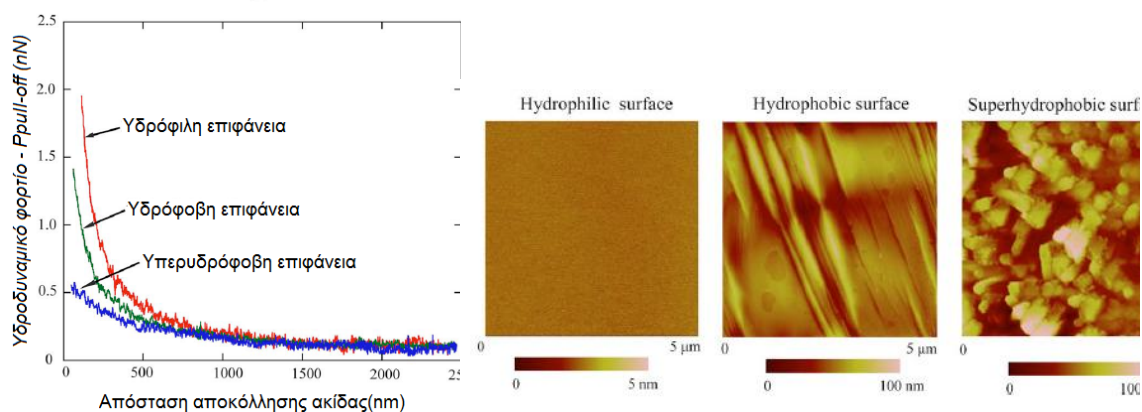


Σχήμα 6α. Καμπύλη φόρτισης–αποφόρτισης νανοσκληρομέτρησης. Το συνολικό έργο της ενέργειας λίγο πριν την επαφή αποτυπώνεται με το γραμμοσκιασμένο τμήμα [21].

Σχήμα 6β. Μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης με ακίδα  $\text{Si}_3\text{N}_4$  σε a) untreated και b) UV treated PDMS δειγμάτων [22].



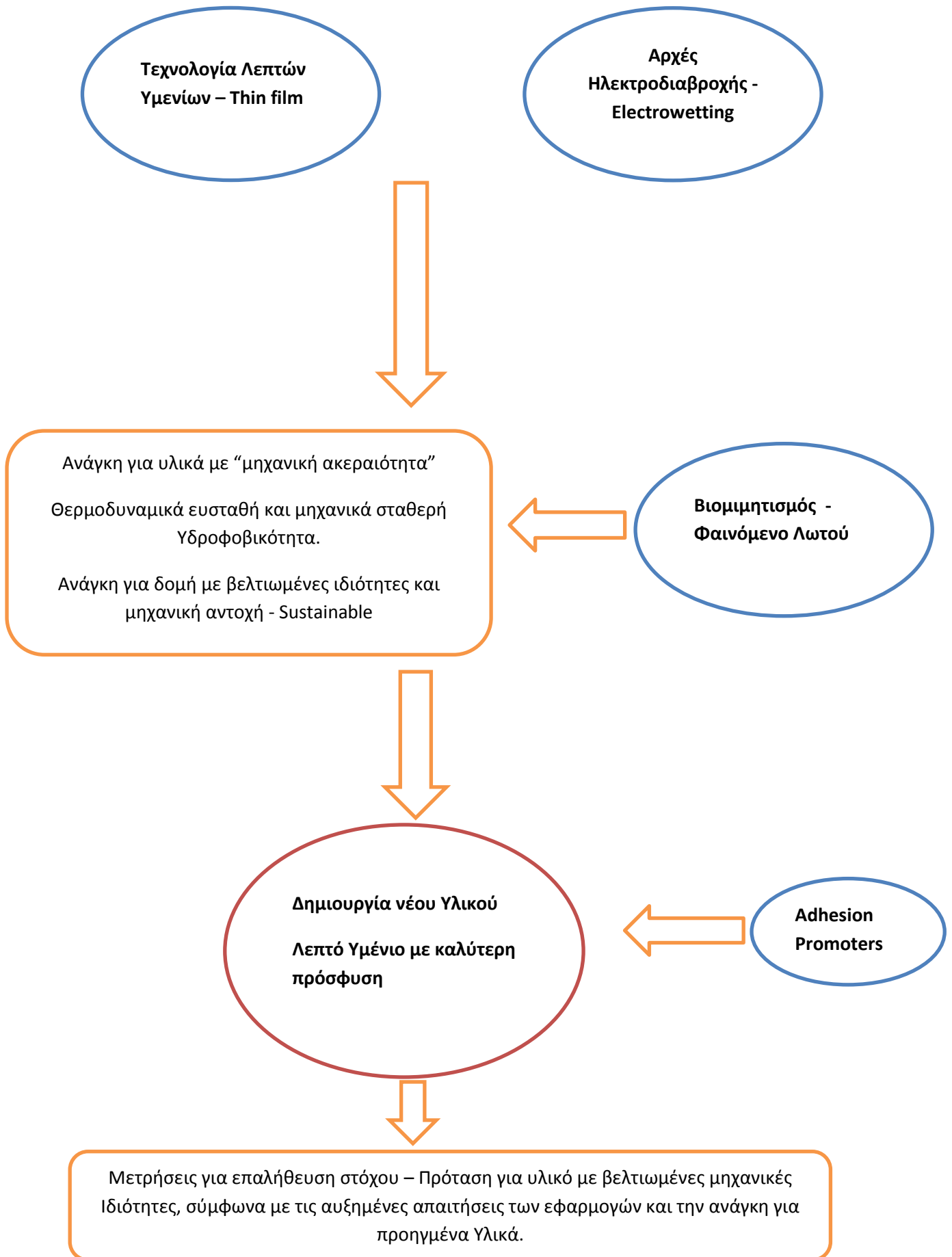
Σχήμα 7. (a)  $W_{\text{adhesion}}$  και (b) σύνθετο μέτρο ελασικότητας δείγματος PDMS Sylgard 170 μετά από έκθεση για 10–60 λεπτά σε περιβάλλον UV/ozone.



Σχήμα 8. Συσχέτιση φορτίου αποκόλλησης με την απόσταση αποκόλλησης και απεικόνιση για 3 τύπους επιφανειών (υδρόφιλη, υδρόφοβη, υπερυδρόφοβη) [24].

