



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”**

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ  
ΘΕΙΟΥΧΟΥ ΧΑΛΚΟΥ  $Cu_xS$  ΜΕ  
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΩΜΑΗ Χ. ΜΑΚΡΗ**

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Παν. Πατρών

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**

Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ

Επ. Καθηγητής Χ.Μ. Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2013**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ**

**ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

**“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”**

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ  
ΘΕΙΟΥΧΟΥ ΧΑΛΚΟΥ  $Cu_xS$  ΜΕ  
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΥΡΜΑΤΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΩΜΑΣ Χ. ΜΑΚΡΗ**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Παν. Πατρών.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ, Επίκουρος Καθηγητής Χ.Μ. Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Μ.Μ. Ε.Μ.Π.

Α. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ, Λέκτορας Χ.Μ. Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2013**

~ 2 ~

*«You have to learn the rules of the game, and then you have to play better than anyone else»*

***Albert Einstein***

*Την παρούσα εργασία την  
αφιερώνω στους γονείς μου και  
στον αδερφό μου Νίκο, ως ελάχιστο  
δείγμα ευγνωμοσύνης για όσα  
έχουν κάνει για μένα.*

*Θωμάη Μακρή*

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	7
Περίληψη.....	9
Abstract .....	10
Εισαγωγή.....	11
Εισαγωγή στην νανοτεχνολογία.....	13
1.1. Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών.....	14
1.2. Μονοδιάστατες νανοδομές.....	16
1.3. Τεχνικές παρασκευής νανοσυρμάτων.....	17
1.3.1. Κρυσταλλική ανάπτυξη ατμού-υγρού-στερεού.....	17
1.3.2. Κρυσταλλική ανάπτυξη σε διάλυμα (ή ρευστό)-υγρού στερεού.....	18
1.3.3. Εξάτμιση – συμπύκνωση.....	19
1.3.4. Διάλυση–συμπύκνωση.....	20
1.3.5. Ανακρυστάλλωση δια μηχανικών τάσεων.....	20
1.3.6. Υδροθερμική μέθοδος.....	20
1.3.7. Θερμικές μέθοδοι οργανικού διαλύτη.....	21
1.3.8. Ανάπτυξη υποβοηθούμενη από οξείδια.....	22
1.3.9. Μέθοδος μοριακής/χημικής επίταξης δέσμης.....	25
1.3.10. Σύνθεση επί φόρμας/προτύπου.....	26
1.3.11. Χημική εναπόθεση ατμών.....	28
1.3.12. Ηλεκτροχημική εναπόθεση.....	29
1.3.13. Ηλεκτροφορητική απόθεση.....	33
1.4. Ιδιότητες νανοσυρμάτων.....	34
1.5. Εφαρμογές νανοσυρμάτων.....	36
Ηλεκτρολυτική απόθεση.....	42
2.1. Μέθοδος κυκλικής βολταμετρίας.....	42
2.2. Τεχνικές παλμικής μεταβολής.....	44
Θειούχος χαλκός.....	49
3.1. Η ένωση θειούχου χαλκού.....	49
3.2. Διάγραμμα φάσεων ενώσεων θειούχου χαλκού.....	52
3.3. Ηλεκτροχημική απόθεση ενώσεων θειούχου χαλκού.....	54
3.3.1. $Cu_xS/CdS$ .....	56
3.3.2. Χρήση θειοθειικού ως πηγή θείου.....	58
3.3.3. Χρήση θειουρίας ως πηγή θείου.....	59
3.4. Νανοςύρματα $CuS$ .....	60
Πειραματική διαδικασία.....	63
4.1. Υπόστρωμα και προετοιμασία υποστρώματος.....	63
4.2. Πειραματική διάταξη.....	64
4.3. Τεχνικές ηλεκτρόλυσης.....	66
4.3.1. Κυκλική βολταμετρία.....	66
4.3.2. Παλμική ηλεκτροαπόθεση.....	66
4.3.3. Ποτενσιοστατική απόθεση.....	67
4.4. Τεχνικές χαρακτηρισμού αποθεμάτων.....	67
4.4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	68
4.4.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	68
4.4.3. Μικροανάλυσης διασποράς ακτίνων X (EDX).....	69

Πειραματικό μέρος.....	70
5.1. Κυκλική βολταμετρία .....	70
5.1.1. Έλεγχος υποστρώματος.....	70
5.1.2. Διάλυμα θειουρίας σε όξινο περιβάλλον .....	73
5.1.3. Κυκλικές βολταμετρίες χαλκού (II) σε όξινα υδατικά διαλύματα.....	74
5.1.4. Κυκλική βολταμετρία χαλκού (II) και θειουρίας.....	77
5.2. Παλμική απόθεση.....	80
5.3. Χαρακτηρισμός αποθεμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ...	82
5.3.1. Παλμική ηλεκροαπόθεση από διαλύματα με υδροχλωρικό οξύ (pH 0.8).....	82
5.3.2. Παλμική ηλεκροαπόθεση από διαλύματα θειικού οξέος (pH 0.8).....	87
5.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X.....	89
5.5. Απόπειρα διαχωρισμού νανοσυρμάτων .....	94
5.6. Θερμική κατεργασία .....	95
5.7. Ποτενσιοστατική απόθεση .....	96
5.6.1. Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	97
5.8. Πηγή θείου: θειοθειικό νάτριο .....	97
5.7.1. Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	100
5.9. Μηχανισμός σχηματισμού θειούχου χαλκού σε διαλύματα θειουρίας.....	102
Συμπεράσματα.....	104
Βιβλιογραφία.....	105
Βιογραφικό σημείωμα .....	108
Παράρτημα.....	111

## Πρόλογος

---

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Ι, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., υπό την επίβλεψη του Επίκουρου καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Μέρος της εργασίας παρουσιάστηκε στο 9<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής «Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη», που διεξήχθη στην Αθήνα, με τίτλο ίδιο με την παρούσα εργασία.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και την ευγνωμοσύνη μου σε όλους εκείνους που συνέβαλαν με τον τρόπο τους, έμμεσα ή άμεσα, στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο καθηγητή κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, ο οποίος με τίμησε με την εμπιστοσύνη, που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Με στήριξε με τις γνώσεις του και με την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, και αποτέλεσε για μένα παράδειγμα σωστής και μεθοδευμένης εργασίας. Σημαντική ήταν, επίσης, η βοήθειά του, στην συγγραφή και διόρθωση των εργασιών/δημοσιεύσεων που έγιναν στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Αντώνη Καραντώνη, και τον καθηγητή, της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κ. Δημήτρη Μανωλάκο που αποδέχθηκαν την πρόσκληση να συμμετέχουν ως μέλη στην Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή μου.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Χημικό Μηχανικό κ. Διονύση Καρούσο για την βοήθειά του και την στήριξή του καθ' όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ο χαρακτήρας του, το ήθος του και οι γνώσεις του με στήριξαν τόσο σε προσωπικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον απόφοιτο του Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» κ. Ευάγγελο Θουλιώτη για την υποστήριξη και την βοήθειά του κατά την διάρκεια του πρώτου πειραματικού μέρους της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υ.Δ. του εργαστηρίου Γενικής Χημείας Ρεβέκκα Κούτσικου και τον Χημικό Μηχανικό κ. Δημήτριο Βασιλακόπουλο που μου προσέφεραν την βοήθειά τους όσες φορές προέκυπτε τεχνικό πρόβλημα κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, ακόμη, τον κ. Πέτρο Σχοινά, χειριστή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, για την εξυπηρέτησή του και την βοήθειά του στον χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Σημαντική, επίσης, ήταν η στήριξη όλων των Υ.Δ. του εργαστηρίου Γενικής Χημείας, και θα ήθελα να ευχαριστήσω ονομαστικά την Νικολίνα Χρονοπούλου, την Μυρτώ Δαρδαβίλα, και τον Δημήτρη Τσούκληρη.

Ακόμη, σημαντική ήταν η στήριξη όλων των συμφοιτητών μου, του Δ.Π.Μ.Σ, με ιδιαίτερη αναφορά στους Βασιλική Καλπακιώτη και Κωνσταντίνο Κωνσταντινόπουλο. Επίσης, σημαντικός ήταν ο ρόλος των φίλων μου, Χριστίνας Φ., Χριστίνας Σ., Βούλας, Γεωργίας, Λένας και Βασίλη, οι οποίοι με την αγάπη τους και την υπομονή τους συντέλεσαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, και στον αδερφό μου Νίκο, οι οποίοι με στηρίζουν σε κάθε «βήμα» της ζωής μου.

*Θωμαή Μακρή*

*Αθήνα, Ιούλιος 2013*



## Περίληψη

---

Κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης νανοσύρματα θειούχου χαλκού ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ), με διάμετρο η οποία κυμαινόταν από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες nm και μήκος μερικών  $\mu\text{m}$ . Η παρασκευή έγινε με τη χρήση αραιών, όξινων ( $\text{pH} = 0.8$ ) υδατικών διαλυμάτων ιόντων  $\text{Cu(II)}$ , θειουρίας ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) και  $\text{HCl}$  επί υποστρωμάτων αγωγίμου γυαλιού (FTO) και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποθέματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την κρυσταλλική τους δομή, τη μορφολογία και τη σύστασή τους, με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροανάλυση διασποράς ακτίνων X (EDX). Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης και της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού στις ιδιότητες των αποθεμάτων και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τη λήψη νανοσυρμάτων  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Στα προϊόντα της απόθεσης ανιχνεύθηκαν κυρίως ενώσεις του  $\text{Cu(I)}$ , και συγκεκριμένα παραλλαγές του χαλκοσίτη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) και του τζουρλεΐτη ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ). Διαπιστώθηκε ότι οι κρίσιμοι παράγοντες για τη λήψη της μορφολογίας νανοσύρματος είναι η χρήση υδροχλωρικού οξέος στο διάλυμα απόθεσης, σε συνδυασμό με την εφαρμογή τετραγωνικών παλμών δυναμικού, συχνότητας 1 Hz. Ο μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης διερευνήθηκε διεξοδικά με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμμετρίας.

## *A b s t r a c t*

---

In the present diploma thesis, nanowires of copper sulfide ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) were prepared using the pulse electrodeposition process. These wires varied in diameter from tens to hundreds of nm and had a length of a few  $\mu\text{m}$ . The electrodeposition procedure was held on conductive glass substrates (FTO) at room temperature, utilizing very acidic ( $\text{pH} = 0.8$  adjusted by HCl or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dilute solutions of Cu(II) ions (copper sulfate) and thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) without additives. The crystal structure, morphology and chemical composition of the samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) techniques, respectively. The effect of the pulse electrodeposition process parameters and the composition of the chemical bath on the properties of the resulting compounds were investigated. The optimum conditions for the synthesis of  $\text{Cu}_x\text{S}$  nanowires were determined. The products of the deposition were mainly compounds of Cu(I), and more specifically variations of chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and djurleite ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ). It was found that the critical factors in the synthesis of nanowires morphology were the utilization of hydrochloric acid in the solution in association with the use of rectangular potential pulses, with a frequency of 1 Hz. The mechanism of electrodeposition was investigated thoroughly by cyclic voltammetry.

## *Εισαγωγή*

---

Τα σουλφίδια του χαλκού ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) περιλαμβάνουν ενώσεις, οι οποίες λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων τους είναι κατάλληλες για εφαρμογές που εκτείνονται από ηλιακά στοιχεία και οπτικά φίλτρα μέχρι διατάξεις υπεριονικών κρυστάλλων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διάφορες, «ελλειμματικές σε χαλκό» φάσεις σουλφιδίων του υποχαλκού ( $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ ), που συνιστούν μια σειρά «εκφυλισμένων» ημιαγωγών τύπου  $p$ , η οπτική και ηλεκτρική συμπεριφορά των οποίων (ενεργειακό χάσμα, αγωγιμότητα, οπτικές σταθερές) εξαρτάται από την ακριβή σύσταση της εκάστοτε φάσης. Οι δυσκολίες στην παραγωγή ευμεγέθων μονοκρυστάλλων των ποικίλων ενώσεων στο σύστημα  $\text{Cu-S}$ , η οποία οφείλεται στην πολυπλοκότητα του διαγράμματος φάσεων στις περιοχές συστάσεων με τεχνολογικό ενδιαφέρον, έχει σαν αποτέλεσμα την επικέντρωση της έρευνας που διεξάγεται διεθνώς στη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό πολυκρυσταλλικών μορφολογιών (λεπτά φιλμ) και νανοδομών (αναρτημένων σε επιφάνεια ή σε κολλοειδή διασπορά) των υλικών αυτών.

Οι νανοδομές ημιαγωγών αποτελούν δομικούς «λίθους» για την κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων τέταρτης γενεάς, όπως για παράδειγμα υβριδικές διόδους ανόργανων-οργανικών φάσεων, κατανεμημένες ετεροδομές, και υβριδικά στοιχεία νανοκρυστάλλων-πολυμερών, οι οποίες προσφέρουν τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές κυψελίδες μονοκρυστάλλων και πολυκρυσταλλικών φιλμ. Μονοδιάστατες νανοδομές, όπως συστοιχίες νανοσυρμάτων σε κατάλληλες διατάξεις, έχουν εξαιρετικά ενδιαφέρουσες φωτοηλεκτρικές ιδιότητες, που σχετίζονται τόσο με την απορρόφηση φωτονίων όσο και τον διαχωρισμό και τη μεταφορά του φωτοηλεκτρικού φορτίου. Ωστόσο, οι συνήθεις μέθοδοι παραγωγής νανοσυρμάτων απαιτούν ακριβό εξοπλισμό και περιλαμβάνουν σύνθετες τεχνικές στις οποίες χρησιμοποιούνται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και τοξικά αντιδραστήρια ή/και υποστρώματα με καθοδηγητικό σχεδιάτυπο που πρέπει να απομακρυνθεί με το πέρας της διεργασίας. Νανοφάσεις σουλφιδίων με διάφορες μορφολογίες έχουν παραχθεί κυρίως με υδροθερμικές μεθόδους σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες. Από τις σχετικές εργασίες, διαπιστώνεται, ότι οι μελέτες που αφορούν την παραγωγή νανοσυρμάτων είναι πολύ λίγες: π.χ., αναφέρεται η παρασκευή κρυσταλλικών νανοσυρμάτων χαλκοσίτη με επίδραση αερίου  $\text{H}_2\text{S}$  σε μεταλλικό χαλκό [1].

Με την παρούσα τεχνική, τα νανοσύρματα  $Cu_xS$  παρασκευάζονται από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, χωρίς να απαιτείται η χρήση καθοδηγητικού σχεδιάτυπου. Η μέθοδος στηρίζεται στην ηλεκτρολυτική απόθεση σουλφιδίων του χαλκού υπό καθεστώς παλμικού δυναμικού από όξινα, υδροχλωρικά διαλύματα αλάτων δισθενούς χαλκού και θειουρίας [2]. Η θειουρία [Tu;  $(NH_2)_2C=S$ ] χρησιμοποιείται κοινώς ως πηγή θείου κατά τη χημική απόθεση ημιαγωγικών φιλμ σουλφιδίων των μετάλλων από αλκαλικά υδατικά λουτρά, όπου υδρολύεται προς θειο-ιόντα ( $HS^-$  ή  $S^{2-}$ ), αλλά χρησιμοποιείται επίσης ευρέως ως οργανικό πρόσθετο στα όξινα θειικά λουτρά ηλεκτρολυτικής παραγωγής του χαλκού με σκοπό τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των αποθεμάτων του μετάλλου δια της επιβράδυνσης της ηλεκτροαναγωγής με μερική παρεμπόδιση ενεργών θέσεων στην καθοδική επιφάνεια [3, 4]. Στην παρούσα εργασία, διαπιστώνεται ότι η χρήση θειουρίας σε όξινο περιβάλλον σε συνδυασμό με την παρουσία χλωριόντων μπορεί να οδηγήσει στην ηλεκτροχημική σύνθεση ενώσεων θειούχου χαλκού με μορφολογία που εξαρτάται από τις ηλεκτρικές παραμέτρους της διεργασίας.

## **Εισαγωγή στην νανοτεχνολογία**

---

Η νανοεπιστήμη αναφέρεται σε φαινόμενα που διέπουν τη συμπεριφορά υλικών σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, με αποτέλεσμα να αποκτούν διαφορετικές ιδιότητες από ότι σε μεγαλύτερη κλίμακα [5].

Η νανοτεχνολογία αφορά τον έλεγχο και τον χειρισμό της ύλης σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο και στην παρασκευή ενώσεων και υλικών σε νανοκλίμακα (διαστάσεις μικρότερες από 100 nm) [6]. Ουσιαστικά η νανοτεχνολογία παρέχει τη δυνατότητα για χειρισμό της ύλης σε μοριακό και ατομικό επίπεδο, με στόχο τη δημιουργία μεγαλύτερων δομών με ουσιαστικά νέα μοριακή οργάνωση [7].

Στη νανοκλίμακα η φυσική και η χημεία συναντώνται και δημιουργούνται καινοφανείς ιδιότητες ενώ οι θεμελιώδεις ιδιότητες υλικών και συστημάτων εξαρτώνται από το μέγεθός τους με έναν τρόπο, που δε συμβαίνει σε καμιά άλλη κλίμακα [8]. Οι νανοτεχνολογίες εκμεταλλεύονται αυτές τις ιδιότητες με στόχο να παράγουν νέα βελτιωμένα υλικά, συσκευές και συστήματα με νέες ιδιότητες και λειτουργίες.

Ως νανοϋλικά ορίζονται τα υλικά τα οποία έχουν δομημένα στοιχεία με τουλάχιστον μία διάσταση με μέγεθος 100 nm ή μικρότερη.

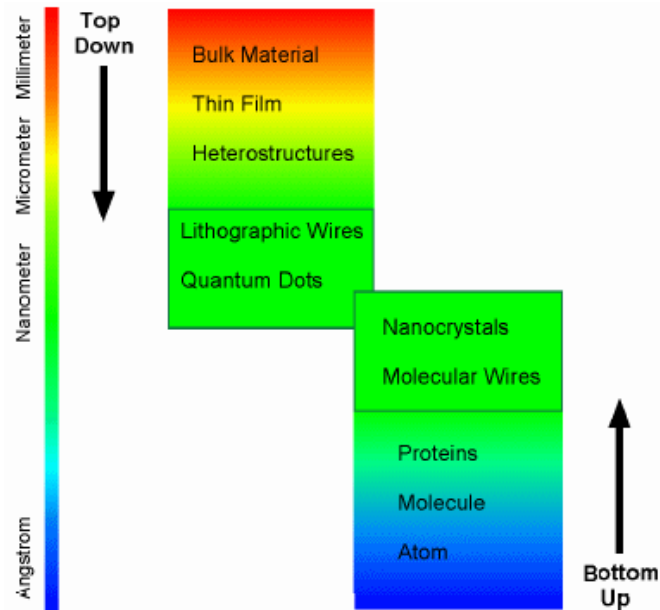
Οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να διαφέρουν στην νανοκλίμακα για δύο κυρίως λόγους [9]. Πρώτον, τα νανοϋλικά έχουν σχετικά μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με την ίδια μάζα υλικού μεγαλύτερου όμως σχήματος. Αυτό μπορεί να κάνει τα υλικά περισσότερο χημικά ενεργά (σε κάποιες περιπτώσεις, υλικά που είναι αδρανή στην μεγαλύτερη μορφή τους, είναι ενεργά όταν παράγονται στην νανοκλίμακα) και επιδρά στην αντοχή ή στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Δεύτερον, τα κβαντικά φαινόμενα μπορεί να αρχίσουν να υπερέχουν στην συμπεριφορά της ύλης στη νανοκλίμακα επηρεάζοντας την οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά των υλικών.

Η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στους τομείς της ηλεκτρονικής (π.χ. συσκευές στερεάς κατάστασης), της ιατρικής (π.χ. διαγνωστική και θεραπευτική ιατρική) και της ενέργειας (π.χ. παραγωγή, μετατροπή, αποθήκευση, εξοικονόμηση ενέργειας).