Στο ακόλουθο σχεδιάγραμμα αναπαρίστανται οι επιστημονικές ενότητες που συμβάλουν στον ορισμό της παρούσας εργασίας, τον στόχο και την πορεία για την υλοποίησή του.

Διάγραμμα “ροής και ορισμού του προβλήματος”



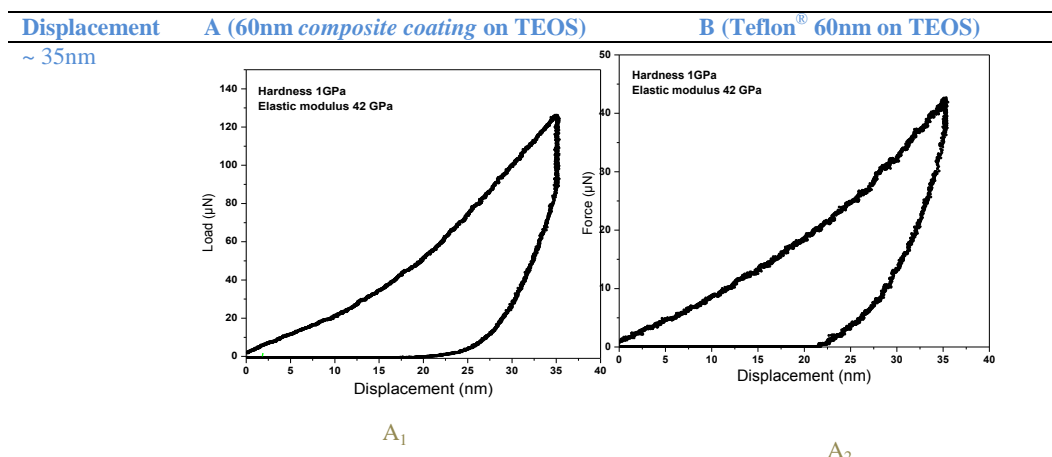


## 5.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

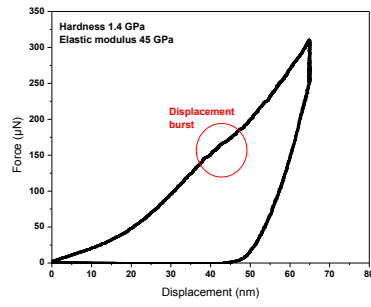
Πίνακας 5. Τιμές Σκληρότητας και Μέτρου ελαστικότητας για τα υλικά που αποτελούν την πολυστρωματική δομή. Teflon και TEOS.

	Hardness (GPa)	Elastic modulus (GPa)
<b>Teflon<sup>®</sup></b> ( <i>J. Wang et al. Thin Solid Films 377-378 (2000) 413-417</i> )	0.6	2.3
<b>Teflon<sup>®</sup></b> ( <i>X. Li, B. Bhushan / Materials Characterization 48 (2002) 11–36</i> )	0.025	1.2
<b>Teflon<sup>®</sup></b> ( <i>T.-Y. Zhang et al. / Acta Materialia 52 (2004) 57–68</i> )	0.2	-
<b>Teflon<sup>®</sup> (this work)</b>	<b>0.2</b>	<b>4</b>
<b>TEOS</b> ( <i>Chen et al.: Underlying interlevel dielectric films, J. Vac. Sci. Technol. B 18,,6, 2000-Microelectronics and Nanometer Structures</i> )	8	75
<b>TEOS (this work)</b>	<b>5</b>	<b>47</b>

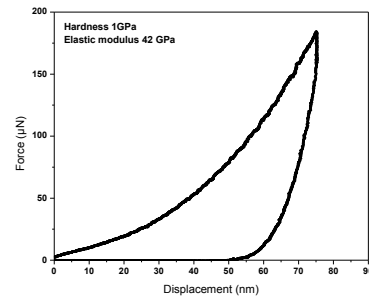
### 5.4.1 Δοκιμή Νανοσκληρομέτρησης – Nanoindentation



~ 65nm

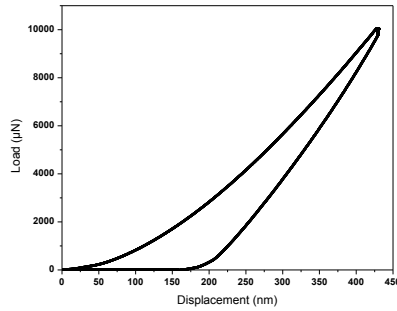


B<sub>1</sub>

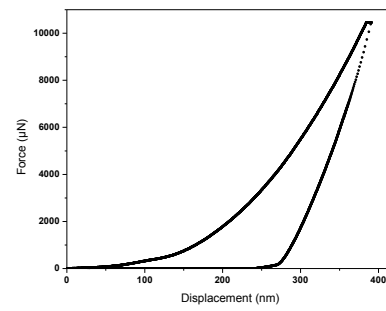


B<sub>2</sub>

~ 400nm



C<sub>1</sub>

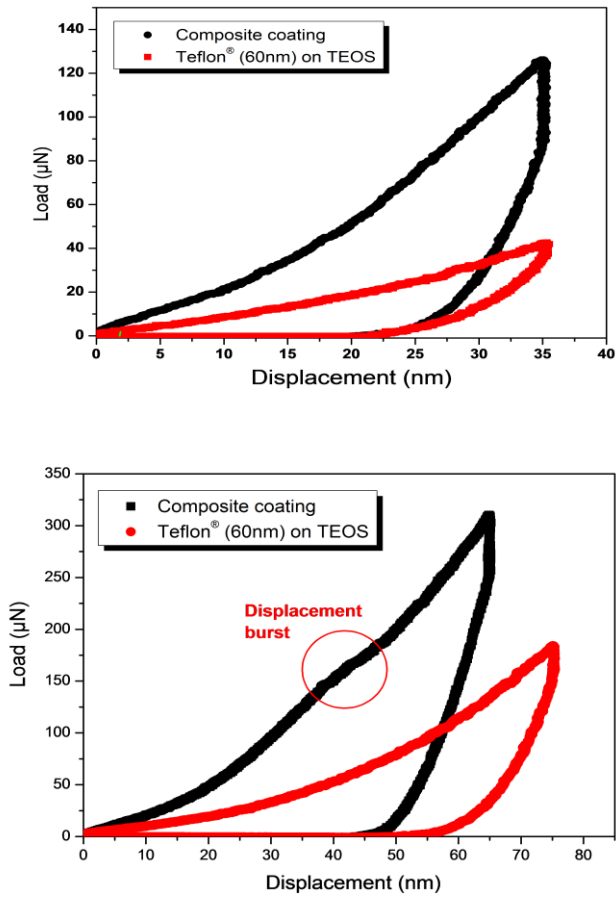


C<sub>2</sub>

Figure 1.

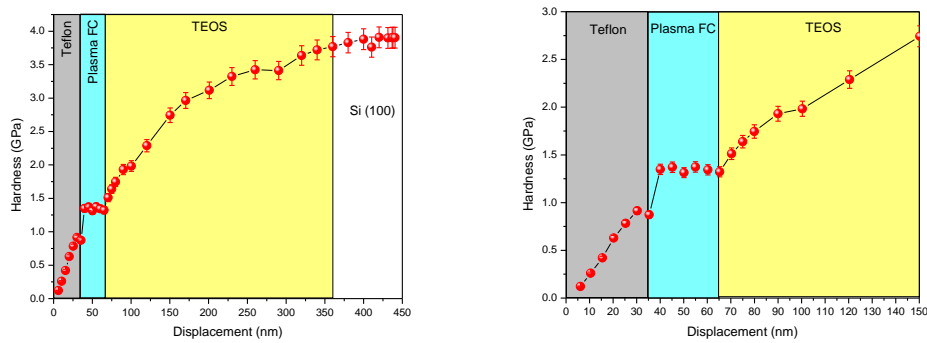
Σχήμα 9. Καμπύλες Φόρτισης - Αποφόρτισης των 60nm *composite coating* σε TEOS και 60nm Teflon<sup>®</sup> coating σε TEOS.

Τίθενται σε αντιπαραβολή οι καμπύλες φόρτισης αποφόρτισης και αποκαλύπτεται η πολύ καλύτερη αντίσταση που παρουσιάζει η σύνθετη επικάλυψη στο εφαρμοζόμενο φορτίο καθώς απαιτείται μεγαλύτερη φόρτιση προκειμένου να επιτευχθεί η ίδια μετατόπιση. Στο δεύτερο σχήμα επισημαίνεται στα 150 μN το σημείο όπου οι διαμητικές τάσεις αρχίζουν να συσσωρεύονται και να επιδρούν στη διεπιφάνεια μεταξύ φθοράνθρακα και TEOS.

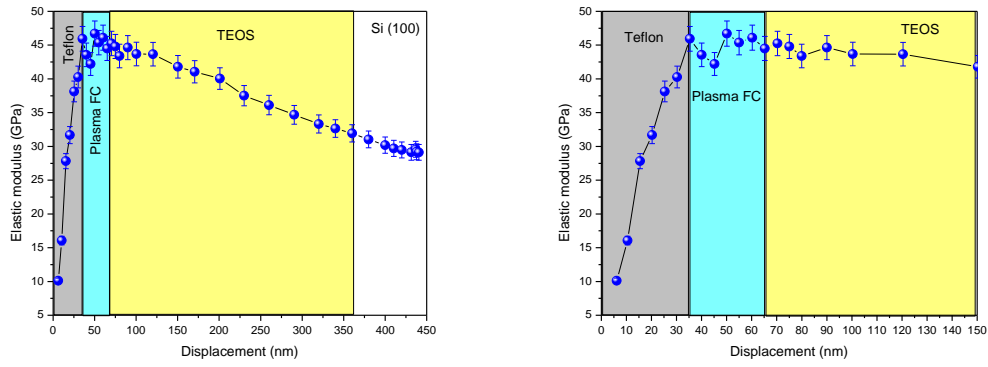


Σχήμα 10. Συγκριτική απεικόνιση των καμπυλών φόρτισης – αποφόρτισης για τις δύο δομές για διαφορετικές μετατοπίσεις (35nm και 65nm αντίστοιχα)

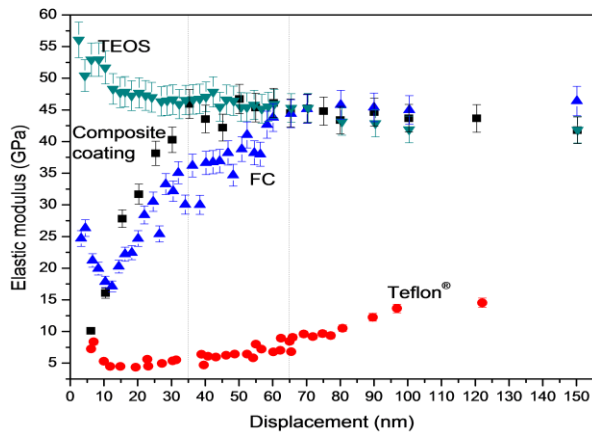
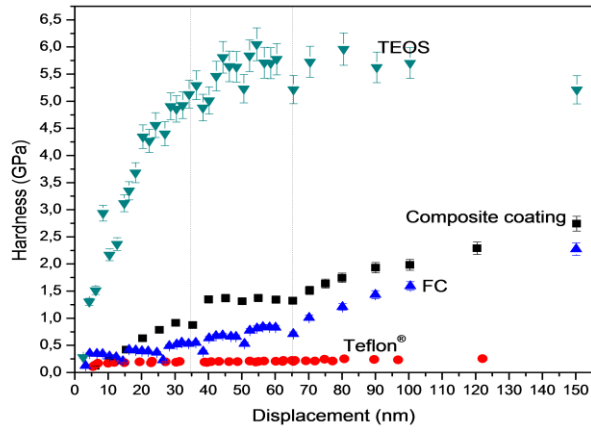
Παρουσιάζονται η Σκληρότητα και το Μέτρο Ελαστικότητας σε συνάρτηση με τη μετατόπιση.



Σχήμα 11. Hardness vs. displacement for the Teflon®-plasma FC-TEOS assembly on Si.



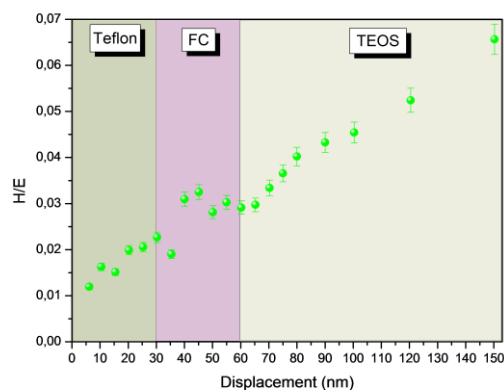
Σχήμα 12. Elastic modulus vs. displacement for the Teflon®-Plasma FC-TEOS assembly on Si.