### **1.1. Μέθοδοι παραγωγής νανοϋλικών**

Οι μέθοδοι παρασκευής των νανοϋλικών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες τακτικής: στις προσεγγίσεις «πάνω προς τα κάτω» (top down) και στις προσεγγίσεις «κάτω προς τα πάνω» (bottom up) [10]. Η μέθοδος Top-down ξεκινάει από όγκο υλικού επιθυμητής σύνθεσης και πετυχαίνει διαστάσεις νανοκλίμακας με τεχνικές λιθογραφίας, οι οποίες χαράζουν ουσιαστικά την επιθυμητή δομή εκτός του υλικού. Τέτοιες μέθοδοι κυριάρχησαν στην επεξεργασία των υλικών, τον προηγούμενο αιώνα και εξακολουθούν να είναι ακόμη σημαντικές για την παραγωγή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Ωστόσο, καθώς η επιθυμητή κλίμακα μήκους των συσκευών και των διαφόρων εφαρμογών γίνεται όλο και μικρότερη, αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να επιτύχει τα επιθυμητά αποτελέσματα [11]. Αυτό είναι εν μέρει ένα πρακτικό πρόβλημα; οι τεχνικές για να χαραχθούν όλο και μικρότερες δομές είναι δύσκολο να βρεθούν.

Από την άλλη μεριά, η μέθοδος παραγωγής Bottom-up μιμείται τον φυσικό τρόπο αυτό-οργάνωσης/διάταξης ατόμων στο χώρο για να σχηματίσει ολοένα και μεγαλύτερες δομές (1 σωματίδιο με διάμετρο 3 nm αποτελείται από 3000-5000 άτομα). Τέτοιες τεχνικές περιλαμβάνουν ελεγχόμενη κρυστάλλωση των υλικών από πηγή σε αέρια ή υγρή κατάσταση, και συνήθως παράγουν ομοιόμορφες και προσανατολισμένες δομές νανομετρικής κλίμακας. Οι νανοδομές μπορούν να σχηματισθούν εντός διαλύματος, αερίου ή επί της επιφάνειας στερεού υποστρώματος. Η επίταξη είναι ένας γενικός όρος για την προσανατολισμένη ανάπτυξη ενός κρυσταλλικού υλικού πάνω σε μία επιφάνεια [12]. Οι νανοδομές που παράγονται από αυτή την τεχνική, εμφανίζουν όμοια προσανατολισμένη κρυσταλλική δομή με το υπόστρωμα [13]. Η πλειοψηφία των μεθόδων παραγωγής νανοδομών ανήκει στην δεύτερη κατηγορία.



Σχήμα 1. Προσέγγιση σε δομές νανοκλιμάκων.

Οι όροι που χρησιμοποιούνται για το σχήμα των νανοϋλικών (δύνανται να είναι σφαιρικό, κυλινδρικό, ή ακανόνιστο) και είναι οι εξής [14]:

(α) **Νανოსωματίδια (0 D)**: Όταν και οι τρεις διαστάσεις των σωματιδίων βρίσκονται στην νανοκλίμακα, αναφέρονται ως ισοαξονικά (ισομεγέθη) νανოსωματίδια ή νανοκρύσταλλοι ή κβαντικές τελείες.

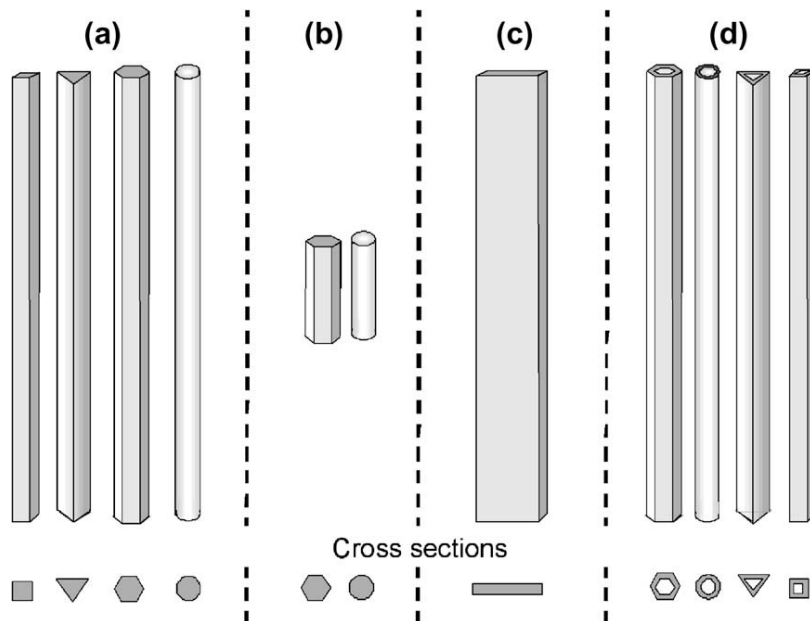
(b) **Μονοδιάστατες νανοδομές (1 D)**: Όταν οι δύο διαστάσεις βρίσκονται στη νανοκλίμακα και η τρίτη είναι μεγαλύτερη, δημιουργώντας έτσι μια επιμήκη δομή. Αναφέρονται γενικά ως νανοσωλήνες, νανοϊνες, νανοςύρματα, νανοζώνες ή νανοράβδοι, ανάλογα με το εάν είναι συμπαγή ή όχι, ευθύγραμμο, πεπλατυσμένα ή μικρού μήκους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα: οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs).

(c) **Νανομεμβράνες (2 D)**: Τα σωματίδια που διαθέτουν μόνο μία διάσταση στη νανοκλίμακα. Για παράδειγμα ο άργιλος (layered double hydroxides, LDHs).

## 1.2. Μονοδιάστατες νανοδομές

Με την ανάπτυξη της σύγχρονης επιστήμης, οι μονοδιάστατες δομές με διαμέτρους νανομέτρων έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της εξαιρετικής καταλληλότητάς τους στην αξιοποίησή τους στην κατανόηση των θεμελιωδών εννοιών σχετικά με τον ρόλο των επιπτώσεων του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement) και των εφαρμογών που έχουν στον τομέα της νανοηλεκτρονικής [15].

Οι μονοδιάστατες δομές (Σχήμα 2) όπως π.χ. τα νανοσύρματα, οι νανοσωλήνες, οι νανοζώνες και οι νανοράβδοι παρουσιάζουν ασυνήθιστη συμπεριφορά σε σχέση με το μεγαλύτερο μέρος των αντιστοιχιών τους, όπως π.χ. την εκδήλωση των κβαντικών φαινομένων στην μεταφορά ηλεκτρονίων εντός των μεταλλικών νανοσυρμάτων [16], την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της σκληρότητας, έχουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Ειδικότερα, τα νανοσύρματα είναι κατάλληλα για τη διερεύνηση της εξάρτησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων σχετικά με τη μείωση του μεγέθους. Τείνουν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στις λειτουργικές μονάδες μελλοντικών ηλεκτρονικών, οπτοηλεκτρονικών, ηλεκτροχημικών, αισθητηριακών και ηλεκτρομηχανικών συσκευών με διαστάσεις νανοκλίμακας [17,18].



**Σχήμα 2.** Σχηματική απεικόνιση της μορφολογίας των μονοδιάστατων νανοδομών: (a) νανοσύρματα (NWs), νανοϊνες, (b) νανοράβδοι (NRs), (c) νανοζώνες (NBs) ή νανοταινίες και (d) νανοσωλήνες (NTs).



Τα νανοσύρματα είναι μονοδιάστατα συστήματα ατόμων των οποίων το πάχος είναι της τάξης των  $10^{-7}$  έως  $10^{-9}$  μέτρα και το μήκος μπορεί να φθάνει το χιλιοστό. Όπως συμβαίνει και στα νανοσωματίδια, καθώς μικραίνουν οι διαστάσεις των νανοσυρμάτων παρατηρούνται φαινόμενα που πηγάζουν από τον κβαντικό περιορισμό. Για τον λόγο αυτό συχνά καλούνται και κβαντικά σύρματα (quantum wires) ειδικά στην περίπτωση των λεπτών και υπέρλεπτων νανοσυρμάτων. Παρά το ότι τα συστήματα αυτά καλούνται μονοδιάστατα από τεχνικής πλευράς δεν ισχύει κάτι τέτοιο, αφού έχουν διατομές με διάφορα διαμετρήματα. Λειτουργικά όμως μπορεί να θεωρηθούν ως μονοδιάστατα συστήματα αφού ένα ηλεκτρόνιο δύναται να κινηθεί εντός τους σε μια μόνον διάσταση [19].

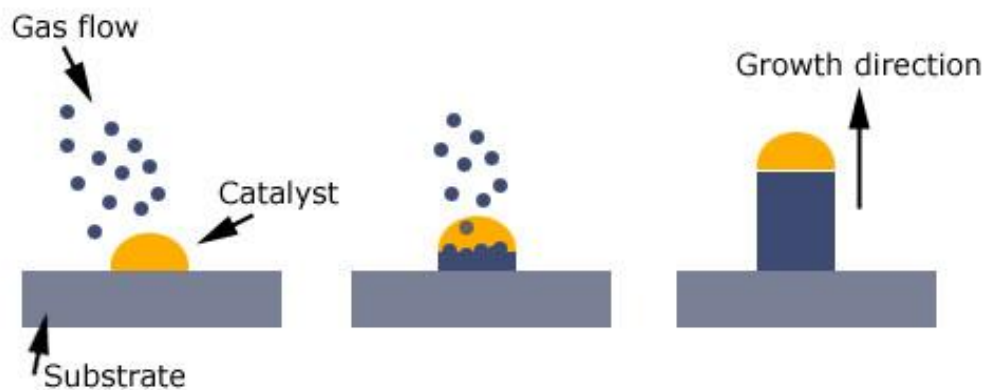
### **1.3. Τεχνικές παρασκευής νανοσυρμάτων**

#### **1.3.1. Κρυσταλλική ανάπτυξη ατμού-υγρού-στερεού**

Η μέθοδος ατμού-υγρού-στερεού (Vapor-Liquid-Solid, VLS Growth) είναι μια συνηθισμένη τεχνική για την παραγωγή νανοσυρμάτων αυθόρμητης ανάπτυξης. Από την μέθοδο αυτή, μπορούν να παραχθούν κρυσταλλικά νανοσύρματα από ορισμένα υλικά ημιαγωγών. Χρησιμοποιεί ως πηγή είτε σωματίδια αποκολλημένα με λέιζερ είτε ένα αέριο τροφοδοσίας όπως το σιλάνιο [20].

Η μέθοδος απαιτεί την χρήση ενός καταλύτη. Για τα νανοσύρματα οι ιδανικοί καταλύτες είναι νανοσυμπλέγματα υγρών μετάλλων, που μπορούν είτε να αυτοσυναρμολογούνται σε ένα λεπτό φιλμ με απομάκρυνση του νερού, είτε να αποτίθενται στο υπόστρωμα σε κολλοειδή μορφή.

Όπως παριστάνεται στο Σχήμα 3, η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων σε μια κατεύθυνση πραγματοποιείται με δέσμευση των σταγονιδίων (droplets), που βρίσκονται στην αέρια φάση από τον καταλύτη, τα οποία στην συνέχεια καθιζάνουν στην επιφάνεια απόθεσης, με αποτέλεσμα να έχουμε μονοδιάστατη ανάπτυξη.



Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών με τη μέθοδο VLS.

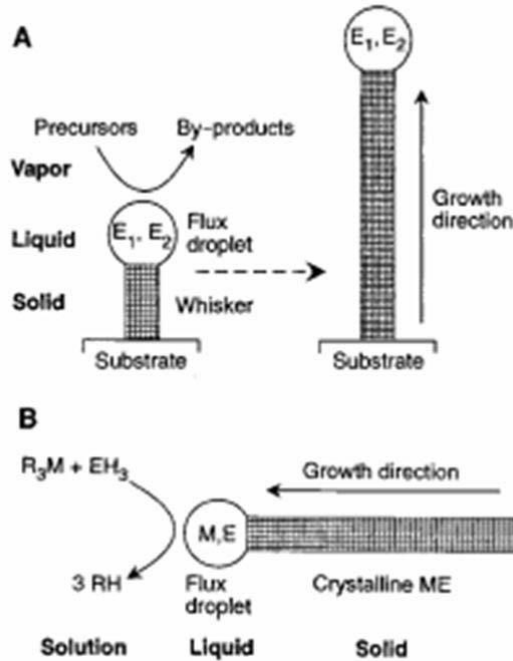
### 1.3.2. Κρυσταλλική ανάπτυξη σε διάλυμα (ή ρευστό)-υγρού στερεού

Τα μεταλλικά σωματίδια μπορούν να υποστηρίξουν την ανάπτυξη νανοσυρμάτων σε υδατικό περιβάλλον παρόμοια με την ανάπτυξη νανοσυρμάτων πάνω στην επιφάνεια από μία φάση ατμού (vapour phase). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης είτε ένα διάλυμα υγρού-στερεού (solution-liquid-solid SLS), στην περίπτωση σταθερών πιέσεων [21], είτε ένας μηχανισμός υπερκρίσιμου ρευστού-υγρού-στερεού (supercritical-fluid-liquid-solid SFSL), υπό υψηλές πιέσεις [22].

Κατά την μέθοδο SLS, ο διαλύτης απαιτεί υψηλό σημείο ζέσεως του υγρού σημείου, το οποίο είναι γενικά σταθερό μέχρι τους 400 °C, και χαμηλό σημείο τήξεως ανάπτυξης μετάλλου. Τα προσχηματισμένα μεταλλικά κolloειδή δρουν σαν φύτρα πυρηνογένεσης (nucleation seeds) για την αποσύνθεση των μεταλλοργανικών χημικών ουσιών και προκαλούν την πυρηνογένεση των μονοκρυσταλλικών συρμάτων. Ο μηχανισμός της εναπόθεσης του μετάλλου είναι παρόμοιος με αυτόν της μεθόδου VLS. Ωστόσο, η διεπαφή σωματιδίου – στερεού θα πρέπει να δημιουργηθεί ως ένα πρώτο βήμα, η οποία είναι ήδη παρούσα στις συμβατικές μεθόδους της VLS. Η διαφορά των μεθόδων VLS και SLS είναι ότι στη μέθοδο VLS το υλικό για την σύνθεση των νανοσυρμάτων βρίσκεται στη φάση ατμού ενώ στη μέθοδο SLS το υλικό είναι διαλυμένο μέσα σε διαλύτη (Σχήμα 4).

Παρόμοιες αντιδράσεις του καταλύτη αναμένονται σε μια διαδικασία ανάπτυξης με την μέθοδο SFSL, ενώ οι κύριες διαφορές είναι η υψηλότερη θερμοκρασία (<500 °C), οι υψηλές πιέσεις στην περιοχή 200-300 bar και πιο απλοί διαλύτες όπως π.χ. υδρογονάνθρακες (π.χ. εξάνιο και τολουόλιο) και CO<sub>2</sub>.

Τα κύρια πλεονεκτήματα των δύο διαδικασιών ανάπτυξης είναι το δυναμικό παραγωγής της μικρής διαμέτρου των μονοδιάστατων νανοσυρμάτων (4-10 nm) με περιορισμένη κατανομή σε υψηλές αποδόσεις [23].



**Σχήμα 4.** Σχηματική απεικόνιση των διαφορών και των ομοιοτήτων των μεθόδων: (A) VLS και (B) SLS.

### 1.3.3. Εξάτμιση – συμπύκνωση

Αναφέρεται ως μέθοδος ατμού - στερεού (Vapor-Solid, VS) και έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση οξειδίων μετάλλων ή ημιαγωγικών νανοϋλικών, απουσία μεταλλικών καταλυτών. Η μέθοδος έχει αποδειχθεί κατάλληλη για την σύνθεση νανοσυρμάτων οξειδίου και νανοράβδων (Guozhong Cao et al.). Με τον συγκεκριμένο μηχανισμό ανάπτυξης νανοϋλικών, πραγματοποιείται εξάτμιση του υλικού, με αποτέλεσμα την δημιουργία νανοσυρμάτων από κρυστάλλους κατά τη συμπύκνωση του υλικού πάνω στην επιφάνεια. Τα νανοσύρματα και οι νανοράβδοι που αναπτύσσονται είναι συνήθως ενιαίοι κρύσταλλοι με λίγες ατέλειες. Σε όλες τις περιπτώσεις, σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των ατόμων διαδραματίζει το υπόστρωμα, το οποίο μπορεί να είναι πολύ τραχύ, γεγονός που δεν βοηθάει στην διάχυση των χημικών στοιχείων και στην πυρηνογένεση.

Τα νανοσύρματα αναπτύσσονται απευθείας στη φάση ατμών χωρίς την παρουσία μεταλλικού καταλύτη. Μερικές φορές οι συνθήκες κενού χρειάζονται για την δημιουργία των φάσεων ατμών από την πρώτη ύλη. Αυτό συμβαίνει γιατί κάποια υλικά δεν μπορούν να

εξαχρωθούν στην κανονική ατμόσφαιρα, οπότε για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει να προστεθούν επιπλέον υλικά για να αντιδράσουν με την πρώτη ύλη [24].

Ο σχηματισμός των νανοσυρμάτων οφείλεται στην ανισοτροπική ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων, η οποία οφείλεται σε αναπόφευκτα, τυχαία σφάλματα, όπως π.χ. εξαρμόσεις κοχλίας, και αυτό-καταλυτικό σχηματισμό μεταλλικού στρώματος διαβροχής. Οι διαφορετικές πτυχές σε έναν κρύσταλλο έχουν συνήθως διαφορετικό ρυθμό ανάπτυξης. Τέλος, με την συγκεκριμένη μέθοδο, δεν υπάρχει έλεγχος της διεύθυνσης ανάπτυξης των νανοσυρμάτων και η ανάπτυξή τους είναι αυθόρμητη.

#### **1.3.4. Διάλυση–συμπύκνωση**

Η μέθοδος διαφέρει από την μέθοδο της εξάτμισης – συμπύκνωσης. Η ανάπτυξη των στοιχείων γίνεται πρώτα με διάλυσή τους μέσα σε ένα διαλύτη ή ένα διάλυμα και στην συνέχεια διαχέονται μέσω του διαλύτη ή του διαλύματος και εναποτίθενται στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την αυθόρμητη ανάπτυξη των νανοσυρμάτων ή των νανοράβδων. Τα νανοςύρματα με αυτή την μέθοδο μπορούν να έχουν μέσο μήκος < 500 nm και μέση διάμετρο ~ 60 nm. Τέλος, η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση διαφόρων μεταλλικών νανοσυρμάτων από διαλύματα (Guozhong Cao et al.).

#### **1.3.5. Ανακρυστάλλωση δια μηχανικών τάσεων**

Είναι μια μέθοδος σύνθεσης νανοσυρμάτων αυθόρμητης ανάπτυξης, όπου εφαρμόζεται πίεση σε στερεά υπό υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται νανοςύρματα με διαμέτρους μικρότερες από 50 nm. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσυρμάτων είναι ανάλογος με την πίεση και η ανάπτυξη οφείλεται σε ατέλειες της επιφάνειας στη βάση του νανοςύρματος, όπου λαμβάνει χώρα και η διαδικασία ανάπτυξής του [25].

#### **1.3.6. Υδροθερμική μέθοδος**

Στην υδροθερμική μέθοδο γίνεται αντίδραση σε υδατικό περιβάλλον υπό πίεση κορεσμένων ατμών (pressure of vapor saturation) ενώ η θερμοκρασία είναι συνήθως πάνω από 100 °C. Η παραγόμενη πίεση μέσα στον αντιδραστήρα δεν εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία της

αντίδρασης, αλλά επίσης στηρίζεται και σε άλλους πειραματικούς παράγοντες, όπως π.χ. η ποσότητα του υγρού που παράγεται, η ύπαρξη διάφορων διαλυμένων αλάτων κλπ. [26]. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η γρήγορη κινητική της αντίδρασης, οι μικροί χρόνοι διεργασίας, η καθαρότητα της φάσης, η υψηλή κρυσταλλικότητα και το χαμηλό κόστος της διαδικασίας [27].

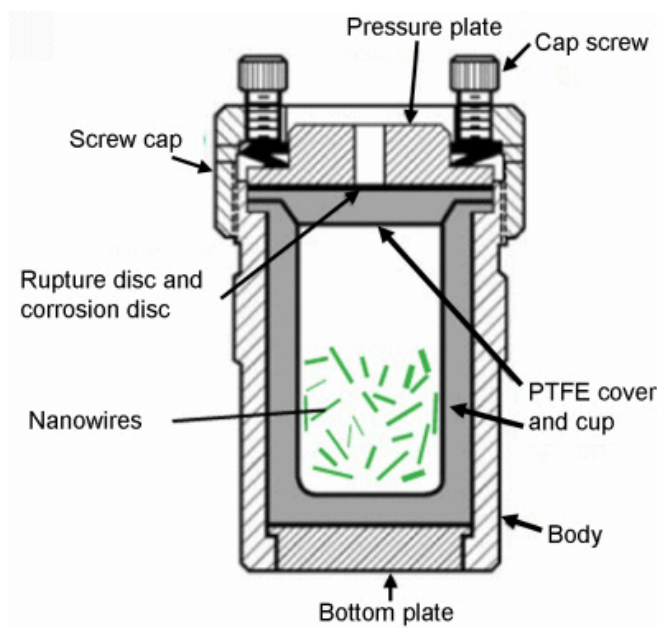
Σε ένα σύστημα υδροθερμικής αντίδρασης, το νερό αποτελεί το κύριο μέσο αντίδρασης. Επομένως, πολλά ανόργανα άλατα που αποτελούν την πηγή των ανόργανων μεταλλικών ιόντων, μπορούν να διαλυθούν καλά. Επιπλέον, το νερό είναι αρκετά ωφέλιμο για την εισαγωγή μικρών μορίων συντονισμού (π.χ. αιθυλοδιαμίνη, ένυδρη υδραζίνη, αιθυλοδιαμίνη τετραοξικού οξέος και πολυβινυλοπυρρολιδίνη) που προσαρμόζουν την ανάπτυξη των τελικών νανοκρυστάλλων [26].

Στην υδροθερμική διαδικασία, θα πρέπει να δοθεί προσοχή στην τιμή του pH αλλά και στην συγκέντρωση του μονομερούς. Μια κατάλληλη τιμή του pH μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό υδρόλυσης των ανόργανων αλάτων και των ανιόντων (π.χ. της θειουρίας και του θειοακεταμιδίου) [28], ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του μονομερούς ευνοεί τους νανοκρυστάλλους που αναπτύσσονται ανισοτροπικά κατά μήκος ενός διαμήκου άξονα[29].

### 1.3.7. Θερμικές μέθοδοι οργανικού διαλύτη

Οι ιδιότητες του διαλύτη, όπως π.χ. η πολικότητα, το ιξώδες κλπ., έχουν ισχυρές επιδράσεις στη διαλυτότητα και τη μεταφορά των προδρόμων ενώσεων σε μεθόδους σύνθεσης βασισμένες σε υγρές φάσεις (liquid-based synthesis). Τα χαρακτηριστικά του διαλύτη ελέγχουν τη δραστηριότητα, τα σχήματα, τα μεγέθη και τις φάσεις των τελικών δειγμάτων. Διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα αντίδρασης, αντί για νερό (solvothermal synthesis).

Σε σύγκριση με την υδροθερμική μέθοδο, μπορούν να επιλεγούν περισσότεροι διαλύτες με ειδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να ανυψωθεί σε υψηλότερες τιμές [26].



**Σχήμα 5.** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της υδροθερμικής μεθόδου και της θερμικής μεθόδου με οργανικό διαλύτη για την σύνθεση νανοσυρμάτων.

### 1.3.8. Ανάπτυξη υποβοηθούμενη από οξείδια

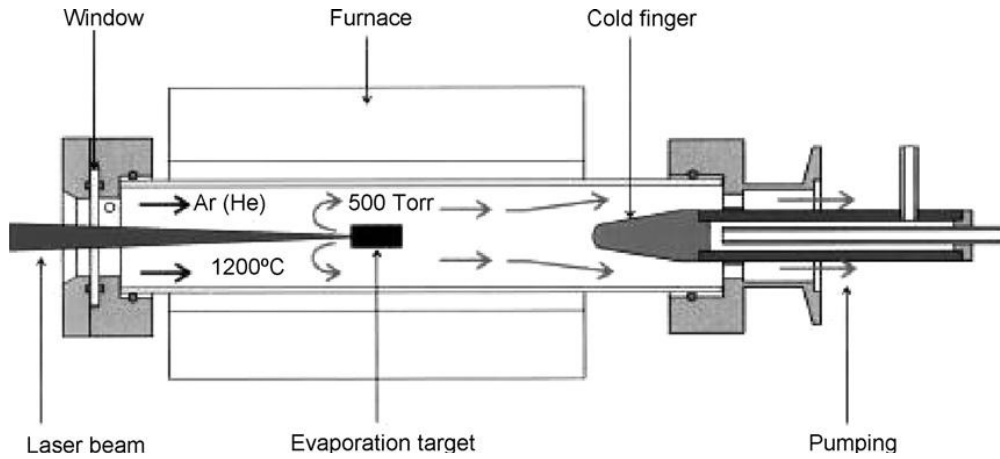
Ένας άλλος μηχανισμός ανάπτυξης μονοδιάστατων νανοδομών είναι η ανάπτυξη με την βοήθεια οξειδίου (oxide-assisted growth, OAG), κατά την οποία ένα λεπτό περίβλημα οξειδίου σχηματίζεται γύρω από τον ημιαγωγικό πυρήνα [30] και παθητικοποιεί την επιφάνεια [13].

Δεν συμμετέχουν μεταλλικά στοιχεία ή καταλύτες ούτε στην πρώτη ύλη αλλά ούτε και στα νανοσύρματα. Το αρχικό υλικό είναι οξείδιο και τα νανοσύρματα δεν είναι σε μορφή οξειδίου. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: 1. τα νανοσύρματα είναι εξαιρετικά καθαρά, δεδομένου ότι δεν υπάρχει κάποιος καταλύτης, 2. το ντοπάρισμα των νανοσυρμάτων μπορεί να επιτευχθεί εύκολα αφού η πειραματική διάταξη είναι παρόμοια με αυτή της τεχνικής εφαρμογής λέιζερ. Η τυπική διάμετρος των νανοσυρμάτων είναι περίπου 20 nm και το μήκος τους είναι αρκετές εκατοντάδες μικρόμετρα [24]. Η μέθοδος είναι πολύ κοινή για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων ελεύθερης τοποθέτησης (free-standing) [13]. Η ανάπτυξη των ημιαγωγικών νανοσυρμάτων με αυτό τον μηχανισμό έχει αναφερθεί για δύο διαφορετικές μεθόδους. (1) την αποκόλληση με παλμικό λέιζερ (pulsed laser ablation) και (2) για τις απλές τεχνικές εξάτμισης (evaporation techniques).

### 1.3.8.a. Αποκόλληση με παλμικό λέιζερ (pulsed laser ablation)

Η μέθοδος αποτελεί μια ευέλικτη τεχνική κατά την οποία ένα στερεό υλικό εξατμίζεται μέσω υψηλής ενέργειας παλμικού λέιζερ. Ακόμη και αν η θερμοκρασία κατά την διάρκεια του παλμού είναι αρκετά υψηλή, η συνολική θερμοκρασία του υλικού είναι γενικά χαμηλή σε σύγκριση με την μέθοδο της θερμικής εξάτμισης [13].

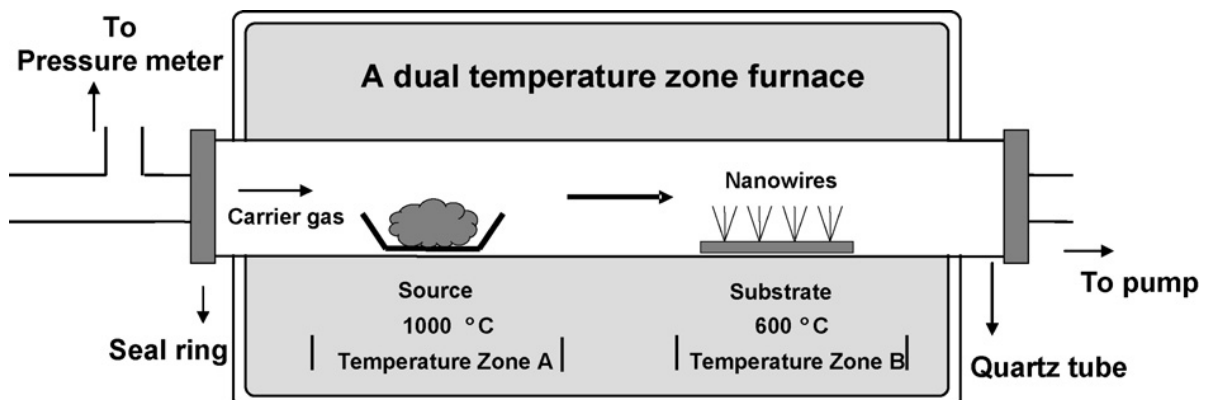
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την σύνθεση νανοσυρμάτων, παρουσιάζει η τεχνική της εφαρμογής παλμικού λέιζερ με την οποία μπορούν να λαμβάνονται μεγάλες ποσότητες νανοσυρμάτων απευθείας από την στερεά πρώτη ύλη. Εξαιρετικά μικρά νανοσωματίδια είναι εύκολο να ληφθούν από την υψηλή θερμοκρασία που προκαλεί η εφαρμογή του λέιζερ. Αυτά τα νανοσωματίδια δρουν ως καταλύτες για την πυρηνογένεση και την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων. Η μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ανάπτυξης νανοσυρμάτων που περιέχουν περίπλοκες χημικές συνθέσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν έχει σημασία πόσα στοιχεία εμπλέκονται γιατί δεν είναι αναγκαίο για την προετοιμασία του στόχου για μία κρυσταλλική μορφή. Ένα απλό μίγμα των στοιχείων είναι αρκετά καλό ως υλικό εκκίνησης (source material, πρώτη ύλη). Τα υλικά αυτά αποκολλούνται σε φάση ατμών. Η αέρια φάση μπορεί εύκολα να μεταφερθεί στο υπόστρωμα όπου σχηματίζονται πυρήνες και αναπτύσσονται τα νανοςύρματα. Ένα υψηλής ενέργειας λέιζερ μπορεί να εξατμίζει τα στερεά υλικά σε σύντομο χρονικό διάστημα με μια διαδικασία εκτός θερμικής ισορροπίας. Τα μόρια που εξατμίζονται από το λέιζερ υψηλής ενέργειας έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια (περίπου 100 eV) και αυτό υποβοηθά σε μεγάλο βαθμό την χημική αντίδραση. Η τυπική διάμετρος των νανοσυρμάτων είναι 10-50 nm. Τέλος, κατά την διάρκεια της εφαρμογής της μεθόδου, η αντίδραση δεν είναι σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας [24].



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της μεθόδου αποκόλλησης με παλμικό λέιζερ.

### 1.3.8.b. Θερμική εξάτμιση

Η θερμική εξάτμιση (thermal evaporation) είναι συνήθως μια διαδικασία υψηλής θερμοκρασίας ατμού που χρησιμοποιείται για την απόθεση υλικών υψηλού σημείου τήξεως, όπου απαιτείται μεγάλη ενέργεια για να διασπαστούν οι ισχυροί χημικοί δεσμοί [13 παραπάνω]. Η θερμοκρασία και οι συνθήκες κενού είναι δύο κρίσιμες παράμετροι για αυτή την μέθοδο. Τυπικά υλικά κατάλληλα για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι τα οξειδία των μετάλλων, όπως π.χ. ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κλπ, και μερικοί ημιαγωγοί. Η κατασκευή αυτών των νανοσυρμάτων γίνεται με εξάτμιση σε υψηλές θερμοκρασίες υπό κενό ή σε αδρανή ατμόσφαιρα [24].

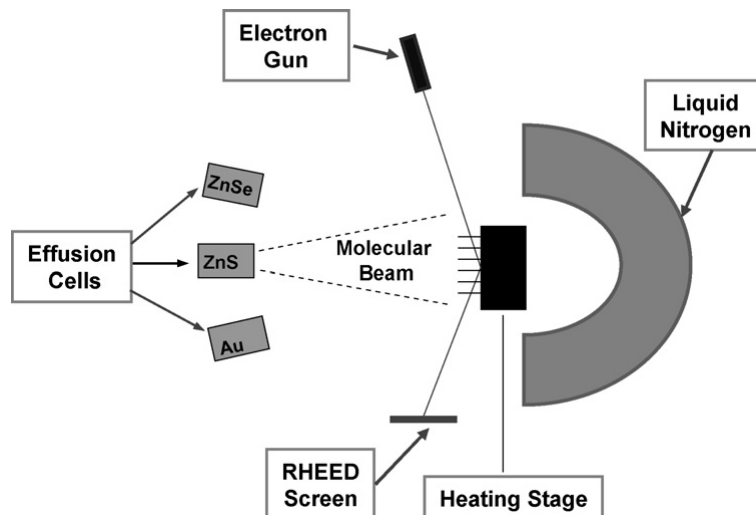


Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της μεθόδου θερμικής εξάτμισης [24].



### 1.3.9. Μέθοδος μοριακής/χημικής επίταξης δέσμης

Οι τεχνικές μοριακής και χημικής επίταξης δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE και chemical beam epitaxy, CBE) παρέχουν ένα ιδανικό καθαρό περιβάλλον ανάπτυξης, και μπορούν να ελέγχονται οι ατομικές δομές, όπως και οι διεπαφές (ή ετεροδομές). Σε συνδυασμό με την μέθοδο VLS, αυτές οι τεχνικές είναι ικανές να παράγουν υψηλής ποιότητας ημιαγώγιμα νανოსύρματα [24]. Σε αντίθεση με τις άλλες τεχνικές σύνθεσης, η μέθοδος της μοριακής επίταξης δέσμης βασίζεται στην μέθοδο της θερμικής εξάτμισης των σχηματιζόμενων φάσεων των στοιχείων υπό συνθήκες υψηλού κενού, τα οποία στοιχεία αντιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος προς σχηματισμό του επιθυμητού κρυσταλλικού πλέγματος [13]. Η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων υπό συνθήκες κενού είναι περίπου 0.2 m. Τα άτομα ή μόρια που εξατμίζονται από την πηγή συμπεριφέρονται σαν μια δέσμη, στοχεύοντας απευθείας στο υπόστρωμα. Η ανάπτυξη, η επιφανειακή δομή και η μόλυνση μπορούν να ελεγχθούν επί τόπου με ανακλώμενη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η τεχνική MBE έχει τα εξής πλεονεκτήματα: 1. το υψηλό κενό μπορεί να μειώσει την μόλυνση/οξειδωση της επιφάνειας του υλικού, 2. η χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης και ο αργός ρυθμός ανάπτυξης εμποδίζουν την αμοιβαία διάχυση στις νανοδομές, 3. είναι δυνατός ο επί τόπου έλεγχος της ανάπτυξης και 4. η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων μπορεί να μελετηθεί μεμονωμένα, αφού όλες οι παράμετροι μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια και ξεχωριστά [24].



Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση τεχνικής μοριακής επίταξης δέσμης.

### 1.3.10. Σύνθεση επί φόρμας/προτύπου

Με την τεχνική αυτή μπορούν να παρασκευασθούν νανοράβδοι, νανοσύρματα και νανοσωλήνες από πολυμερή, μέταλλα, ημιαγωγούς και οξείδια. Η μέθοδος είναι βασισμένη σε ένα διάλυμα ή σε μία κolloειδή διασπορά. Είναι λιγότερο ακριβή και εύκολα προσαρμόσιμη σε μαζική παραγωγή. Η διάμετρος, η πυκνότητα και το μήκος των νανοράβδων και των νανοσυρμάτων ελέγχονται ανεξάρτητα.

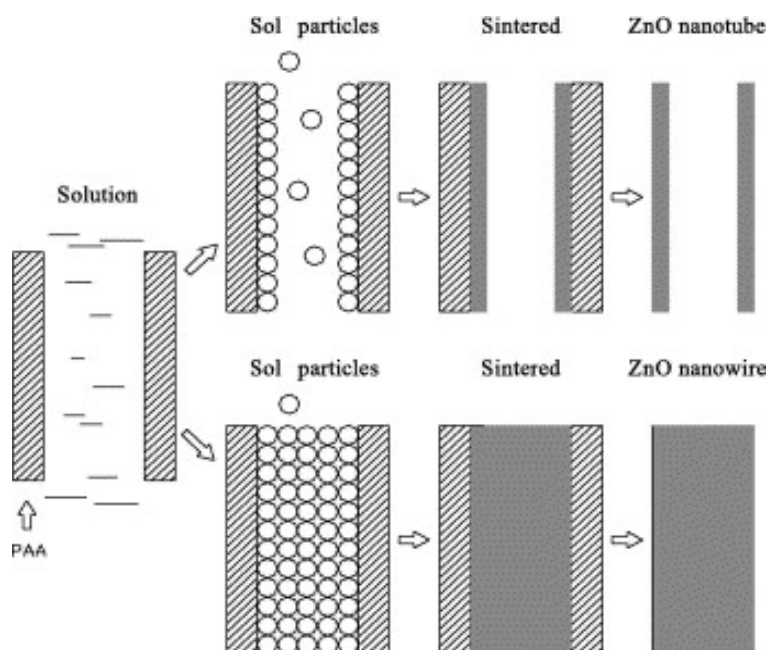
Οι μονοδιάστατες δομές μπορούν να παραχθούν είτε με πλήρωση είτε καλύπτοντας ένα υπόστρωμα ορισμένης δομής (πρότυπο) (host structure), χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές. Τα πιο γνωστά σκληρά πρότυπα με προκαθορισμένους πόρους είναι το οξείδιο του ανοδιωμένου αργιλίου (anodic aluminium oxide AAO) και οι πολυκαρβονικές μεμβράνες (polycarbonate membranes), τα οποία μπορούν να συμπληρωθούν ή να καλυφθούν με ένα λεπτό στρώμα του επιθυμητού υλικού, είτε ξεκινώντας από διαλύματα μεταλλοργανικών προδρόμων ενώσεων με ακόλουθη θερμόλυση, είτε με ηλεκτρόλυση, είτε με τεχνικές απόθεσης ατομικού στρώματος (atomic layer deposition ALD). Επίσης, κατάλληλη τεχνική για την πλήρωση των πόρων είναι ο ψεκασμός υψηλής πίεσης (high pressure injection). Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η ικανότητα να κατευθύνει την ανάπτυξη των μονοδιάστατων νανοσυρμάτων, είτε μέσω της χημικής μεταβολής της ηλεκτροαπόθεσης των μεταλλικών συρμάτων είτε της απευθείας ανάπτυξης. Χρησιμοποιούνται κατάλληλοι διαλύτες για την διάλυση της μεμβράνης έτσι ώστε να απελευθερώνονται οι νανοδομές. Επίσης, η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον. Ωστόσο, η σύνθεση χαρακτηρίζεται από την πολυκρυσταλλική φύση των παραγόμενων νανοσυρμάτων και νανοράβδων, την δυσκολία να βρεθούν τα κατάλληλα πρότυπα πόρων, με την επιθυμητή διάμετρο, μήκος και χημική επιφάνεια και την δυσκολία του να μην διακυβεύεται η ακεραιότητα των σχηματιζόμενων νανοσυρμάτων ή νανοράβδων κατά την απομάκρυνση του προτύπου [31].