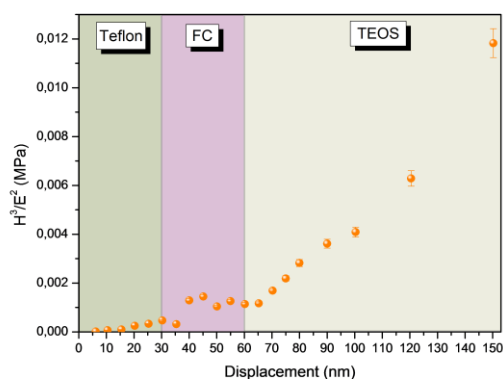
Σχήμα 13. Hardness and elastic modulus vs. displacement for composite coating and FC, Teflon® and plain TEOS.

### 5.4.2 Νανοτριβολογία: Μελέτη της Αντίστασης στη Φθορά – $H/E$ και $H^3/E^2$

Ο λόγος  $H/E$  είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην τριβολογία, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος κατηγοριοποίησης των υλικών σε όρους φθοράς.



(a)



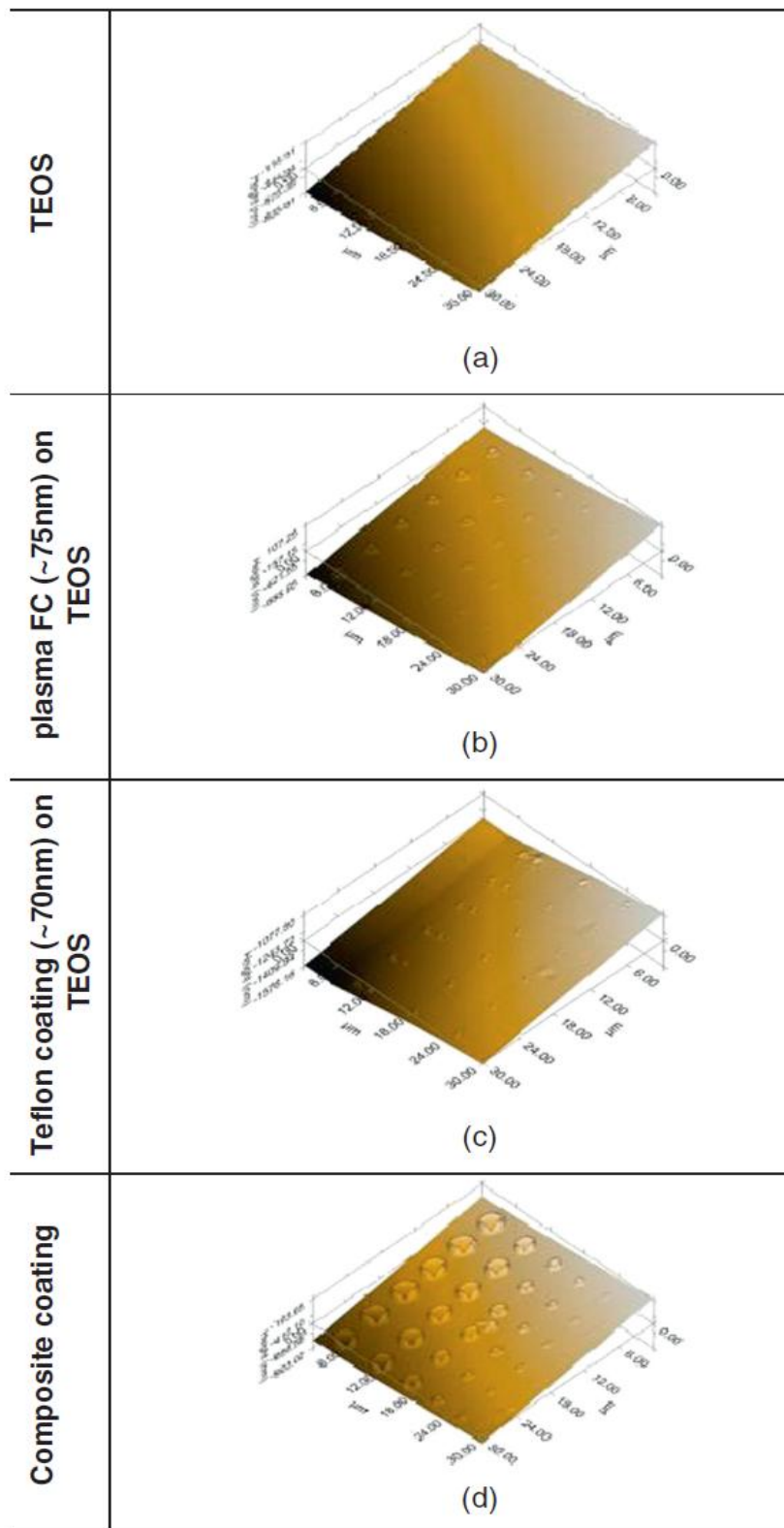
(b)

Σχήμα 14. (a) Hardness to modulus ratio and (b)  $H^3/E^2$  for the composite coating.

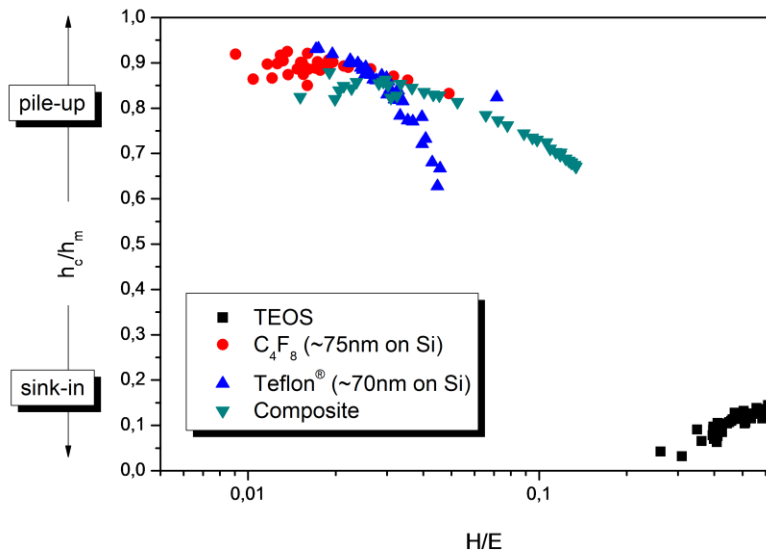
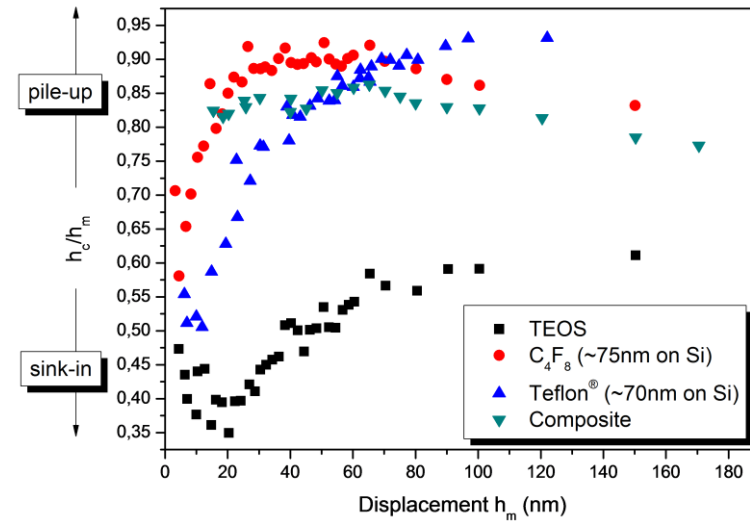
### 5.4.3. Μηχανισμοί Παραμόρφωσης Pile up / Sink in

Το ίδιο υλικό όταν υπόκειται σε ερπυσμό για μεγάλη διάρκεια εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή pile-up/sink-in, υποδεικνύεται έτσι μία μετάβαση από μία αρχική ελαστική sink in - σε μία πλαστική συσσώρευση pile up. Στο σχήμα 15. εικόνες του SPM παρουσιάζεται το

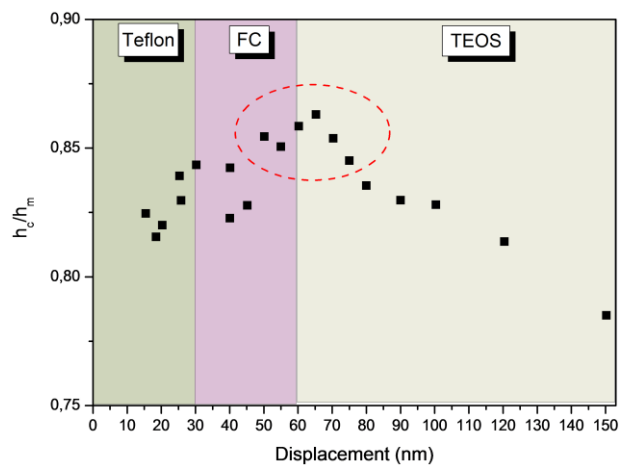
αποτύπωμα νανοσκληρομέτρησης για όλα τα δείγματα. Στη σύνθετη επικάλυψη παρατηρείται μεγάλη παραμόρφωση pile up.



Σχήμα 15. Εικόνες SPM για τη σύνθετη επικάλυψη αλλά και τα FC, Teflon και TEOS



Σχήμα 16. Pile-up/sink-in διερεύνηση του μηχανισμού παραμόρφωσης για τη σύνθετη επικάλυψη for και για τα δείγματα FC, Teflon® και TEOS.



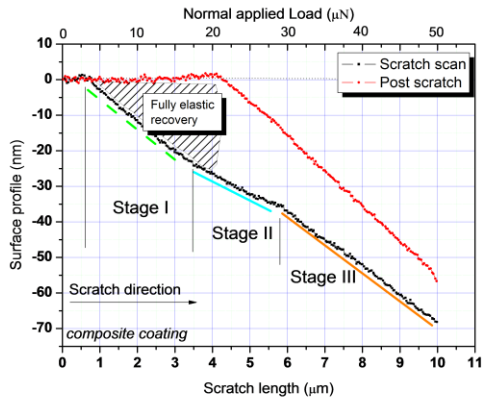
Σχήμα 17. Pile-up/sink-in deformation switch (in red dashed circle) for the composite coating



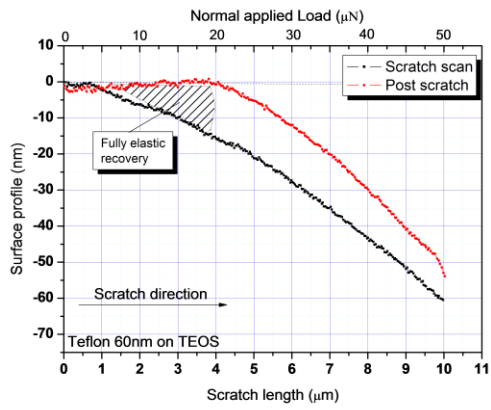
Σχήμα 18. SPM images of nanoindentation imprint in the composite coating.