#### 1.3.10.a. Πλήρωση από κolloειδή διασπορά (Colloidal dispersion filling)

Τα κolloειδή αιωρήματα παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας κατάλληλες τεχνικές επεξεργασίας λύματος-πηκτής (sol-gel processing techniques). Το πρότυπο τοποθετήθηκε σε ένα σταθερό κolloειδές διάλυμα (sol) για διάφορα χρονικά διαστήματα. Εάν το κolloειδές

διάλυμα έχει καλή διαβροχή (wettability) στο πρότυπο, τότε η τριχοειδής δύναμη (capillary force) το οδηγεί μέσα στους πόρους. Μετά το γέμισμα των πόρων με το διάλυμα, το πρότυπο αποσύρεται από το κolloειδές διάλυμα και ξηραίνεται [31]. Το δείγμα ερυθροπυρώθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες για την απομάκρυνση του προτύπου με ταυτόχρονη συμπύκνωση του sol-gel στις παραγόμενες νανοράβδους.

Η μέθοδος ένταξης υπερκρίσιμου ρευστού (Supercritical-fluid-inclusion) είναι ιδανική για τον σχηματισμό υψηλής πυκνότητας συστοιχιών νανοσυρμάτων μέσα σε πρότυπα ΑΑΟ, καθώς δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα φραγμού πόρων που συνδέονται με άλλες μεθόδους, π.χ. την ηλεκτροαπόθεση. Για παράδειγμα, η υψηλής πυκνότητας συστοιχίες νανοσυρμάτων Ge συνθέτονται με αυτή την μέθοδο [32].



**Σχήμα 9.** Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης μονοδιάστατων νανοδομών με χρήση τεχνικών επεξεργασίας sol-gel.

### 1.3.10.b. Πλήρωση από τήγμα ή διάλυμα

Τα μεταλλικά νανοσύρματα μπορούν επίσης να παρασκευαστούν με γέμισμα ενός προτύπου με τηγμένα μέταλλα (molten metals) [33]. Ένα παράδειγμα αποτελεί η παρασκευή των νανοσυρμάτων βισμούθιου από έγχυση υπό πίεση τηγμένου βισμούθιου μέσα στα νανοκανάλια ενός προτύπου ανοδικού αργιλίου [34]. Θεωρείται ότι τα μεμονωμένα

νανοσύρματα είναι μονοκρυσταλλικά (single crystal). Όταν εκτίθενται στον αέρα, τα νανοσύρματα βισμούθιου οξειδώνονται εύκολα [31].

Οι πολυμερικές λεπτές ίνες έχουν φτιαχτεί με πλήρωση ενός διαλύματος μονομερούς που περιείχε το επιθυμητό μονομερές και ένα διεγέρτη πολυμερισμού μέσα στους πόρους του προτύπου, ακολουθώντας τον επί τόπου πολυμερισμό [35].

Πρόσφατα, τα νανοσύρματα των μετάλλων, οξειδίων και ημιαγωγών έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας αυτοσυναρμολογούμενο πρότυπο μεσοπορώδους πυριτίας (self-assembled mesoporous silica).

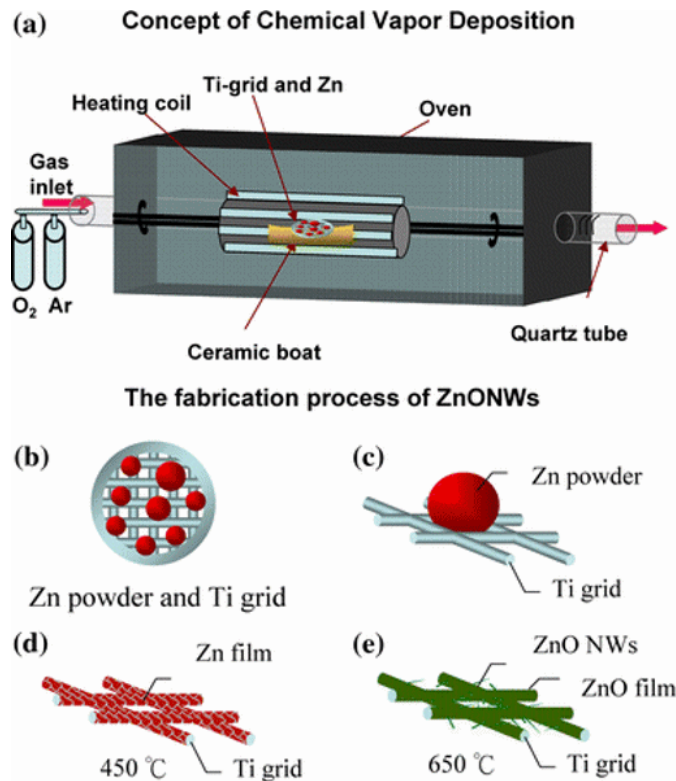
### **1.3.10.c. Μετατροπή από αντιδρώντα πρότυπα**

Οι νανοράβδοι ή τα νανοσύρματα μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας αναλώσιμα πρότυπα (consumable templates), όμως τα προκύπτοντα νανοσύρματα ή οι νανοράβδοι δεν είναι απαραίτητως διατεταγμένα σε ευθυγραμμισμένες συστοιχίες. Τα χημικά στοιχεία των νανοσυρμάτων μπορούν να προετοιμαστούν χρησιμοποιώντας μια αντίδραση καθοδηγητικού προτύπου. Πρώτα παρασκευάζονται τα νανοσύρματα ή οι νανοράβδοι από ένα στοιχείο (constituent element) και έπειτα αντιδρούν με τις χημικές ουσίες που περιέχουν άλλα επιθυμητά στοιχεία, για να σχηματίσουν τελικά τα προϊόντα. Οι νανοράβδοι μπορούν επίσης να παρασκευαστούν από αντίδραση πτητικών αλογονιδίων μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων με νανοσωλήνες άνθρακα, ώστε να σχηματισθούν στερεές νανοράβδοι καρβιδίου με διάμετρο 2 έως 30 nm και μήκους πάνω από 20 μm [36]. Ορισμένες πρωτεΐνες και πολυμερή χρησιμοποιούνται επίσης για να κατευθύνουν την ανάπτυξη των νανοσυρμάτων από μέταλλα ή ημιαγωγούς [31].

### **1.3.11. Χημική εναπόθεση ατμών**

Στην μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών, οι χημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται στην μετατροπή του προδρόμου προς το επιθυμητό υλικό μπορεί να περιλαμβάνουν θερμόλυση, υδρόλυση, οξείδωση, αναγωγή, κλπ., ανάλογα με τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα [24]. Η χημική απόθεση ξεκινά από τα τοιχώματα των πόρων και προχωρά προς

τον κεντρικό τους άξονα, γι' αυτό και δεν παράγονται συμπαγή νανοσύρματα, αλλά σωλήνες [40].



**Σχήμα 10.** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας χημικής εναπόθεσης ατμών για την σύνθεση νανοσυρμάτων.

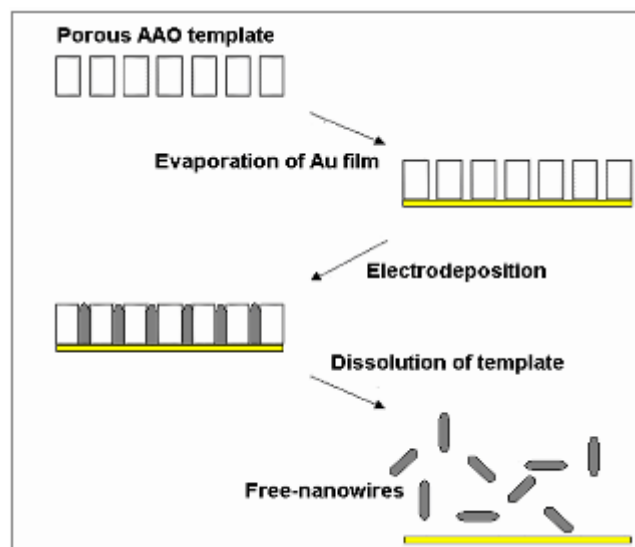
### 1.3.12. Ηλεκτροχημική εναπόθεση

Η μέθοδος είναι η εναπόθεση στερεού υλικού πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο με ηλεκτρόλυση. Η διαδικασία εμπλέκει την προσανατολισμένη διάχυση των φορτισμένων σωματιδίων διαμέσου ενός διαλύματος όταν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και την αναγωγή των φορτισμένων σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια απόθεσης, η οποία λειτουργεί και σαν ηλεκτρόδιο. Είναι εφαρμόσιμη μόνο σε ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, όπως π.χ. μέταλλα, κράματα, ημιαγωγοί και ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή. Συνήθως, η μέθοδος της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης εφαρμόζεται στην παραγωγή νανοσυρμάτων με υπόστρωμα/ηλεκτρόδιο με ορισμένο καθοδηγητικό πρότυπο. Η ηλεκτροχημική απόθεση νανοσυρμάτων μπορεί να γίνει και χωρίς τη χρήση πορώδους υποστρώματος, με αυθόρμητη κρυσταλλική ανάπτυξη σε μία κατεύθυνση.

Υπάρχουν οι εξής τεχνικές καθοδηγητικών προτύπων: το αρνητικό πρότυπο (*Negative Template*) και το θετικό πρότυπο (*Positive Template*).

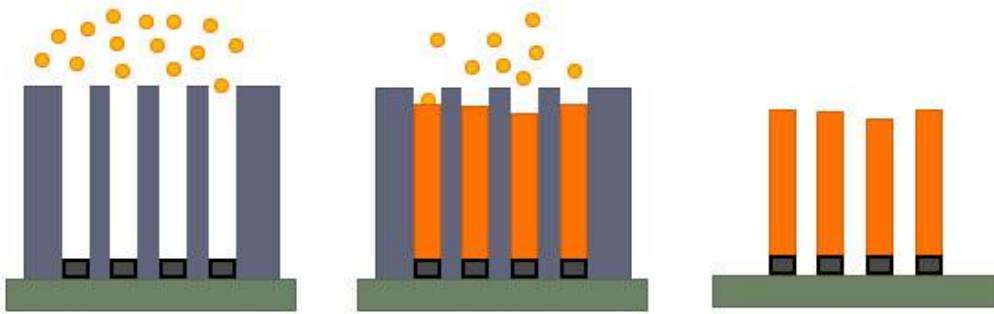
➤ Μέθοδος αρνητικού προτύπου

Η μέθοδος αρνητικού προτύπου χρησιμοποιεί ως πρότυπο ένα στερεό υλικό, με προκατασκευασμένους κυλινδρικούς νανοπόρους. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να συμπληρωθούν οι νανοπόροι ώστε να σχηματισθούν νανοςύρματα, αλλά η ηλεκτροχημική μέθοδος είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη και αρκετά ευέλικτη. Επίσης, η ηλεκτροαπόθεση συχνά απαιτεί τη χρήση ενός μεταλλικού φιλμ πάνω στην μία πλευρά της πορώδους μεμβράνης, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως ένα ηλεκτρόδιο εργασίας πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η εναπόθεση. Τέλος, αν διαλυθεί τελικά το πρότυπο, τότε λαμβάνονται νανοςύρματα ελεύθερης τοποθέτησης (*free-standing*) (Σχήμα 11).



**Σχήμα 11.** Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης νανοςυρμάτων με την μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης σε υπόστρωμα με καθοδηγητικό πρότυπο.

Η διάμετρος των νανοςυρμάτων καθορίζεται από τον γεωμετρικό περιορισμό των πόρων, οπότε η κατασκευή κατάλληλων πόρων είναι ξεκάθαρα ένα πρώτο κρίσιμο βήμα για το σωστό μέγεθος/σχηματισμό των νανοςυρμάτων.



Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αρνητικού προτύπου.

➤ Πλεονεκτήματα ηλεκτροχημικής μεθόδου

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής απόθεσης έχει την ικανότητα να σχηματίζει υψηλής αγωγιμότητας νανοσύρματα, διότι στηρίζεται στην μεταφορά ηλεκτρονίων η οποία είναι ταχύτερη κατά μήκος της «διαδρομής» με την υψηλότερη αγωγιμότητα. Τα παραγόμενα νανοσύρματα τείνουν να είναι πυκνά, συμπαγούς δομής και κρυσταλλικά (π.χ. CdSe, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, InO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> κλπ) [37], σε αντίθεση με αυτά άλλων μεθόδων εναπόθεσης. Επίσης, η μέθοδος έχει την ικανότητα να ελέγχει το μήκος των μεταλλικών νανοσυρμάτων με την παρακολούθηση του συνολικού φορτίου που πέρασε. Η ηλεκτροχημική μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία [38], για την παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων με μια διαδικασία γνωστή ως επιμετάλλωση (electroplating) ( Guozhong Cao et al), εξαιτίας της απλότητάς της (Wenbin Yang et al.), του χαμηλού κόστους σε σχέση με την αποτελεσματικότητά της και την φιλικότητάς της προς το περιβάλλον. Η εναπόθεση έχει την δυνατότητα να γίνεται σε μεγάλη επιφάνεια υποστρώματος και η ανάπτυξη των νανοσυρμάτων γίνεται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες [39].

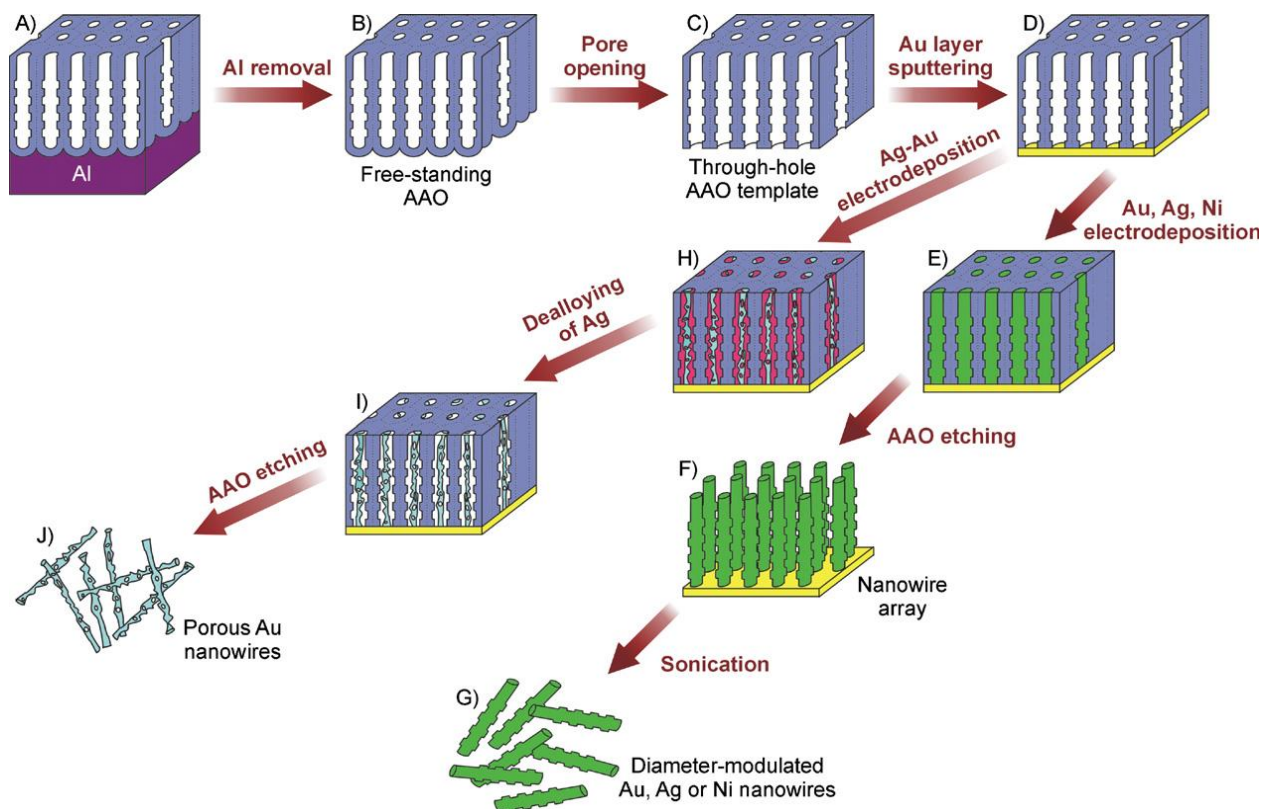
Για να σχηματιστούν νανοσύρματα ελευθέρως τοποθέτησης (free - standing), πρέπει να αφαιρεθεί το πρότυπο μετά τον σχηματισμό των νανοσυρμάτων με διάλυση σε κατάλληλο διαλύτη. Επίσης, για να διαχωριστούν τα νανοσύρματα από το μεταλλικό φιλμ επί του οποίου γίνεται η απόθεσή τους, θα πρέπει να θυσιαστεί ένα μέταλλο όπου θα αποτεθεί αρχικά στο φιλμ.

➤ Μέθοδος θετικού προτύπου

Χρησιμοποιούνται συρματοειδείς νανοδομές, όπως το DNA και νανοσωλήνες άνθρακα σαν πρότυπα. Τα νανοσύρματα σχηματίζονται επί της εξωτερικής επιφάνειας του προτύπου. Η

διάμετρος των νανοσυρμάτων δεν περιορίζεται από τα μεγέθη των προτύπων και μπορεί να ελεγχθεί με ρύθμιση της ποσότητας των εναποτιθέμενων υλικών πάνω στα πρότυπα. Τέλος, αφαιρώντας τα πρότυπα μετά την εναπόθεση, μπορούν να σχηματιστούν συρματοειδής και σωληνοειδής δομές.

Ενδεικτικά παραδείγματα συστοιχιών νανοσυρμάτων που έχουν αναπτυχθεί με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής απόθεσης είναι: ZnO (O. Lupan et al.), CuS (Chien Wu et al.), Ni<sub>2</sub>Sb (Babak Jaleh et al.), CdS (Wenbin Yang et al.) κ.λ.π.



**Σχήμα 13.** Σχηματικό διάγραμμα για την κατασκευή νανοσυρμάτων διαμορφωμένης διαμέτρου και πόρων νανοσυρμάτων Au από ηλεκτροαπόθεση σε πρότυπο με πόρους οξειδίου του αργιλίου με διαμορφωμένη διάμετρο πόρων. Το πρότυπο AAO προετοιμάστηκε με παλμική ανοδίωση που είναι ένας συνδυασμός ήπιας ανοδίωσης (mild anodizing, MA) και σκληρής ανοδίωσης (hard anodizing, HA).



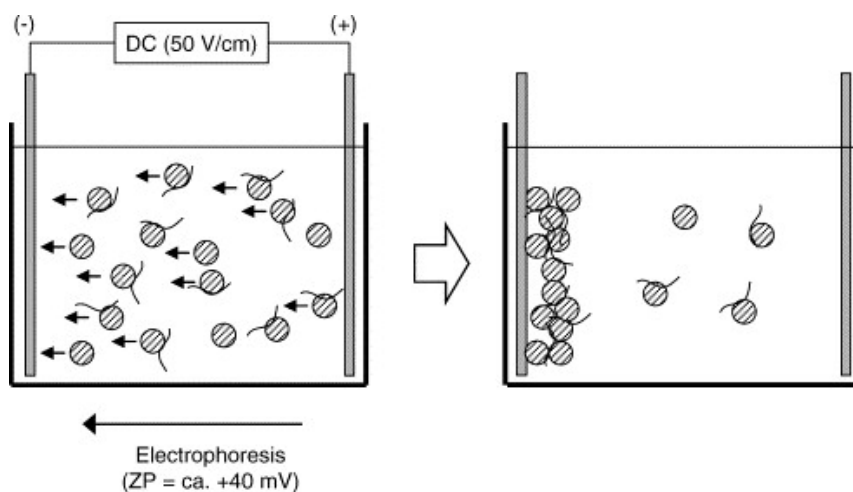
### 1.3.13. Ηλεκτροφορητική απόθεση

Η τεχνική της ηλεκτροφορητικής απόθεσης εφαρμόζεται σε κεραμικά ή οργανοκεραμικά υλικά, τα οποία αποτίθενται στην κάθοδο σχηματίζοντας μεμβράνη απόθεσης, ξεκινώντας από κolloειδή διασπορά αυτών. Διαφέρει από την ηλεκτροχημική απόθεση. Το υλικό απόθεσης δεν χρειάζεται να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και τα σωματίδια νανοκλίμακας σε κolloειδή διασπορά είναι τυπικά σταθεροποιημένα με ηλεκτροστατικούς ή ηλεκτροστερικούς μηχανισμούς. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για νανοσύρματα οξειδίου, όπως π.χ.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , κλπ. Από την μέθοδο απόθεσης κolloειδούς πάνω σε μια μεμβράνη αναπτύσσονται διαφορετικά μεγέθη νανοράβδων  $\text{TiO}_2$ . Η μέθοδος έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αναπτύσσεται ηλεκτρικό φορτίο μέσω κάποιων χημικών τεχνικών. Αυτός ο συνδυασμός τυπικά καλείται αντίθετα φορτισμένο ιόν (Counter-Ion).
- Σε ένα σύστημα φορτισμένων νανοσωματιδίων (charged nanosize particle system), τα σωματίδια θέτονται σε κίνηση κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτού του τύπου η κίνηση αναφέρεται ως ηλεκτροφόρηση (electrophoresis).