#### 5.4.4 Δοκιμή Νανο-Εγχάραξης



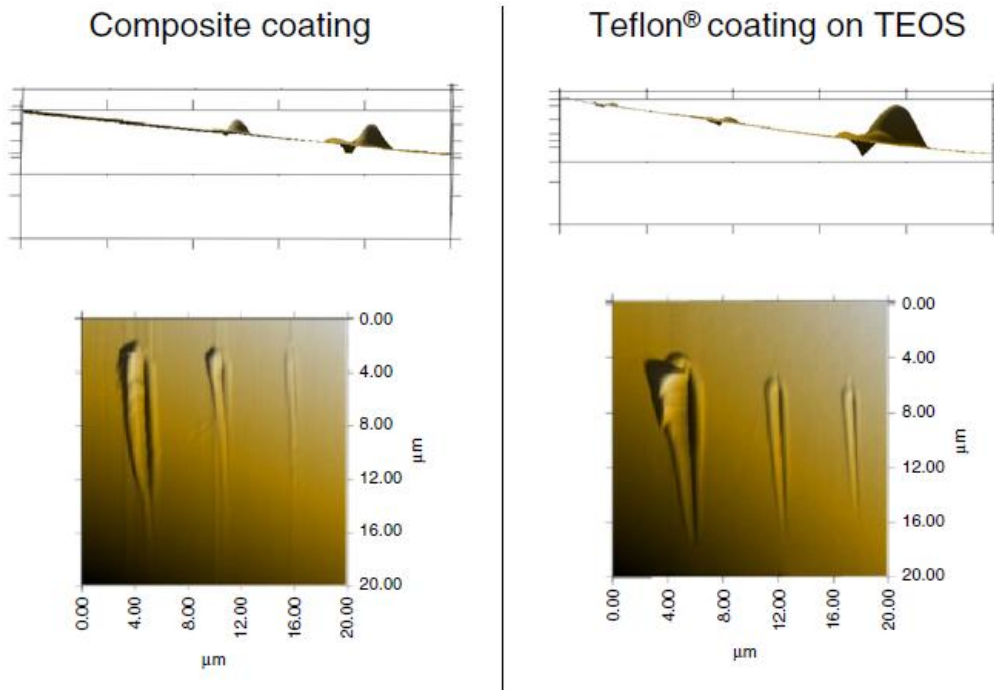


(α)



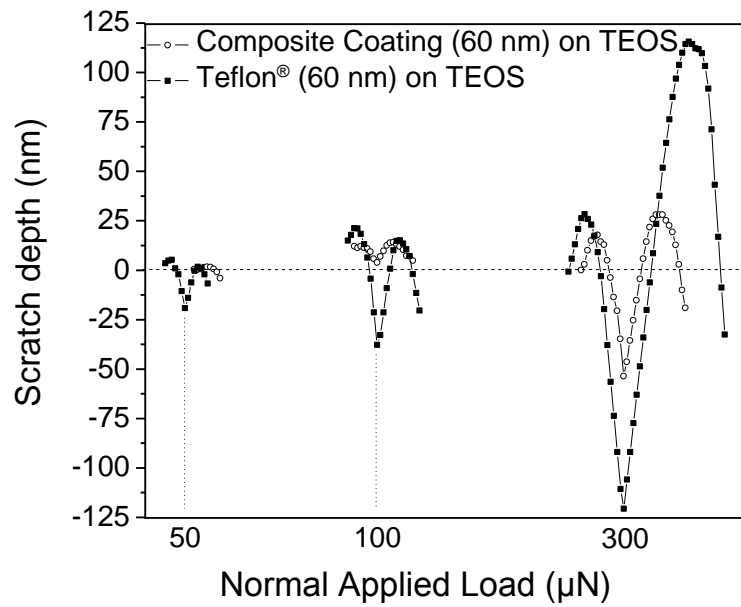
(β)

Σχήμα 19. Nanoscratch depth profiles για τα δύο δείγματα με εφαρμογή δύναμης 50  $\mu\text{N}$ .

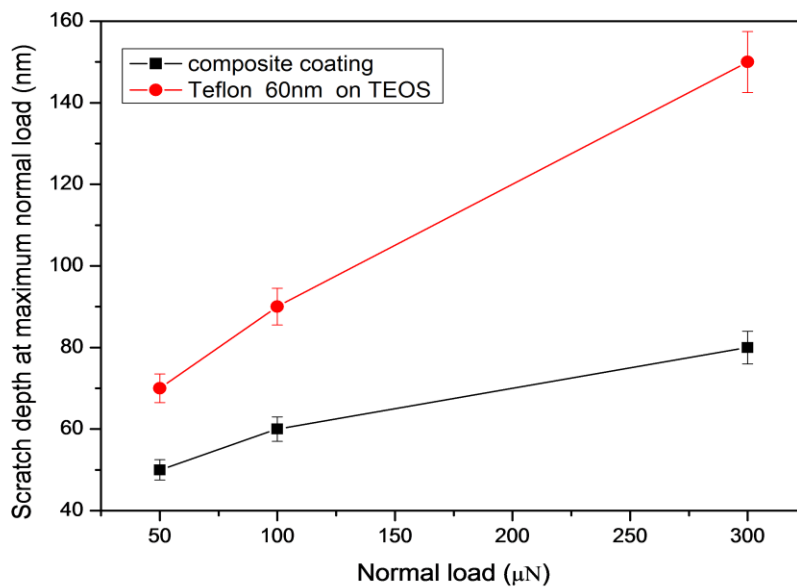


Σχήμα 20. Εικόνες SPM για δοκιμή νανοεγχάραξης με εφαρμοζόμενο φορτίο 50, 100 και 300  $\mu\text{N}$ .

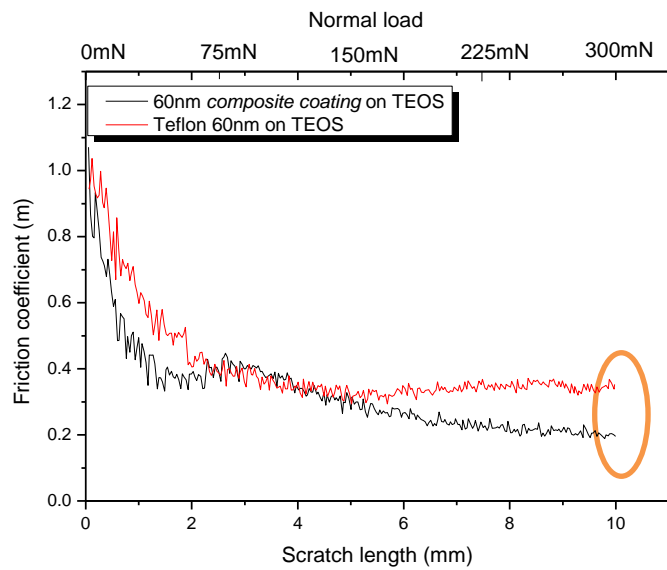
Το εφαρμοζόμενο φορτίο φαίνεται στο σχήμα 21. καθώς και το βάθος εγχάραξης.



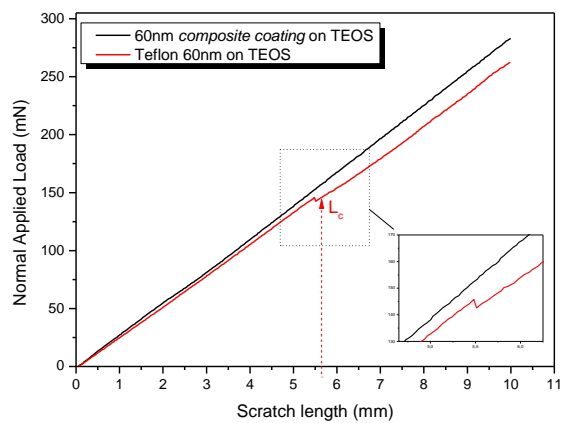
Σχήμα 21. Βάθος εγχάραξης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου φορτίου, 50, 100 και 300 μN.



Σχήμα 22. Variation of nanoscratch groove depth against normal load for composite coating and Teflon® 60nm on TEOS.



Σχήμα 23. Typical curve of frictional coefficient values versus scratch length for 60nm composite coating on TEOS and Teflon® 60nm on TEOS



Σχήμα 24. Typical curve of friction coefficient values vs. scratch length for composite coating and Teflon® 60nm on TEOS.

## 5.5 Συμπεράσματα – Σχολιασμός

Τελικά ο στόχος για τη δημιουργία λεπτού υμενίου με βελτιωμένες ιδιότητες επετεύχθη. Το σύνθετο υμένιο που κατασκευάστηκε πληροί τις προϋποθέσεις για να ανταπεξέλθει σε εφαρμογές ηλεκτροδιαβροχής. Είναι θερμοδυναμικά ευσταθής και χημικά σταθερή δομή, μηχανικά αέριο και ανθεκτικό. Υπερτερεί του απλού υμενίου όσον αφορά στις μηχανικές και τριβολογικές του ιδιότητες. Αναλυτικά:

- Από τη σύγκριση των δύο δειγμάτων προκύπτει πως για την ίδια μετατόπιση - βάθος διείδυσης της ακίδας – το σύνθετο υμένιο επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση στο εφαρμοζόμενο φορτίο καθώς χρειάζεται αρκετά μεγαλύτερη φόρτιση προκειμένου να έχει την ίδια μετατόπιση σε σχέση με το απλό υμένιο του Teflon στο TEOS.
- Η διεπιφανειακή πρόσφυση στο σύνθετο υμένιο είναι πολύ καλή αφού παρά τις αρκούντως ισχυρές διατμητικές τάσεις δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στη μορφολογία της επιφάνειας στην περιοχή της νανοδιείδυσης.
- Παρατηρώντας τα προφίλ της νανοεγχάραξης είναι φανερό πως η ελαστική περιοχή του σύνθετου υμενίου είναι μεγαλύτερη και μάλιστα η χαραγή του σύνθετου υμενίου είχε διπλάσια ελαστική επαναφορά (~15nm) έναντι του απλού υμενίου (~30nm).
- Σχετικά με την πλαστική παραμόρφωση με εφαρμοζόμενη δύναμη 300μN στο σύνθετο υμένιο το βάθος της εγχάραξης είναι πολύ μικρότερο. (SPM)
- Για εφαρμογή ίδιας δύναμης το απλό υμένιο υπόκειται σε εγχάραξη μεγάλου βάθους και παρουσιάζει πλαστική παραμόρφωση (accumulation) ενώ το σύνθετο υμένιο επιδεικνύει καλύτερη αντίσταση στη φθορά.
- Η αλλαγή της κλίσης στο διάγραμμα H/E αποκαλύπτει την «ενδυνάμωση» του σύνθετου υμενίου σε συνάρτηση με την αύξηση του βάθους διείδυσης.
- Ο λόγος H/E αυξάνεται με την αύξηση της μετατόπισης υποδεικνύοντας αύξηση στην αντίσταση απέναντι στη φθορά.
- Το σύνθετο υμένιο παρουσιάζει πλαστική παραμόρφωση για μικρές μετατοπίσεις εξαιτίας του Teflon και του FC, ενώ στα 150nm ελαστική (TEOS).
- Στην κρίσιμη τιμή του  $L_c$  θα συμβεί η όποια αστοχία στο υμένιο ( $ff=0,4$ ,  $scr.l.=5,6mm$ ,  $P>150mN$ )

- Μεταξύ των δύο δειγμάτων η σύνθετη δομή παρουσιάζει βελτιωμένη δύναμη πρόσφυσης.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

- [1]G.M.Pharr, W.C.Oliver, Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation, MRS Bull., XVII (1992) 28.
- [2]T.Y.Tsui, W.C.Oliver, G.M.Pharr, Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy, J.Mater. Res. 11 (1996) 752.
- [3]G.M.Pharr, W.C.Oliver, F.R.Broutzen, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, J. Mater. Res., 7 (1992) 613.
- [4]W.C.Oliver, G.M.Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [5]I.N.Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, Int.J.eng.Sci. 3 (1965) 47.
- [6]C.Charitidis, M.Gioti, S.Logotheidis, S.Kassavetis, A.Laskarakis, I.Varsano, Comparison of the nanomechanical and nanoscratch performance of antiscratch layers on organic lenses, Surface and Coatings Technology 180-181 (2004) 357-361.
- [7]C.Charitidis, S.Logotheidis, P.Douka, Nanoindentation and nanoscratching studies of amorphous carbon films, Diamond & Related Materials 8 (1999) 558-562.
- [8]C.A.Charitidis, Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (Special Issue: Tribology of Hard Coating), 28 (2010) 51–70
- [9]C.Charitidis, S.Logotheidis and M.Gioti. A comparative study of the nanoscratching behavior of amorphous carbon films grown under different deposition conditions, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000), 201–206.
- [10]S.Logotheidis, S.Kassavetis, C.Charitidis, Y.Panayiotatos, A.Laskarakis, Nanoindentation studies of multilayer amorphous carbon films Carbon, Volume 42, Issues 5-6, 2004, 1133-1136.
- [11]C.Charitidis, M.Gioti, S.Logotheidis, S.Kassavetis, A.Laskarakis, I.Varsano, Comparison of the nanomechanical and nanoscratch performance of antiscratch layers on organic lenses, Surface and Coatings Technology, Volumes 180-181, 1 March 2004, 357-361.
- [12]C.A.Charitidis, S.Logotheidis, Effects of normal load on nanotribological properties of sputtered carbon nitride films, Diamond and Related Materials, Volume 14, Issue 1, January 2005, 98-108.