Τα υπόλοιπα μέρη αυτής της τεχνικής είναι παρόμοια σε γενικές γραμμές με την μέθοδο της ηλεκτροχημικής απόθεσης.

Η ηλεκτροφορητική απόθεση απλά χρησιμοποιεί την προσανατολισμένη κίνηση φορτισμένων σωματιδίων για να παρασκευασθούν μεμβράνες ή μονόλιθοι, συγκεντρώνοντας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, στερεά σωματίδια από κolloειδή διασπορά [40].



**Σχήμα 14.** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της μεθόδου ηλεκτροφορητικής απόθεσης.

## **1.4. Ιδιότητες νανοσυρμάτων**

### **1.4.1. Μαγνητικές ιδιότητες**

Τα μεμονωμένα μαγνητικά βελονοειδή νανοςύρματα, σε συστοιχίες, χρησιμοποιούνται για κάθετη μαγνητική εγγραφή. Όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα στον επιμήκη άξονα του μαγνητικού νανοςύρματος, τότε παράγεται ένα αντίθετης έντασης πεδίο, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη διάμετρο των πόρων. Μια σταδιακή αύξηση της ικανότητας απομαγνητίσεως (coercivity) παρατηρείται όταν αυξάνεται ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο. Οι αλλαγές στη διάμετρο των νανοσυρμάτων μπορεί να επηρεάζουν τις επιφανειακές ενέργειες σε διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Έχει βρεθεί ότι όσο η διάμετρος των νανοσυρμάτων μεγαλώνει, μεγαλώνουν και οι διαφορές των επιφανειακών ελεύθερων ενεργειών ανάμεσα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Σημαντικό ρόλο στην μορφολογία των νανοσυρμάτων παίζει η θερμοκρασία της μεθόδου παρασκευής τους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργείται οκταγωνική εγκάρσια διατομή στα νανοςύρματα ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η εγκάρσια διατομή είναι τετράγωνη. Οι αλλαγές στη μορφολογία προκαλούν αλλαγές στις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού όπως π.χ. στην ικανότητα απομαγνητισμού, στην ικανότητα μαγνήτισης, τετραγωνικότητα του βρόχου υστέρησης [41].

### **1.4.2. Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες**

Τα νανοςύρματα παρουσιάζουν εξαιρετικές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Η ηλεκτρονιακή δομή της ζώνης των ηλεκτρονίων και η εξαρτώμενη διάμετρος από την διακύμανση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων καθιστούν τα νανοςύρματα κατάλληλα για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Τα μεταλλικά νανοςύρματα παρουσιάζουν πολλαπλάσια αύξηση του συντελεστή Seebeck, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο κβαντικού περιορισμού (quantum confinement effect). Η θερμική ισχύς των μεταλλικών νανοσυρμάτων αυξάνεται εξαιτίας της αυξημένης πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων κοντά στο ενεργειακό επίπεδο της ενέργειας Fermi. Έχει διαπιστωθεί από μελέτες ότι ο συντελεστής Seebeck και η θερμική ισχύς επηρεάζονται σημαντικά από τη διάμετρο των συρμάτων. Όπως επίσης και η θερμική αγωγιμότητα επηρεάζεται από την διάμετρο των συρμάτων. Τέλος, από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση (wave function) γίνεται πιο εντοπισμένη

με την μείωση της διαμέτρου των νανοσυρμάτων. Αυτός είναι και ο πιο βασικός παράγοντας που καθιστά τα νανوسύρματα κατάλληλα για τις θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες [41].

#### **1.4.3. Ηλεκτρικές ιδιότητες (μεταφορικές ιδιότητες)**

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων των νανوسύρματα είναι πολύ σημαντικές για τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Κάποιες σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων των νανοςυρμάτων είναι η διάμετρος του σύρματος, η κατάσταση της επιφάνειάς του, η κρυσταλλική δομή του, η ποιότητά του, η χημική σύσταση, κτλ. Τα μονοδιάστατα νανοςύρματα παρουσιάζουν μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων βαλλιστικού και διαχυτικού τύπου, οι οποίοι εξαρτώνται από το μήκος και τη διάμετρο του σύρματος [41].

#### **1.4.4. Οπτικές ιδιότητες**

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοςυρμάτων έχουν μελετηθεί με διάφορες αναλυτικές τεχνικές και μεθόδους χαρακτηρισμού οπτικών. Μελετώντας τα νανοςύρματα μαζί με το υπόστρωμα στο οποίο είναι εναποτιθεμένα, βρέθηκε μια σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση ( $\epsilon_1 + \epsilon_2$ ). Σε αντιστοιχία με τον δείκτη διάθλασης ( $n$ ) και τον συντελεστή απορρόφησης ( $k$ ) για ένα μέσο, είναι και τα  $\epsilon_1, \epsilon_2$  για ένα σύνθετο μέσο.

Οι φασματοσκοπικές μελέτες φωτοφωταύγειας (PL) σε νανοςύρματα ημιαγωγών (π.χ. InP, CdS, ZnO), έδειξαν ότι οι ενεργειακές κορυφές και το ενεργειακό χάσμα αυξάνονται με τη μείωση της διαμέτρου του σύρματος. Με αυτό το φαινόμενο επιβεβαιώνεται η επίδραση του κβαντικού περιορισμού στα νανοςύρματα. Με μελέτες φθορισμού λαμβάνονται πληροφορίες για το ενεργειακό κενό των νανοςυρμάτων, την επίδραση κβαντικού περιορισμού τους, τις κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies), την έκταση των νανοςυρμάτων (strain in nanowires), τις ηλεκτρονιακές αποτελεσματικές μάζες (electron effective masses) και τις ενέργειες Fermi [41].

#### **1.4.5. Χημικές ιδιότητες**

Τα νανοςύρματα παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες λόγω της αυξημένης επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους, της υψηλής αναλογίας των διαστάσεών τους (λόγος

l/d), της μεγάλης καμπυλότητας των άκρων τους και του μεγάλου αριθμού των επιφανειακών ατόμων. Η μεγάλη χημική δραστηριότητα καθιστά τα νανοσύρματα κατάλληλα για εφαρμογές σε συσκευές αισθητήρων. Οι χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες, από νανοσύρματα, παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία και γρηγορότερη απόκριση συγκριτικά με τους συμβατικούς, εξαιτίας της μικρότερης απαίτησής τους σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι αισθητήρες από νανοσύρματα μπορούν να εκτιμήσουν την πραγματική συγκέντρωση μιας συγκεκριμένης ουσίας, αρκετά γρήγορα. Η λειτουργία των αισθητήρων από νανοσύρματα βασίζεται στην αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσυρμάτων, η οποία προκύπτει λόγω της προσρόφησης των μορίων της ουσίας που απαιτούνται για ανίχνευση [41].

## 1.5. Εφαρμογές νανοσυρμάτων

### 1.5.1. Αισθητήρες νανοσυρμάτων

Η βασική αρχή της ανίχνευσης βασίζεται στις αλλαγές της εγγύτητας του περιβάλλοντος μέσου, το οποίο οδηγεί σε αλλαγές στις ηλεκτρικές ή οπτικές ιδιότητες. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αλληλεπίδραση με προσροφημένα χημικά είδη ευθύνεται για αυτά τα αποτελέσματα. Η αποτελεσματική αλλαγή της πυκνότητας του φορτίου μπορεί να ανιχνευθεί από τις διακυμάνσεις της αγωγιμότητας των συσκευών που ανιχνεύουν τα χημικά είδη που μας ενδιαφέρουν. Στην αλληλεπίδραση μορίου-επιφάνειας χρησιμοποιείται ο όρος «ρόφηση ιόντος» (ionosorption) όταν ένα προσροφημένο προϊόν αιχμαλωτίζει ένα ηλεκτρόνιο ή μια οπή στην επιφάνεια μέσω χημικής ρόφησης. Για την αποτελεσματική ανίχνευση, πρέπει να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για την εκρόφηση των χημικών ειδών, ωστόσο, πρέπει να αξιολογούνται οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, όπως π.χ. η θερμοκρασία, η ενέργεια φωτονίων και η ροή, για να εξασφαλιστεί αντιστρεπτή χημική ρόφηση. Αυτό δηλώνει, ότι η ανίχνευση είναι μια κατάσταση ισορροπίας που αλλάζει με τις πειραματικές συνθήκες.

Οι μονοδιάστατες νανοδομές έχουν υψηλότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τα δισδιάστατα σωματίδια (παχύ και λεπτό φιλμ) λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους, του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο, της δυνατότητας να τροποποιείται η επιφάνεια των μονοδιάστατων νανοδομών με εκλεκτικούς δέκτες (target-specific receptors) ή με καταλύτες



και της δυνατότητας να ρυθμίζουν την ευαισθησία και επιλεκτικότητα διόδων σε FET διαμόρφωση. Παρόμοια με την επίδραση των κρυσταλλικών μεγεθών στους σωματιδιακούς (particle-based) αισθητήρες [42], οι ακτινικές διαστάσεις των συρμάτων παίζουν, επίσης, σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία των συσκευών ανίχνευσης, λόγω της ρύθμισης του αριθμού των ενεργών κέντρων ρόφησης και της αλληλεπίδρασης του ροφημένου μορίου-νανοσύρματος. Οι χημικοί αισθητήρες με βάση τα νανοςύρματα, συνήθως, κατασκευάζονται σε δύο διαμορφώσεις, σε αντιστάτες και συσκευές FET με μονά ή πολλαπλά νανοςύρματα. Οι περισσότερες βιβλιογραφικές αναφορές, σ' αυτό τον τομέα, στηρίζονται σε αυτές τις δύο διαμορφώσεις λόγω της απλότητας κατασκευής τους, το χαμηλό κόστος και την εύκολη ενσωμάτωση με τους μετατροπείς της θερμότητας [43].

### **1.5.2. Βιο-αισθητήρες**

Οι βιοαισθητήρες είναι συσκευές καταγραφής των βιολογικών αντιδράσεων του ανθρώπινου οργανισμού. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του βιοαισθητήρα και της ουσίας προς ανάλυση προκαλεί μία βιολογική απόκριση η οποία καταγράφεται από τους αισθητήρες και στη συνέχεια μετατρέπεται σε ένα ανιχνεύσιμο σήμα.

Τα ημιαγώγιμα νανοςύρματα μίας διάστασης για βιοανίχνευση (biosensing) χρησιμοποιούνται συνήθως σε συσκευές FET. Το πυρίτιο είναι ένα από τα καλύτερα χαρακτηριστικά ημιαγώγιμα υλικά και μπορεί να παρασκευασθεί ως νανοςύρματα p- ή n-τύπου. Επιπλέον, αποδεικνύεται η αξιόπιστη ηλεκτρική απόδοση των τρανζίστορ FETs πυριτίου με βάση τα νανοςύρματα. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα ηλεκτρικά δεδομένα πρέπει να θεωρηθεί ότι το επίπεδο ντοπαρίσματος των νανοσυρμάτων και οι σχετικές αντιστάσεις επαφής έχουν μεγάλες επιπτώσεις στην ηλεκτρική συμπεριφορά της συσκευής [44]. Θα πρέπει να δοθεί προσοχή στο ρυθμιστικό διάλυμα (pH και ιοντική ισχύς) στο οποίο πραγματοποιούνται οι μετρήσεις επειδή οι συσκευές FETs ανταποκρίνονται στις αλλαγές του επιφανειακού φορτίου. Ο εντοπισμός συγκεκριμένων μορίων στην επιφάνεια των νανοσυρμάτων ενεργοποιείται γενικά μέσω της σύνδεσης των νανοσυρμάτων με ομάδες δεκτών που αναγνωρίζουν συγκεκριμένα μόρια στην επιφάνεια των μονοδιάστατων δομών. Από αυτή την άποψη, η επιφάνεια τροποποιείται με οργανικά μόρια, τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με το σύρμα μέσω της διεπιφάνειας του οξειδίου του πυριτίου. Πραγματοποιείται προ-επεξεργασία σε υδατικό περιβάλλον με σκοπό να αυξηθεί ο αριθμός

των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια. Όταν η συσκευή ανίχνευσης με τους επιφανειακούς δέκτες εκτεθεί σε διάλυμα που περιέχει ένα μακρομόριο, το οποίο έχει ένα αρνητικό (ή θετικό) φορτίο στο υδατικό διάλυμα, η συγκεκριμένη δέσμευση θα οδηγήσει σε μία αύξηση (ή μείωση) του επιφανειακού φορτίου και σε μία αύξηση (ή μείωση) της αγωγιμότητας για μια συσκευή με νανοσύρματα p-τύπου. Το πρώτο παράδειγμα ηλεκτρικής ανίχνευσης πρωτεϊνών σε διάλυμα με νανοδομές για συσκευές p-Si νανοσυρμάτων αναφέρθηκε από τον Lieber και τους συνεργάτες του το 2001 [45].

### 1.5.3. Ανίχνευση αερίων

Τα οξείδια μετάλλων, συνήθως, χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλλαγών σε ατμόσφαιρα αερίων (gaseous atmospheres), εξαιτίας της ικανότητάς τους στην απορρόφηση ιόντος οξυγόνου πάνω από 100 °C. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ανιχνευμένων χημικών ουσιών και του οξυγόνου εξαρτάται από τις αντιδράσεις ή τον ανταγωνισμό για τις ίδιες προσροφημένες θέσεις με το προσροφημένο ιόν οξυγόνου (μοριακό  $O_2$  ή ατομικό  $O^{\cdot}$ ) [46]. Η σύνηθες έλλειψη οξυγόνου των οξειδίων των μετάλλων ευθύνεται για την γνωστή μετατόπιση στην αναφορά του αισθητήρα. Η επίδραση της διάλυσης του οξυγόνου στα σύρματα κατά την διάρκεια της λειτουργίας του αισθητήρα του οξειδίου του κασσιτέρου σε συσκευές βασισμένες σε νανοσύρματα με διαφορετική διάμετρο στην μονοδιάστατη νανοδομή τους περιγράφηκε από τον Hernandez-Ramirez και τους συνεργάτες του [47]. Επιπλέον, η αγωγιμότητα του οξειδίου ανίχνευσης υλικού συνδέεται με το ποσό των προσροφημένων μορίων  $NO_2$ , τα οποία αυξάνουν την αντίσταση του οξειδίου του μετάλλου εξαιτίας της αιχμαλώτισης του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια από το  $NO_2$  [48].

### 1.5.4. Νανοσύρματα σε ενεργειακές εφαρμογές

Πρόσφατες εξελίξεις στην έρευνα υλικών σχετίζονται με την αποθήκευση και την μετατροπή της ενέργειας. Τα θερμοηλεκτρικά συστήματα χρησιμοποιούνται για την απ' ευθείας μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας το φαινόμενο Seebeck. Το φαινόμενο Seebeck περιγράφει την ανάπτυξη τάσης μεταξύ δύο σημείων, ενός ηλεκτρικού αγωγού, τα οποία διαθέτουν διαφορετικές θερμοκρασίες [31]. Όσο μεγαλύτερη είναι η

θερμοκρασιακή διαφορά στα άκρα του αγωγού, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας παράγεται από τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των θερμοηλεκτρικών συστημάτων θα πρέπει να διαθέτουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Έχει γίνει πρόοδος στον σχεδιασμό των ημιαγωγικών νανοσυρμάτων για την βελτίωση της θερμοηλεκτρικής απόδοσης των νανοσυρμάτων Si [49] και επίσης έχει βελτιωθεί ο συντελεστής Seebeck σε σχέση με την τραχύτητα της επιφάνειας [50].

Τα θερμοηλεκτρικά νανοςύρματα μπορούν να βρουν εφαρμογές που έχουν σχέση με τεχνολογία chip ανάκτησης θερμότητας, ψύξης και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

### 1.5.5. Φωτοβολταϊκά/ηλιακά κελιά

Ο σκοπός σε αυτόν τον τομέα της έρευνας είναι να δεσμευτεί η ενέργεια η οποία είναι ελεύθερα διαθέσιμη από το ηλιακό φως και να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα φωτοβολταϊκά (PV) εκμεταλλεύονται τον σχηματισμό του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής σε έναν ημιαγωγό από την πρόσκρουση των φωτονίων και την δημιουργία ενός ηλεκτρικού δυναμικού σε όλη την διεπιφάνεια μεταξύ των δύο υλικών. Αυτά τα ηλιακά κελιά κυριαρχούνται από συσκευές με συνδέσεις μεταξύ ανόργανων στερεών (p-n συνδέσεις), αλλά ο συνδυασμός υγρού-στερεού για την δημιουργία ενός φωτοχημικού κελιού είναι επίσης μια πολύτιμη προσέγγιση [51]. Και στις δύο περιπτώσεις, οι μεταφορείς φορτίου θα πρέπει να συλλέγονται ως ηλεκτρικό ρεύμα πριν λάβει χώρα ο ανασυνδυασμός. Οι έρευνες των ιδιοτήτων των PV στο επίπεδο των νανοσυρμάτων θα μπορούσαν να επιτρέψουν τον προσδιορισμό των εγγενών ορίων και τα πιθανά οφέλη των συσκευών με κλίμακα νανομέτρου και επιπροσθέτως να αποκαλύψουν ελαττώματα που απαιτούν περαιτέρω βελτίωση [43].

Ένας τύπος ηλιακών κυψελών που κάνει χρήση της νανοτεχνολογίας είναι οι ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων (thin-layer solar cells). Στις ηλιακές αυτές κυψέλες εισάγονται ημιαγωγικά κυρίως υλικά με τη μορφή λεπτών υμενίων, το πάχος των οποίων είναι περίπου 1-2 nm. Οι κυψέλες αυτού του τύπου παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών κυψελών, οι οποίες κατασκευάζονται από δίσκους πυριτίου. Το κόστος παραγωγής των ηλιακών κυψελών λεπτών υμενίων είναι μικρότερο εξαιτίας των υλικών που

χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, των χαμηλής-θερμοκρασίας διαδικασιών παραγωγής και το υψηλό επίπεδο αυτοματισμού στη διαδικασία παραγωγής τους.

#### **1.5.6. Νανογεννήτριες**

Από τον Wang και τους συνεργάτες του περιγράφηκε, για πρώτη φορά, μία προσέγγιση η οποία μετατρέπει την μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας ευθυγραμμισμένα νανοσύρματα ZnO [52]. Οι συσκευές βασίζονται στα κατακόρυφα ευθυγραμμισμένα νανοσύρματα ZnO που αναπτύσσονται πάνω σε ένα προσανατολισμένο c-επίπεδο υποστρώματος  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  που είναι καλυμμένο με φιλμ ενός στρώματος ZnO [43].

#### **1.5.7. Μπαταρίες Λιθίου**

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται στην αποθήκευση της ενέργειας καθώς παρουσιάζουν άριστη πυκνότητα ενέργειας και ισχύος. Οι έρευνες που βρίσκονται σε εξέλιξη στον τομέα αυτόν επισημαίνουν την ανάγκη χρήσης νανοϋλικών τόσο στα ηλεκτρόδια όσο και στο μη υδατικό ηλεκτρολύτη των μπαταριών αυτού του τύπου, ώστε να αυξηθεί η χωρητικότητα τους και να διασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία τους. Ο στόχος των ερευνών αυτών είναι η κατασκευή ανόδων και καθόδων με υψηλή χωρητικότητα φόρτισης/εκφόρτισης διαμέσου υλικών άνθρακα τα οποία είναι νανοπορώδη, όπως π.χ. οι νανοσωλήνες άνθρακα. Ακόμη, θεωρείται ότι θα βοηθήσει σημαντικά στην αύξηση της ασφάλειας λειτουργίας των συσκευών αυτών, η αντικατάσταση των οργανικών υδατικών ηλεκτρολυτών με πολυμερής ηλεκτρολύτες και η εφαρμογή κεραμικών υμενίων στη βάση των νανοϋλικών ως διαχωριστές.

#### **1.5.8. Κελιά καυσίμου**

Τα κελιά καυσίμου (fuel cells) είναι ηλεκτροχημικές συσκευές οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Οι κυψέλες καυσίμου βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως π.χ. σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, στα



αυτοκίνητα κτλ. Ο βαθμός απόδοσης των κελιών καυσίμου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη χρήση νανοδομών, που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, μεμβράνες ή καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να ενισχυθεί η αγωγιμότητα των ιόντων, μπορεί να επιτευχθεί η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας με τη χρήση είτε οργανικών ή ανόργανων νανοσύνθετων υλικών και μπορεί να ενισχυθεί η ηλεκτροχημική διαδικασία μετατροπής του υδρογόνου. Τα φουλερένια, μπορούν να ενσωματωθούν στα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της μετατροπής και να εξοικονομούνται τα ακριβά μεταλλικά υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένοι οι καταλύτες [31].

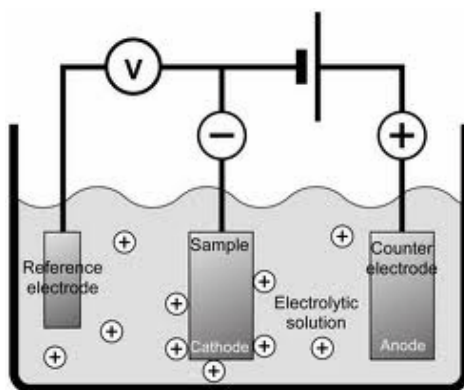
### **1.5.9. Συσκευές διόδου εκπομπής φωτός (LED)**

Οι συσκευές διόδου εκπομπής φωτός (light emitting devices, LED) που είναι βασισμένες στα νανοσύρματα μιμούνται την δομή της συσκευής των εμπορικών διαθέσιμων LEDs, οι οποίες απαιτούν την παρουσία τουλάχιστον μιας σύνδεσης pn. Αυτή η σύνδεση μπορεί να επιτευχθεί είτε από την φυσική επαφή μεταξύ διαφορετικών νανοσυρμάτων [53] είτε από την ανάπτυξη μονοδιάστατων ετεροδομών. Για πρώτη φορά περιγράφηκε από τον Haraguchi και τους συνεργάτες του το 1992, η απευθείας ανάπτυξη των ακτινικών ετεροδομών των νανοσυρμάτων για εφαρμογές LED [54]. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτών των διόδων εκπομπής φωτός είναι ότι μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (ορατό και κοντά στο υπεριώδες) και ότι οι εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις τους φτάνουν το 4% [55].

## Ηλεκτρολυτική απόθεση

---

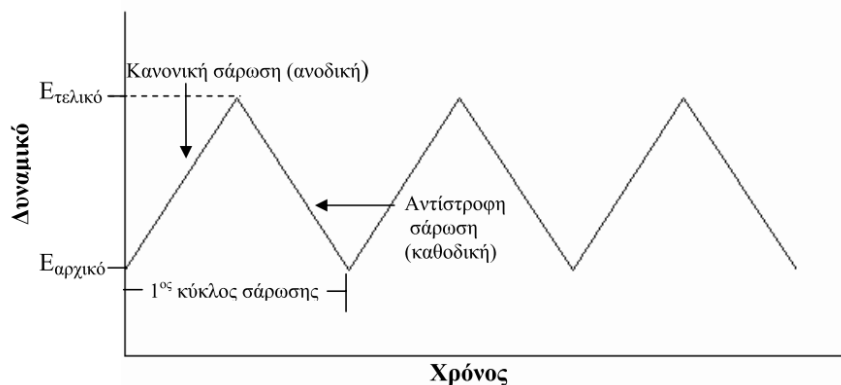
Ο όρος «ηλεκτρολυτική απόθεση» αφορά την τεχνική με την οποία σχηματίζεται ένα μεταλλικό στρώμα επί μιας επιφάνεια, με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Οι τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών (όπως ημιαγωγοί, υπεραγωγοί, αγώγιμα πολυμερή, σύνθετα υλικά κτλ) με χρήσιμες μαγνητικές, ηλεκτρικές, ηλεκτρομαγνητικές, καταλυτικές και οπτικές ιδιότητες.



**Σχήμα 15.** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της μεθόδου της καθοδικής ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

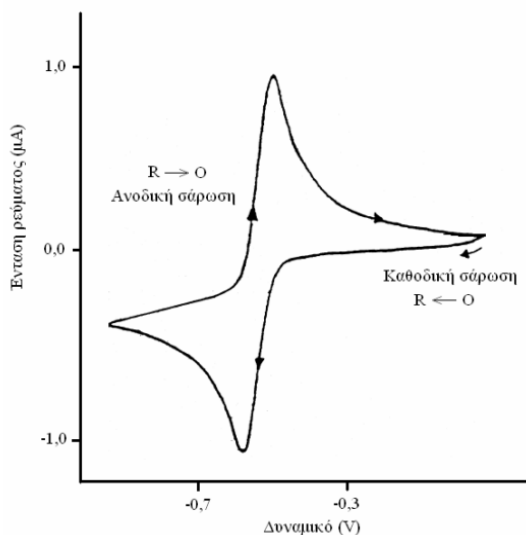
### 2.1. Μέθοδος κυκλικής βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται για τη λήψη ποιοτικών πληροφοριών για τις ηλεκτροχημικές δράσεις. Τα πλεονεκτήματα της κυκλικής βολταμετρίας είναι η ικανότητά της να παρέχει γρήγορα χρήσιμες πληροφορίες για τη θερμοδυναμική αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, για την κινητική ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων και για διπλές χημικές αντιδράσεις ή διαδικασίες προσρόφησης. Η κυκλική βολταμετρία είναι συνήθως το πρώτο πείραμα που εκτελείται κατά την ηλεκτροχημική μελέτη μιας ένωσης. Συγκεκριμένα παρέχει γρήγορο εντοπισμό των δυναμικών οξειδοαναγωγής των ηλεκτροενεργών ουσιών και εύκολη εκτίμηση της επίδρασης του μέσου στη διαδικασία οξειδοαναγωγής.



**Σχήμα 16.** Διάγραμμα μεταβολής του δυναμικού σε σχέση με το χρόνο στην κυκλική βολταμετρία.

Η κυκλική βολταμετρία αποτελείται από τη γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας χρησιμοποιώντας τριγωνική μορφή κύματος. Το δυναμικό αρχίζει από μία τιμή ( $E_{\text{αρχικό}}$ ), αυξάνεται (ανοδική σάρωση) ή μειώνεται (καθοδική σάρωση) γραμμικά μέχρι μία άλλη τιμή του δυναμικού ( $E_{\text{τελικό}}$ ), μετά αντιστρέφεται η φορά της σάρωσης και μειώνεται ή αυξάνεται αντίστοιχα μέχρι το αρχικό δυναμικό, ολοκληρώνοντας έτσι ένα κύκλο σάρωσης. Ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο καταγράφεται ένα κυκλικό βολταμμογράφημα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν ένας ή πολλοί κύκλοι σάρωσης. Κατά τη σάρωση του δυναμικού, ο ποτενσιοστάτης μετράει το ηλεκτρικό ρεύμα που προκύπτει από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το γράφημα που προκύπτει από το μετρούμενο ρεύμα σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό καλείται κυκλικό βολταμμογράφημα.



**Σχήμα 17.** Τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα για μια αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική διαδικασία  $O + ne^- \rightarrow R$ .

Στο Σχήμα 17 παριστάνεται η αναμενόμενη απόκριση για μία αντιστρεπτή δράση κατά τη διάρκεια ενός κύκλου σάρωσης. Όταν σαρώνεται ανοδικά το δυναμικό, δηλαδή προς θετικότερες τιμές, τότε λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές δράσεις, ενώ, όταν σαρώνεται καθοδικά το δυναμικό, δηλαδή προς αρνητικότερες τιμές, τότε λαμβάνουν χώρα αναγωγικές. Οι οξειδώσεις και οι αναγωγές γίνονται αντιληπτές από το σχηματισμό στο βολταμμογράφημα ανοδικών και καθοδικών κορυφών, αντίστοιχα. Αυτές οι χαρακτηριστικές κορυφές σε ένα κυκλικό βολταμμογράφημα προκαλούνται από τη δημιουργία μιας στιβάδας διάχυσης κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [56].

## 2.2. Τεχνικές παλμικής μεταβολής

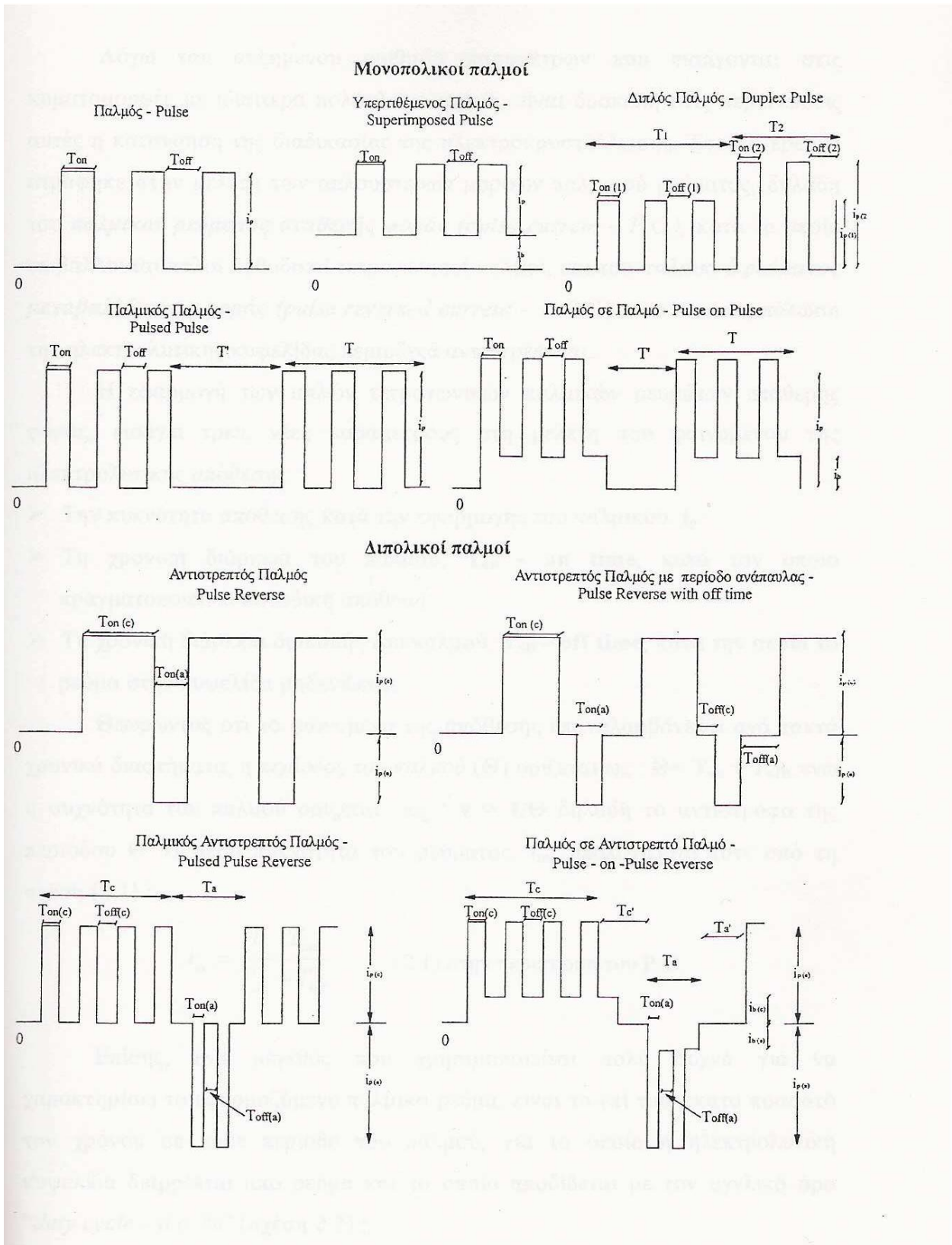
Από τις πρώτες προσπάθειες για την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών αποθεμάτων, η κύρια βιομηχανική τεχνική είναι η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (direct current – DC). Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων με χρήση συνεχούς ρεύματος πραγματοποιείται είτε με επιβολή μιας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες) [57].

Η παλμική ηλεκτροαπόθεση (Pulse electrodeposition, PED) είναι μία τεχνική που σχετίζεται με την σύνθεση νανοδομημένων επιφανειακών επικαλύψεων επί μεταλλικού υποστρώματος. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου της ηλεκτρόλυσης με περιοδικό παλμό (Periodic pulse electrolysis, PPE), συγκριτικά με την ποτενσιοστατική μέθοδο ηλεκτρόλυσης συνεχούς ρεύματος (DC), είναι ότι προσφέρει περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές έτσι ώστε να μπορούν να δημιουργηθούν διάφορες καταστάσεις μεταφοράς μάζας και ηλεκτροκρυστάλλωσης για την συνεχή χημική σύνθεση του λουτρού [58]. Υπάρχει μεγάλη ευελιξία στους συνδυασμούς των τριών βασικών παραμέτρων, όπως είναι το πλάτος παλμικού ρεύματος, ο χρόνος απόθεσης και ο χρόνος μη απόθεσης, καταλήγοντας έτσι σε μοναδικές συνθέσεις και μικροδομές των επιφανειακών επικαλύψεων που αποτίθενται. Κατά την παλμική ηλεκτροαπόθεση μπορεί να ελεγχθεί το πάχος των επιφανειακών επικαλύψεων όπως επίσης και οι συνθέσεις και οι μικροδομές της επικάλυψης ρυθμίζοντας τις παλμικές παραμέτρους. Έχουν γίνει αναφορές στο παρελθόν, για τις βελτιωμένες ιδιότητες της παλμικής επιμετάλλωσης των μεταλλικών επιφανειακών επικαλύψεων, όπως π.χ. ιδιότητες που αφορούν την μείωση του πορώδους και της περιεκτικότητας σε προσμίξεις, όπως επίσης και την αυξημένη πρόσφυση και ομοιομορφία [58].

Θεωρητικά, η θετική λειτουργία της επαναληπτικής παλμικής μεθόδου μπορεί να ερμηνευτεί σε συσχέτιση με το πρώτο στάδιο ανάπτυξης του υλικού γύρω από τους πυρήνες απόθεσης στο υπόστρωμα. Έτσι, κατά την διάρκεια ενός καθοδικού παλμού του δυναμικού, πραγματοποιείται ο σχηματισμός των πυρήνων, ενώ στο επόμενο στάδιο, της παύσης, οι μη συνεκτικοί σχηματισμένοι-πυρήνες επαναδιαλύονται για να σχηματισθούν στον επόμενο παλμό σταθερότεροι πυρήνες. Με την επέμβαση της παλμικής ηλεκτρόλυσης στην ηλεκτροκρυστάλλωση αλλά και στη μεταφορά μάζας στην καθοδική διεπιφάνεια, αναμένεται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Η ανάπτυξη προηγμένων ηλεκτρονικών συσκευών προσέφερε μεγάλη ευελιξία στον προγραμματισμό των απαιτούμενων κυματομορφών ρεύματος. Ακολουθίες παλμών μπορούν να προγραμματιστούν έτσι ώστε να δώσουν πολύπλοκες κυματομορφές. Οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις μετάλλων ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Τα *μονοπολικά παλμικά ρεύματα*, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι όλοι μίας κατεύθυνσης - στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης είναι καθοδικοί.
- Τα *διπολικά παλμικά ρεύματα*, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση, συνδυάζοντας καθοδικούς και ανοδικούς παλμούς.



Σχήμα 18. Κοματομορφές των τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων [57].

Για τον χαρακτηρισμό μιας ακολουθίας παλμών ρεύματος απαιτείται η γνώση τριών παραμέτρων, (1) το πλάτος του καθοδικού παλμικού ρεύματος (cathodic peak pulse current density,  $j_p$ ), (2) το μήκος παλμού ( $T$ ) και (3) το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών ( $T'$ ). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε δύο σημαντικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της παλμικής ηλεκτρόλυσης. Πρώτον, την δυνατότητα εφαρμογής πολύ υψηλών και στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, και ως εκ τούτου μπορούν να επιτευχθούν πολύ αρνητικά δυναμικά. Η υψηλή υπέρταση, που συνδέεται με την υψηλή πυκνότητα παλμικού ρεύματος, προκαλεί μια μεταβολή του λόγου των ρυθμών αντιδράσεων με διαφορετική κινητική και επηρεάζει, σε μεγάλο βαθμό, τον ρυθμό πυρηνογένεσης, λόγω του μεγάλου ποσοστού ενέργειας που είναι διαθέσιμο για σχηματισμό νέων πυρήνων. Το δεύτερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της παλμικής ηλεκτρόλυσης σχετίζεται με την επίδραση του χρόνου  $T'$ , κατά τη διάρκεια του οποίου συμβαίνουν σημαντικά φαινόμενα προσρόφησης (adsorption), εκρόφησης (desorption) και ανακρυστάλλωσης (recrystallization) του αποθέματος. Εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης στην προσρόφηση, οι ιδιότητες του αποθέματος μπορούν να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες του παλμού, ειδικά όταν αυτές εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα.

Ο μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος ( $j_m$ ), στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος, εκφράζεται ως:

$$j_m = \frac{j_p \cdot T}{(T + T')} \quad (3)$$

Επίσης ο κύκλος λειτουργίας (duty cycle,  $\gamma$ ), που αναπαριστά τη διάρκεια του χρόνου σε κάθε κύκλο που περνάει το ρεύμα ορίζεται ως:

$$\gamma = \frac{T}{(T + T')} \quad (4)$$

Το γινόμενο του κύκλου λειτουργίας και της κορυφής παλμού πυκνότητας ρεύματος, δίνει τον μέσο όρο πυκνότητας παλμικού ρεύματος:

$$j_m = j_p \cdot \gamma \quad (5)$$

Το παλμικό ρεύμα δικαιολογεί την πρακτική του εφαρμογή κυρίως μέσω της ικανότητάς του να επηρεάζει τους μηχανισμούς της ηλεκτροκρυστάλλωσης, η οποία ελέγχει τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του εναποτιθέμενου μετάλλου. Επειδή ο ρυθμός πυρηνογένεσης μιας αυξανόμενης ηλεκτροαπόθεσης είναι ανάλογος με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, η χρήση παλμών υψηλής πυκνότητας ρεύματος μπορούν να παράγουν αποθέματα με μειωμένο βαθμό πορώδους και μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς η παράμετρος duty cycle – d.c % μπορεί να πάρει θεωρητικά όλες τις τιμές  $0\% < \text{d.c \%} < 99\%$ , σε αντίθεση με το παλμικό ρεύμα αντίστροφης φοράς, όπου πρέπει ο χρόνος της καθοδικής απόθεσης να είναι πάντα μεγαλύτερος από τον χρόνο της διάλυσης του μετάλλου [59].