- [13]A.R.Phani, F.J.Gammel, T.Hack, Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposites in silica matrix on Mg alloys by a sol-gel dip coating technique, *Surf. Coat. Technol.* Volume 201, Issue 6, 4 December 2006, 3299-3306.
- [14]B.D.Beake, G.J.Leggett and M.R.Alexander, Characterisation of the Mechanical Properties of Plasma-polymerised Coatings by Nanoindentation and Nanotribology", *J. Mater. Sci.* 37 (2002), 4919-4928.
- [15]K.L.Johnson, K.Kendall, A.D.Roberts, *Proc. R. Soc. London A* 1971, 324, 301.
- [16]B.V.Derjaguin, V.M.Muller, Y.P.Toporov, *J. Coll. Int. Sci.* 1975, 53, 314.
- [17]C.A. Charitidis, E. Koumoulos, Nanoindentation of nanocomposites polydimethylsiloxane elastomers, submitted to *Materials and Science Engineering B* (2009).
- [18]D.M.Ebenstein, K.J.Wahl, A comparison of JKR-based methods to analyze quasi-static and dynamic indentation force curves *J. Col. Inter.Sci.*, 298 (2006) 652-662.
- [19]M. Meincken, T.A.Berhane, P.E.Mallon, Tracking the hydrophobicity recovery of PDMS compounds using the adhesive force determined by AFM force distance measurements, *Polymer* 46 (2005) 203-208.
- [20]M.Brogly, O.Noel, H.Awada, G.Castelein, J.Shultz, A nanoscale study of the adhesive contact, *C.R.Chimie* 9 (2006) 99-110.
- [21]C.Charitidis, Nanoscale deformation and nanomechanical properties of Polydimethylsiloxane (PDMS), submitted for publication to *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2010).
- [22]J.Song, D.Tranchida, G.J.Vancso, Contact Mechanics of UV/Ozone-Treated PDMS by AFM and JKR Testing : Mechanical Performance from Nano-to Micrometer Length Scales, *Macromolecules* 2008,41,6757-6762.
- [23]A.Oláh, H.Hillborg, G.J.Vancso, Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification, *Applied surface science*, 2005, 239, 3-4, pp. 410-423.
- [24]Y.Wang, B.Bhushan, A.Maali, Atomic force microscopy measurement of boundary slip on hydrophilic, hydrophobic, and superhydrophobic surfaces, *J.Vac.Sci.Technol. A* 27(4), 2009 754-760.
- [20]L.Sirghi, F.Rossi, Adhesion and elasticity in nanoscale indentation, *Applied Physics Letter* 89, 243118 (2006).

## Βιογραφικό Σημείωμα.

### ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ ΑΣΠΑΣΙΑ

E-mail: [iliopoulouaspasia@hotmail.com](mailto:iliopoulouaspasia@hotmail.com)

Τηλέφωνο: 6978189479

#### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ:

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ – ΑΘΗΝΑ, ΕΛΛΑΔΑ**

“ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ”, έτος κτήσης πτυχίου 2012.

- Κατεύθυνση Υλικών, Τομέας III - Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών.

Βαθμός Πτυχίου: 7.76

#### 2<sup>ο</sup> ΕΝΙΑΙΟ ΛΥΚΕΙΟ ΝΑΥΠΛΙΟΥ

Αποφοίτηση, Ιούνιος 2006. Βαθμός Απολυτηρίου: 19,2/20

#### ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ:

- Εκπόνηση Οικονομοτεχνικής Μελέτης, Μελέτη βιωσιμότητας και Σκοπιμότητας Επένδυσης για κατάθεση στον **Επενδυτικό Νόμο 3908/2011**, Απρίλιος 2012.
- ΜΑΡΜΥΚ ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ Ε.Π.Ε., Πρακτική άσκηση, Σεπτέμβρης – Οκτώβρης 2011.

#### ΣΥΝΕΧΗΣ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ:

- «9<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, NANOTECHNOLOGY 2012», Θεσσαλονίκη, 3 - 6 Ιουλίου 2012.
- «Πανόραμα Επιχειρηματικότητας και Σταδιοδρομίας 2012», Αθήνα, 18 – 20 Μαΐου 2012, (οργάνωση ΑΣΟΕΕ)
- «8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής», Θεσσαλονίκη, 26 – 28 Μαΐου 2011 (Συνδιοργάνωση τμημάτων χημικών μηχανικών).
- «1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων», Αθήνα, 21 – 23 Μαΐου 2008 (Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας).
- Σεμινάριο: «Τα Δομικά Υλικά Σήμερα – Εφαρμογή Οδηγίας 89/106 - Π.Δ. 334/94 Πιστοποιητικά Συμμόρφωσης CE – Πράσινα Υλικά», Αθήνα, 4 -5 Απριλίου 2011, DQS Hellas.



- Σεμινάριο: «Switchable Superhydrophobic Surfaces», Prof. Frieder Mugele, university of Twente, Αθήνα, 7 απριλίου 2011, (Ε.Μ.Π.).
- Ημερίδα: «Τεχνολογία και Επιχειρηματικότητα: Η διάσταση της εκπαίδευσης», Αθήνα, Σεπτέμβριος 2008, Εργαστήριο Βιομηχανικής και Ενεργειακής Οικονομίας Ε.Μ.Π.
- Συμμετοχή στον 4<sup>ο</sup> & 5<sup>ο</sup> Διεθνή Διαγωνισμό Επιχειρηματικής Στρατηγικής: Global Management Challenge, 2008 & 2009.

#### **ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ:**

- Διπλωματική Εργασία: ΜΕΛΕΤΗ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ - Μελέτη Νανομηχανικών Ιδιοτήτων Υδροφόβου Νανοδομημένου Υμενίου (απλού και σύνθετου), (επιβλέπων: Κ.Α. Χαριτίδης).
- «Adhesion strength of hydrophobic dielectric coatings for electrowetting applications», *A. Ilioroulou, E. Koumoulos, D. Papageorgiou, A. Parathanasiou και C. Charitidis*, School of Chemical Engineering, NTUA, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26 – 28 Μαΐου 2011 (Συνδιοργάνωση τμημάτων χημικών μηχανικών).

#### **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:**

**Αγγλικά:** Certificate of Proficiency, University of Cambridge.

**Ισπανικά:** Diploma Basico, Instituto Cervantes. **Γαλλικά:** Delf 2eme Degre (unites A5 et A6)

#### **ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ:**

Γνώσεις Υπολογιστών.

- Windows 95/98/NT/2000/XP/Vista,
- MS Office, MS Project, AutoCad, MathCad, Comsol Multiphysics, Lindo, MatLab.