## Θειούχος χαλκός

### 3.1. Η ένωση θειούχου χαλκού

Τα σουλφίδια του χαλκού είναι ανόργανες χημικές ενώσεις με χημικό τύπο  $Cu_xS_y$ . Οι ενώσεις αυτές αποτελούν σημαντικά μεταλλεύματα λόγω του χαμηλού τους κόστους. Εξέχουσα σημασία από τις ενώσεις του θειούχου χαλκού αποτελούν ο χαλκοσίτης ( $Cu_2S$ ) και κοβελλίτης ( $CuS$ ). Στον κλάδο της ορυκτολογίας, οι ανόργανες ύλες βορνίτης ή χαλκοπυρίτης, που αποτελούνται από ένα κράμα σουλφιδίων χαλκού-σιδήρου, αναφέρονται συχνά ως «σουλφίδια του χαλκού».

Οποιαδήποτε και αν είναι η πηγή του θείου, οι ενώσεις του θειούχου χαλκού διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό ως προς τη σύστασή τους, που κυμαίνεται από  $0.5 \leq Cu/S \leq 2$  περιλαμβάνοντας πολυάριθμες μη στοιχειομετρικές ενώσεις. Έτσι λοιπόν, συναντάμε πολύπλοκες και διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ακόμη και για πολύ μικρές μεταβολές στην σύσταση  $x$  των ενώσεων ( $Cu_xS$ ). Ορισμένες από αυτές τις ενώσεις, οι οποίες έχουν ερευνηθεί είναι ο βιλμανινίτης (villamaninite,  $CuS_2$ ), ο κοβελλίτης (covellite,  $CuS$ ), ο γιαροουίτης (yarrowite,  $Cu_9S_8$  ( $Cu_{1.12}S$ )), ο σπιονκοπίτης (spionkopite,  $Cu_{39}S_{28}$  ( $Cu_{1.39}S$ )), γκερίτης (geerite,  $Cu_8S_5$  ( $Cu_{1.6}S$ )), ανιλίτης (anilite,  $Cu_7S_4$  ( $Cu_{1.75}S$ )), διγενίτης (digenite,  $Cu_9S_5$  ( $Cu_{1.8}S$ )), τζουρλεϊτης (djurleite,  $Cu_{31}S_{16}$  ( $Cu_{1.94}S$ )) και χαλκοσίτης (chalcocite,  $Cu_2S$ ).

Τα σουλφίδια του χαλκού είναι κατάλληλα για χρήση σε ηλιακές φωτοβολταϊκές συσκευές, διότι συνδυάζουν πολύ καλά χαρακτηριστικά απορρόφησης φωτός με χαμηλό κόστος και καθόλου τοξικότητα (non-toxicity), και είναι από τις λίγες ενώσεις (μαζί με το πυρίτιο) οι οποίες έχουν επαρκή χερσαία αφθονία ώστε να παρέχουν ένα μεγάλο ποσοστό της μελλοντικής ενεργειακής ζήτησης παγκοσμίως. Δυστυχώς όμως, τα ηλιακά κελιά που βασίζονται στις ενώσεις των σουλφιδίων του χαλκού είναι δύσκολο να κατασκευασθούν, εξαιτίας των πολλαπλών φάσεων που τείνουν να συνυπάρχουν, οι οποίες κυμαίνονται από την φάση του  $Cu_2S$  έως την φάση του  $CuS_2$ . Έτσι, το υψηλό ποσοστό επανασυνδέσεων ηλεκτρονίων-οπών είναι μειονέκτημα για τα ηλιακά κελιά, που βασίζονται στις ενώσεις των σουλφιδίων του χαλκού [60].

Οι διμερείς ενώσεις του θειούχου χαλκού ( $Cu_xS$ ) με τις διαφορετικές στοιχειομετρίες, αποτελούν σημαντικές ενώσεις ημιαγωγών. Οι ιδιότητες αυτών των ημιαγωγών αλλάζουν με τις μεταβολές στην σύσταση του  $x$ , όπως για παράδειγμα το ενεργειακό διάκενο (band gap

energy), (βλ. πίνακας 1), η ηλεκτρική αγωγιμότητα που αυξάνεται με την μείωση της τιμής του  $x$  (δηλαδή ο κοβελλίτης έχει μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τον χαλκοσίτη) και η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (βλ. πίνακας 2) [61].

Ενώσεις θειούχου χαλκού ( $\text{Cu}_x\text{S}$ )	Ενεργειακό διάκενο
Κοβελλίτης ( $\text{CuS}$ )	2.2 eV
Ανιλίτης ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ )	2.11 eV
Διγενίτης ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ )	1.75 eV
Τζουρλεΐτης ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ )	1.3 eV
Χαλκοσίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	1.21 eV

**Πίνακας 1.** Τιμές ενεργειακού κενού ενώσεων θειούχου χαλκού [62].

Ενώσεις του θειούχου χαλκού $\text{Cu-S-H}_2\text{O species}$	Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού $\Delta G_{298}^0$ (kcal/mol)
Κοβελλίτης ( $\text{CuS}$ )	-12.8
Ανιλίτης ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ )	-18.7
Τζουρλεΐτης ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ )	-20.1
Χαλκοσίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	-0.4

**Πίνακας 2 .** Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ενώσεων θειούχου χαλκού.

Τα σουλφίδια του χαλκού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορες επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές, όπως σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας για φωτοβολταϊκές εφαρμογές εξαιτίας της ρυθμιζόμενης ημιαγωγικής ή κατά προσέγγιση μεταλλικής συμπεριφοράς τους που εξαρτάται από την στοιχειομετρία της μεταλλικής τους φάσης. Οι διάφορες φάσεις των σουλφιδίων του μονοσθενούς χαλκού ( $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ ) αντιπροσωπεύουν μια σειρά από εκφυλισμένους ημιαγωγούς  $p$ -τύπου, οι οποίοι εμφανίζουν διαφορετικές ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Όταν η τιμή του  $\delta$  κυμαίνεται από 0 έως 0.2, η αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται κατά περίπου πέντε τάξεις μεγέθους (π.χ. από 0.07 έως  $2400 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Επομένως, ο διγενίτης χαμηλής θερμοκρασίας ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) αποτελεί έναν μεταλλικό αγωγό. Έτσι, τα πολύ λεπτά υμένια των  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ , ιδιαίτερα ο διγενίτης  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν

ως αγωγή διαφανή στρώματα. Η αγωγιμότητα  $p$ -τύπου αυτών των ενώσεων οφείλεται στις κενές θέσεις που υπάρχουν στο πλέγμα λόγω της έλλειψης χαλκού, των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται με την απόκλιση της τιμής του  $\delta$ .

Έχει αναφερθεί ότι τα ενεργειακά διάκενα από 0.84 έως 1.9 eV έχουν προσδιορισθεί ως άμεσες και έμμεσες μεταπτώσεις. Από φασματοσκοπικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι η ένωση  $\text{Cu}_2\text{S}$  αποτελεί έναν ημιαγωγό έμμεσου διακένου με ενεργειακό διάκενο στα  $\sim 1.2$  eV. Αυξάνοντας την έλλειψη χαλκού στις ενώσεις των σουλφιδίων του χαλκού, το ενεργειακό διάκενο αυξάνεται πάνω από 0.4 eV για τον διγενίτη ( $x = 1.8$ ).

Ορισμένες εφαρμογές των ενώσεων του  $\text{Cu}_2\text{S}$ , εκτός των φωτοβολταϊκών διατάξεων, είναι σε συσκευές εκπομπής αερίων, σε φωτοκαταλύτες, σε βιοαισθητήρες και αισθητήρες αερίων. Τα λεπτά υμένα των ενώσεων  $\text{Cu}_2\text{S}$  έχουν χρησιμοποιηθεί ως παράθυρα για την αντανάκλαση της θερμότητας, σε συμπυκνωτές φωταύγειας και ως ασπίδα προστασίας σε υψηλής συχνότητας ραδιοκύματα. Η γρήγορη αναγωγή των ιόντων, λόγω της ατέλειας της δομής και της στατιστικής κατανομής των κατιόντων του Cu στις περιοχές του πλέγματος, καθιστά τις ενώσεις  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  κατάλληλες για εφαρμογές σε θερμο- και φωτοηλεκτρικούς μετασχηματιστές, ή σε υψηλής θερμοκρασίας θερμοαντιστάτες.

Οι ενώσεις  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  είναι γνωστές ως ιοντικοί αγωγοί σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 100 °C. Σε θερμοκρασία δωματίου η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται περίπου  $10^4$  (από  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  στους 105 °C σε  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  στους 15 °C).

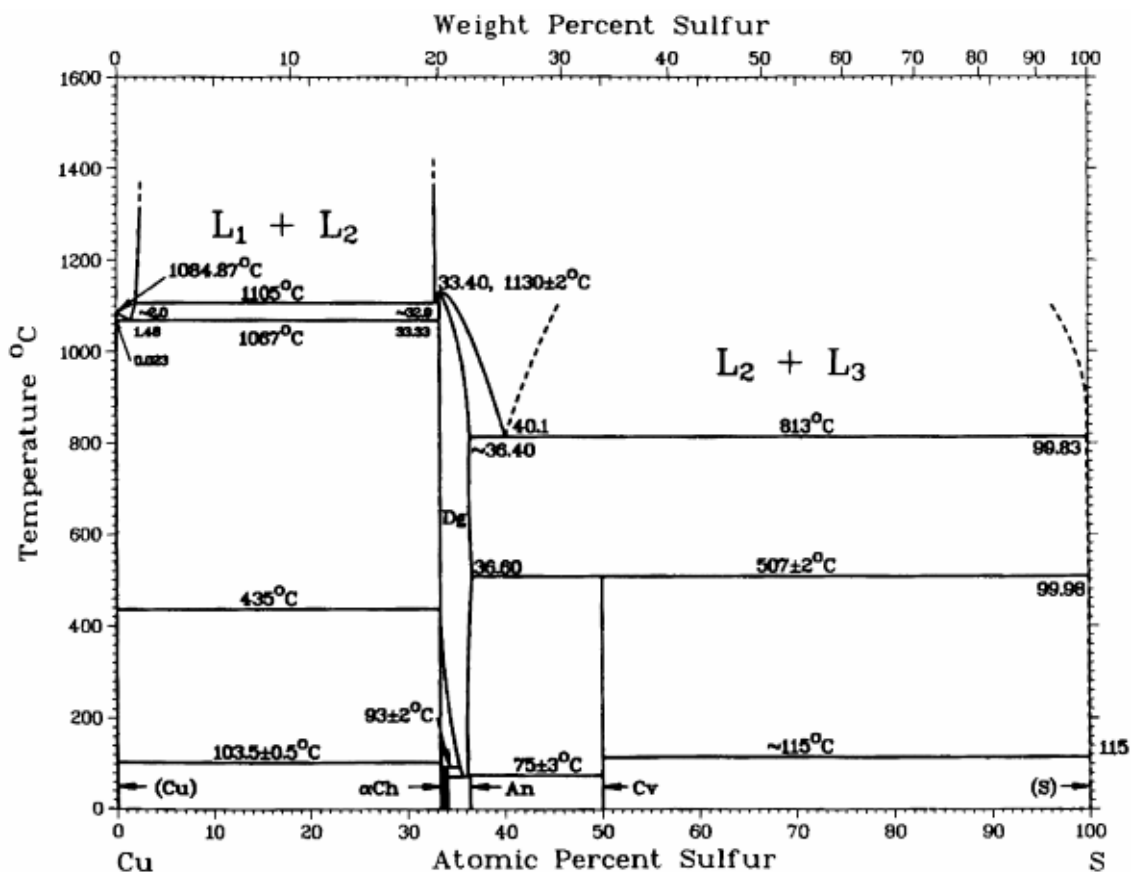
Το μεγαλύτερο μέρος της διαδικασίας διαχύσεως στα σουλφίδια του χαλκού περιλαμβάνει μόνο τα ιόντα του χαλκού, επειδή ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του θείου είναι πέντε έως έξι τάξεις μεγέθους μικρότερος του χαλκού. Έχει αποδειχθεί, από την βιβλιογραφία, ότι ο συντελεστής αυτοδιάχυσης των ιόντων  $\text{Cu}^+$  στις ενώσεις  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  εξαρτάται από την στοιχειομετρία της ένωσης και την θερμοκρασία. Έτσι, προέκυψε λοιπόν το συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός μεταφοράς για την ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 25 και 70 °C για την φάση του χαλκοσίτη μπορεί να διαμορφωθεί ως ένας μηχανισμός κενής θέσης. Επίσης έχει υποστηριχθεί ότι και η φάση του τζουρλεΐτη στηρίζεται σ' αυτόν τον μηχανισμό. Διαπιστώθηκε ότι οι συντελεστές χημικής διάχυσης του χαλκού εξαρτώνται από την θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση του Arrhenius. Έχει αναφερθεί ότι η διακύμανση της διάχυσης του χαλκού στις ενώσεις  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  με την απόκλιση της στοιχειομετρίας για  $\delta = 0$  έως 0.066 βασίζεται σε ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Ο κοβελλίτης  $\text{CuS}$  αποτελεί έναν εκφυλισμένο  $p$ -τύπου ημιαγωγό με έμμεσο οπτικό ενεργειακό διάκενο περίπου ίσο με 2 eV και ένα άμεσο διάκενο πάνω από 2.6 eV. Έτσι, η

αγωγιμότητα προκύπτει από της οπές στην ζώνη σθένους στα μη συμπληρωμένα τροχιακά πάνω από το επίπεδο Fermi, και δεδομένου ότι υπάρχουν άφθονα ενεργειακά επίπεδα στην ζώνη σθένους, είναι απίθανο η μεταφορά ηλεκτρονίων να εμφανισθεί στα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας. Επομένως, ο κοβελλίτης μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέταλλο *p*-τύπου. Ο μεταλλικός CuS μετατρέπεται σε έναν υπεραγωγό στους 1.6 K και αποτελεί τον πρώτο φυσικό υπεραγωγό που έχει ανακαλυφθεί. Ο κοβελλίτης έχει ερευνηθεί εκτενώς ως υλικό καθόδου για εφαρμογές σε μπαταρίες λιθίου εξαιτίας της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) και της υψηλής θεωρητικά χωρητικότητας ( $560 \text{ mA h g}^{-1}$ ).

### 3.2. Διάγραμμα φάσεων ενώσεων θειούχου χαλκού

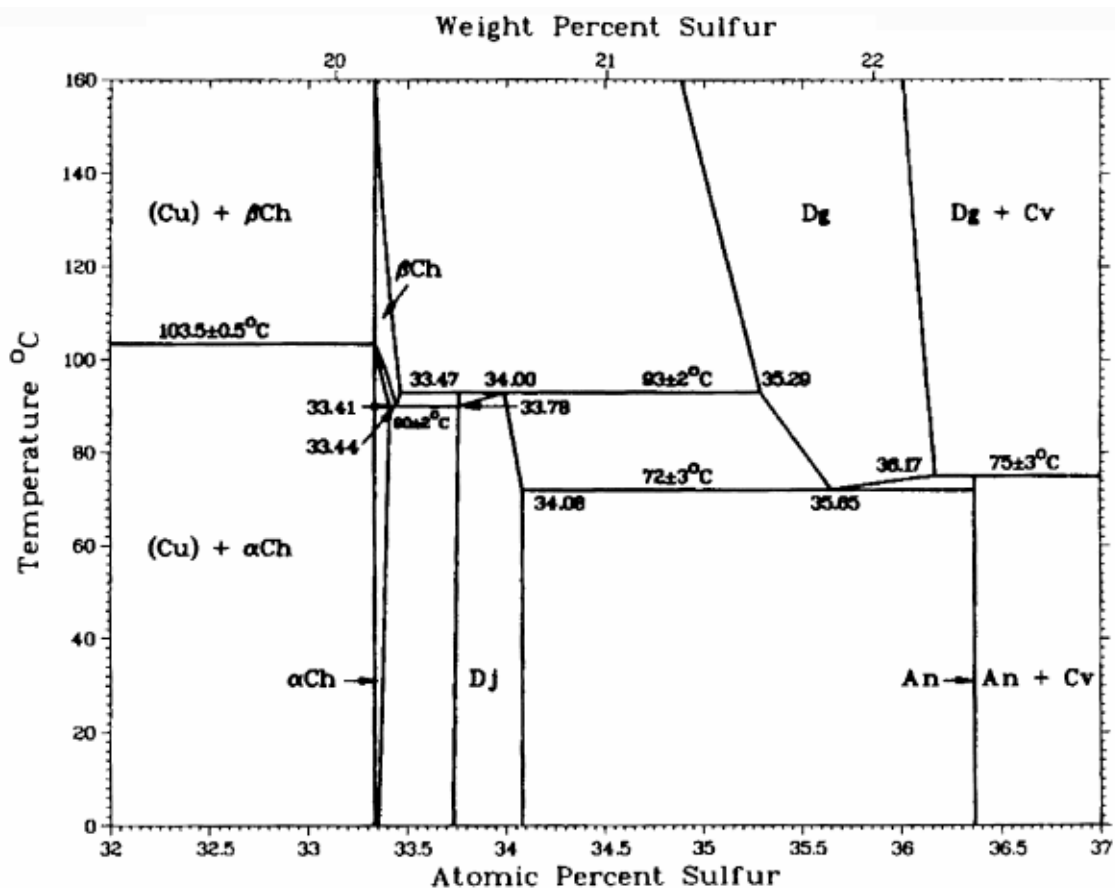
Το 1983 ο Chakrabarti και ο Laughlin [63] δημοσίευσαν ένα διάγραμμα φάσης (Σχήμα 19). Οι σχέσεις των φάσεων πάνω από 200 °C είχαν προηγουμένως επιβεβαιωθεί με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς από τους Sharma και Chang [64]. Στο σύστημα θειούχου χαλκού που επικρατεί με τον τύπο  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , ο διγενίτης υψηλής θερμοκρασίας (Dg) τήκεται στους 1130 °C. Υπάρχουν μεγάλα χάσματα ανάμιξης των ενώσεων  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το ευρύ φάσμα ομοιογένειας χωρίζεται σε διάφορες περιοχές φάσεων. Αυτές οι χημικές ενώσεις βρίσκονται επίσης και ως ανόργανα μέταλλα:  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  ανιλίτης (An),  $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  τζουρλεϊτής (Dj),  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  χαμηλής θερμοκρασίας χαλκοσίτης ( $\alpha\text{Ch}$ ) και  $\text{b-Cu}_2\text{S}$  υψηλής θερμοκρασίας χαλκοσίτης ( $\text{bCh}$ ) (Σχήμα 20). Η χημική στοιχειομετρική ένωση CuS (Cv, κοβελλίτης) διασπάται περιτηκτικά στους 507 °C στο σύστημα  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Οι σχέσεις των φάσεων περιπλέκονται από μια τάση να σχηματίζουνε μετασταθής φάσεις. Εντός του εύρους της ομοιογένειας των συστημάτων  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , ο  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  ή ο  $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  και ο μετασταθής  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  ανιχνεύονται κατά την ψύξη με υψηλότερες περιεκτικότητες χαλκού. Σε χαμηλότερες περιεκτικότητες χαλκού ο μετασταθής χαμηλής θερμοκρασίας διγενίτης,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , λαμβάνεται κατά την ψύξη του υψηλής θερμοκρασίας διγενίτη. Είναι επίσης γνωστός και ως ανόργανο μέταλλο για διάφορες τροποποιήσεις που οφείλονται στην ασύμμετρη δομή του [65]. Ο σταθερός ανιλίτης μετασχηματίζεται σε μια μετατροπή του χαμηλής θερμοκρασίας διγενίτη κατά την λείανση [66]. Στην βιβλιογραφία είναι αμφιλεγόμενο αν ο χαμηλής θερμοκρασίας διγενίτης είναι σταθερής φάσης ή μετασταθής. Ο Blachnik et al. [67] τον θεωρούν ως μετασταθή φάση σε συμφωνία με τους Chakrabarti et al. [63]. Μερικές φάσεις μετασχηματισμού επηρεάζονται από την θερμομηχανική ή την εμφάνιση υστέρησης [67].



Σχήμα 19. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος θειούχου χαλκού [63].

Mineral or common name	Formulae used in the literature	Formula used in this work	Composition range y in $Cu_yS$
<i>High-temperature phases</i>			
High-digenite	$Cu_2S$ , $\gamma-Cu_2S$ , $\alpha-Cu_2S$ , $Cu_{1.8}S$ , $Cu_{2-\delta}S$ , $\beta-Cu_{2-\delta}S$ , $Cu_{2-x}S$	$Cu_{2-x}S$	2.002–1.732
High-chalcocite	$Cu_2S$ , $\beta-Cu_2S$ , $\beta-Cu_{2-\delta}S$	$\beta-Cu_2S$	2.000–1.988
<i>Low-temperature phases</i>			
Low-chalcocite	$Cu_2S$ , $\alpha-Cu_2S$ , $\gamma-Cu_2S$ , $Cu_{2-\delta}S$	$\alpha-Cu_2S$	2.000–1.993
Djurleite	$Cu_{1.97}S$ , $\alpha-Cu_{1.97}S$ , $Cu_{1.96}S$ , $Cu_{1.95}S$ , $Cu_{1.94}S$ , $Cu_{1.938}S$ , $Cu_{31}S_{16}$	$Cu_{1.95}S$	1.965–1.934
Anilite	$Cu_{1.75}S$ , $Cu_7S_4$	$Cu_{1.75}S$	1.750
Covellite	$CuS$	$CuS$	1.000
<i>Metastable phases</i>			
Tetragonal phase	$Cu_{1.96}S$ , $Cu_{2-\delta}S_{tet}$	$Cu_{1.96}S$	2.00–1.95 (1.89); 1.99–1.92
Low-digenite <sup>b</sup>	$\alpha-Cu_{2-\delta}S$ , $Cu_{1.8}S$ , $Cu_{1.81}S$ , $Cu_{7.2}S_4$ , $Cu_9S_5$ , $Cu_{9+x}S_5$ , $Cu_{9-x}S_5$ , $Cu_7S_4$	$Cu_{1.8}S$	1.83–1.77; 1.89–1.71
Roxybite <sup>b</sup>	$Cu_{1.74-1.82}S$ , $Cu_7S_4$	$Cu_{1.75}S$	1.82–1.74
Blue-remaining covellite, yarrowite	$Cu_{1.1}S$ , $Cu_9S_8$ , $Cu_{1+x}S$	$Cu_{1.1}S$	1.0–1.2; 1.1–1.2

Σχήμα 20. Πίνακας ενώσεων σουλφιδίων του χαλκού, σταθερής και μετασταθής φάσεως [67].



Σχήμα 21. Εύρος ομοιογένειας του συστήματος Cu<sub>2-x</sub>S, σε χαμηλές θερμοκρασίες [63].

### 3.3. Ηλεκτροχημική απόθεση ενώσεων θειούχου χαλκού

Τα τυπικά διαλύματα ανάπτυξης λεπτών υμενίων θειούχου χαλκού περιλαμβάνουν μία διαδικασία συμπύκνωσης των ιόντων χαλκού (Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>) και θείου (S<sup>2-</sup>) σε ένα ενιαίο λουτρό διαλυμένα σε υδατικό μέσο, συνήθως, πάνω σε κατάλληλο υαλώδες, υπόστρωμα. Οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ιόντων χαλκού και θείου στο διάλυμα πρέπει να διατηρούνται χαμηλές ώστε να αποφευχθεί η άμεση καθίζηση και να διατηρηθεί η διαδικασία της χημικής αντίδρασης σε ένα χαμηλό ρυθμό. Συνεπώς, αν και οι θειούχοι Cu(I)/Cu(II) μπορούν να καθιζάνουν ακαριαία από τα υδατικά διαλύματα των αντίστοιχων αλάτων προσθέτοντας π.χ. Na<sub>2</sub>S, τέτοιες αντιδράσεις είναι ακατάλληλες για τις εναποθέσεις υμενίου. Εναλλακτικά, για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι καθυστερημένες αντιδράσεις, χρησιμοποιώντας κατάλληλες χημικές ενώσεις θείου και σύμπλοκα μετάλλων, οι οποίες κατά τον αποχωρισμό απελευθερώνουν ένα μικρό αριθμό ιόντων στο διάλυμα έτσι ώστε ο ρυθμός της αντίδρασης και ως εκ τούτου η καθίζηση να μειώνονται.

Η βραδεία συμπύκνωση/καθίζηση των αντιδρώντων ιόντων στο υπόστρωμα προάγει την ομοιόμορφη εναπόθεση και το μεγαλύτερο εφικτό πάχος του υμενίου. Στην ουσία, η ανάπτυξη του υμενίου λαμβάνει χώρα είτε με την συμπύκνωση ιόντων των  $\text{Cu}^{+1/+2}$  και  $\text{S}^{-2}$  ένα προς ένα είτε με την προσρόφηση των κolloειδών σωματιδίων του  $\text{Cu}_x\text{S}$ , που σχηματίζονται ομοιογενώς στο διάλυμα, ανάλογα με τις διάφορες παραμέτρους εναπόθεσης και την μέθοδο παρασκευής. Όταν βελτιστοποιείται, η πρώτη μέθοδος μπορεί να καταλήξει σε λεπτά, σκληρά, προσκολλημένα και κατοπτρικά ανακλώμενα υμένια, ενώ η δεύτερη καταλήγει γενικά σε παχιά, πουδραρισμένα και διάχυτα ανακλώμενα υμένια.

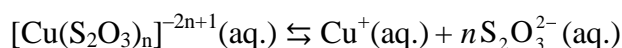
Για την παραγωγή των θειούχων υμενίων, συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή θείου το θειοθειικό, η θειουρία και το θειοακεταμίδιο, ενώ η τριθανολαμίνη, το κιτρικό οξύ, το *EDTA* (Ethylenediaminetetraacetic acid) ή το υδροχλωρικό οξύ [2] μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντες συμπλοκοποίησης για τα ιόντα χαλκού. Η συμπλοκοποίηση των ιόντων για την ανάπτυξη του διαλύματος του  $\text{Cu}_x\text{S}$  είναι ουσιώδης γιατί η παρουσία των ιόντων χαλκού  $\text{Cu}^+$  είναι επιθυμητή, δεδομένου ότι η παρασκευή των χημικών ενώσεων  $\text{Cu}_x\text{S}$  από μονοσθενές χαλκό (έλλειψη χαλκού) με την σύσταση του  $x$  κοντά στο 2 (τυπικά 1.75 έως 2) είναι πιο σημαντική εξαιτίας ενός μεγαλύτερου εύρους εφαρμογών για τα λεπτά υμένια αυτού του υλικού. Ωστόσο, τα άλατα  $\text{Cu(I)}$ , όπως π.χ.  $\text{CuCl}$  ή  $\text{CuCN}$ , είναι ιδιαίτερα δυσδιάλυτα στο νερό, ενώ το ιόν του  $\text{Cu(I)}$  έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής, παρουσία αέρα. Αντίθετα, τα άλατα  $\text{Cu(II)}$  διαλύονται εύκολα στο νερό (για να δώσουν υδατικά εξαιδρικά ιόντα), και, συνήθως, η αναγόμενη μορφή του  $\text{Cu(I)}$  μπορεί να ληφθεί μέσω συμπλοκοποίησης και δημιουργίας κατάλληλης ισορροπίας. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στο γεγονός ότι η ισορροπία (εξ. 1) μεταξύ διαφορετικών φορτισμένων ειδών χαλκού μπορεί να μετατοπιστεί σε κάθε κατεύθυνση, ανάλογα με τον παράγοντα συμπλοκοποίησης.



Με άλλα λόγια, η σχετική σταθερότητα των  $\text{Cu(I)}$  και  $\text{Cu(II)}$  εξαρτάται από την φύση των ανιόντων ή άλλων παρόντων υποκατάστατων. Έτσι, στην παρουσία των υποκατάστατων όπως  $\text{CN}^-$ ,  $\Gamma$  και εκείνοι που περιέχουν θείο ως δότη ατόμων, ο  $\text{Cu(II)}$  αντιδρά για να σχηματίσει σύμπλοκα  $\text{Cu(I)}$  ενώ οι χηλικοί υποκαταστάτες όπως η αιθυλενοδιαμίνη (ethylenediamine (EN)) δίνουν ευσταθή σύμπλοκα  $\text{Cu(II)}$ . Για παράδειγμα, η σταθερά ισορροπίας  $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$  για το σύμπλοκο EN είναι περίπου  $10^5$ , ενώ για την μη χηλική αμμωνία είναι  $K \approx 10^{-2}$  και η αμμωνία προάγει την αντιστρεπτή αντίδραση, αυξάνοντας τις

ενώσεις  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Όταν υπάρχουν στο λουτρό διαφορετικοί παράγοντες συμπλοκοποίησης, διάφοροι συμπλοκοποιητές μπορεί να είναι παρόντες ταυτοχρόνως και οι σχετικές συγκεντρώσεις τους θα αλλάζουν με τον χρόνο καθώς προχωρά η εναπόθεση. Σε κάθε περίπτωση, η απελευθέρωση των  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  και  $\text{Cu}$  μπορεί να είναι πιθανή μέσω της παραπάνω ισορροπίας (εξ. 1).

Προσφέρονται ορισμένα πλεονεκτήματα για την εναπόθεση του φιλμ, όπως το χαμηλότερο κόστος και η υψηλότερη καθαρότητα των προϊόντων, όταν οι ενώσεις του θείου που δημιουργούνται χρησιμεύουν επίσης και ως παράγοντες συμπλοκοποίησης για τα ιόντα χαλκού. Το θειοθειικό είναι κατάλληλο γι' αυτόν τον σκοπό, εφόσον είναι ένας καλός παράγοντας συμπλοκοποίησης για τα βαρέα μέταλλα και ικανό επίσης να απελευθερώνει τα θειούχα ιόντα σε κάθε όξινο ή αλκαλικό μέσο. Το θειοθειικό είναι γνωστό επίσης γιατί ανάγει τον  $\text{Cu(II)}$  σε  $\text{Cu(I)}$  και στην συνέχεια σχηματίζει διαδοχικά σύμπλοκα με τον  $\text{Cu(I)}$ , όπως τα ανιοντικά σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{-2n+1}$ . Έτσι, παρέχεται ελεγχόμενη απελευθέρωση των ιόντων  $\text{Cu(I)}$  σύμφωνα με την ισορροπία:



### 3.3.1. $\text{Cu}_x\text{S/CdS}$

Οι εργασίες στο διάλυμα ανάπτυξης του θειούχου χαλκού έχουν αναφερθεί κυρίως σε σχέση με την κατασκευή των συνδέσεων των  $\text{Cu}_x\text{S/CdS}$  για τα ηλιακά κελιά [68]. Οι διάφορες φάσεις του  $\text{Cu}_x\text{S}$  και η προκύπτουσα ποικιλομορφία στις φυσικές ιδιότητες είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τα χαρακτηριστικά της χρήσης του θειούχου χαλκού σαν έναν απορροφητή στα λεπτά υμένα φωτοβολταϊκών κελίων  $\text{Cu}_x\text{S/CdS}$ . Τα λεπτά υμένα του χαλκοσίτη για χρήση σε ηλιακά κελιά  $\text{Cu}_x\text{S/CdS}$  έχουν σχηματισθεί κυρίως από την μέθοδο “Clevite”, που περιλαμβάνει πρώτα την εναπόθεση ενός στρώματος  $\text{CdS}$  πάχους γύρω στα 20  $\mu\text{m}$  πάνω σε ένα κατάλληλο αγωγίμο υπόστρωμα, συνήθως με εξάχνωση υπό κενό και τον επακόλουθο σχηματισμό της διεπιφάνειας με χημική ανάπτυξη ενός στρώματος  $\text{Cu}_x\text{S}$  0.1 έως 0.3  $\mu\text{m}$ . Το τελευταίο στάδιο επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση του  $\text{CdS}$  σε ένα θερμό διάλυμα (90–95 °C) συμπλόκου χλωριούχου μονοσθενούς χαλκού για να πραγματοποιηθεί χημική υποκατάσταση του  $\text{Cu}^+$  για το  $\text{Cd}^{2+}$ :





Η στοιχειομετρία του θειούχου μονοσθενούς χαλκού πάντα αποκλίνει από την ιδανική τιμή του  $\text{Cu}_2\text{S}$ , κυρίως λόγω της διάχυσης του χαλκού στο  $\text{CdS}$  ή της οξειδωσης στην ελεύθερη επιφάνεια [69]. Η μεγάλη τιμή της κινητικότητας του χαλκού στο  $\text{CdS}$  μπορεί εύκολα να οδηγήσει στην έλλειψη χαλκού στο στρώμα του χαλκοσίτη και τελικά να μετασχηματίσει την ανεπιθύμητη φάση του τζουρλεΐτη ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ). Ωστόσο, οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των υμενίων  $\text{Cu}_x\text{S}$  ποικίλουν ευρέως με την σύσταση. Το βέλτιστο  $x$  είναι 1.995–2.000; και όταν το  $x$  μεταβάλλεται από 2.00 έως 1.96 το ρεύμα μειώνεται κατά μία τάξης μεγέθους [70].

Ο Nakayama [71] πρότεινε μία ηλεκτροχημική παραλλαγή της αντίδρασης ανταλλαγής ιόντος που χρησιμοποιήθηκε στην μέθοδο του Cleveite (εξ. 1) που συνίσταται στην καθοδική αναγωγή ενός διαλύματος δισθενούς ιόντος χαλκού για να παρέχει τα ιόντα  $\text{Cu}^+$  και να σχηματίσει το  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει στην αντίδραση να οδηγείται από την ροή ρεύματος και επομένως είναι ευκολότερο να ελεγχθεί, σε αντίθεση με την αντίδραση ανταλλαγής ιόντος, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (90–95 °C) και πραγματοποιείται ταχέως. Στην μέθοδο του Nakayama ο σχηματισμός του  $\text{Cu}_x\text{S}$  διαταράσσεται από δύο παράπλευρες αντιδράσεις: (i) στην θερμοκρασία δωματίου, από την απευθείας απόθεση του μεταλλικού χαλκού; και (ii) σε υψηλότερη θερμοκρασία (80–90 °C), από τον σχηματισμό του θειούχου δισθενούς χαλκού από την αντίδραση ανταλλαγής:

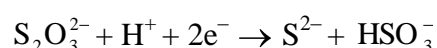


Γενικά, η σταθερότητα των φάσεων του τζουρλεΐτη και του διγενίτη ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) ευνοεί την προσθήκη του  $\text{Cu(II)}$  κατά την διάρκεια του σχηματισμού του πλέγματος  $\text{Cu}_2\text{S}$  με αυτή την μέθοδο. Ωστόσο, είναι δυνατόν να διαλέξουμε τις συνθήκες έτσι ώστε η συνεναπόθεση του μεταλλικού χαλκού να αντισταθμίσει την έλλειψη του χαλκού κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας που απαιτείται για την σταθεροποίηση της διασταύρωσης.

Ο Vedel και οι συνεργάτες του [72] ερεύνησαν την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του  $\text{Cu}_x\text{S}$  πάνω σε  $\text{CdS}$  με σκοπό να βελτιώσουν την μέθοδο του Nakayama και να αποκτήσουν επιθυμητή σύσταση του θειούχου μονοσθενούς χαλκού. Πράγματι προσπάθησαν να περιορίσουν την ανεπιθύμητη αντίδραση (εξ. 3) μέσω ενός παράγοντα συμπλοκοποίησης στον ηλεκτρολύτη, ένα διάλυμα δισθενούς χαλκού που περιέχει TRIEN ως παράγοντα επικάλυψης, ο οποίος δίνει μια ισχυρότερη αντίδραση με τον  $\text{Cu(II)}$  απ' ότι με το  $\text{Cd(II)}$ , επιτρέποντας έτσι την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του  $\text{Cu}_x\text{S}$  πάνω στο  $\text{CdS}$  χωρίς άμεση αντίδραση μεταξύ του  $\text{Cu(II)}$  και του θειούχου καδμίου. Ο Al-Dhafiri και οι συνεργάτες του [73] αντιμετώπισαν το πρόβλημα σταθερότητας της επιμεταλλωμένης ένωσης  $\text{CdS/Cu}_x\text{S}$  μελετώντας τη συνδυασμένη επίδραση του υποστρώματος πάνω στο οποίο εναποτίθεται το  $\text{CdS}$  και την θερμοκρασία περιβάλλοντος που χρησιμοποιείται κατά την ανόπτηση. Ανέφεραν επίσης μία μέθοδο για να ελέγχουν την φάση των στρωμάτων του  $\text{Cu}_x\text{S}$  που σχηματίζονται στα υποστρώματα του μονοκρύσταλλου  $\text{CdS}$  με εμφύσηση σε ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα  $\text{Cu}^+$ , το οποίο συνίσταται στην εφαρμογή ενός δυναμικού στο  $\text{CdS}$  κατά την διάρκεια της διαδικασίας επιμετάλλωσης.

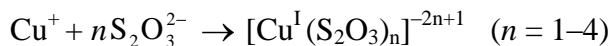
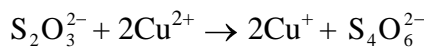
### 3.3.2. Χρήση θειοθειικού ως πηγή θείου

Ο Yukawa και οι συνεργάτες του [74] πρότειναν ότι τα ομοιόμορφα στην σύνθεση λεπτά υμένια  $\text{Cu}_2\text{S}$  και με επιφάνειες χωρίς ρωγμές μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν με καλή αναπαραγωγικότητα πάνω σε υπόστρωμα  $\text{Ti}$  από ένα όξινο υδατικό διάλυμα ( $\text{pH } 2.2$ )  $10 \text{ mM}$   $\text{CuSO}_4$ ,  $400 \text{ mM}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  και  $100 \text{ mM}$  ταρταρικό οξύ σε ένα σταθερό δυναμικό ( $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ). Το ταρταρικό οξύ αποδείχθηκε ότι δρα ως ένα αποτελεσματικό ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{pH}$  και να σταθεροποιεί το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και την διαδικασία ανάπτυξης του υμενίου. Ο μηχανισμός εναπόθεσης θεωρήθηκε ότι συνεπάγεται την ηλεκτροχημική αναγωγή του θειούχου ιόντος σύμφωνα με το συνολικό σχήμα:

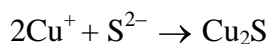


Ο σχηματισμός του θειούχου μονοσθενούς χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) αντί του δισθενούς χαλκού οφείλεται στην χημεία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που περιλαμβάνει το επαγόμενο θειοθειικό χημικής αναγωγής των ιόντων  $\text{Cu(II)}$  σε ιόντα  $\text{Cu(I)}$  και η επακόλουθη

συμπλοκοποίηση από την περίσσεια  $S_2O_3^{2-}$  στο διάλυμα για να σχηματίσουν ανιοντικά σύμπλοκα θειοθειικού-μονοσθενούς χαλκού:



Τα ιόντα  $Cu^+$  παράχθηκαν από την διάσταση του παραπάνω συμπλόκου που αντιδρά στην κάθοδο με το θειούχο ιόν για να σχηματίσει την ληφθείσα φάση, μέσω μιας εναπόθεσης ιόν προς ιόν:



### 3.3.3. Χρήση θειουρίας ως πηγή θείου

Η θειουρία χρησιμοποιείται ευρέως ως ένα οργανικό πρόσθετο σε υδατικά διαλύματα θειούχου χαλκού, όπου τα λουτρά θειικού οξέος χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρολυτική παραγωγή του χαλκού, προκειμένου να βελτιωθεί η ομαλότητα και η στιλπνότητα της απόθεσης [75,76]. Έχει βρεθεί ότι μικρές συγκεντρώσεις της θειουρίας, περίπου 1–5 mg/l, επιβραδύνουν την απόθεση χαλκού, μπλοκάροντας τις ενεργές θέσεις στην καθοδική επιφάνεια με προσρόφηση πάνω στο ηλεκτρόδιο, η οποία αυξάνει την απόθεση υπέρτασης και μειώνει τον ρυθμό της απόθεσης πυρηνογένεσης. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, τα αποτελέσματα αυτά γενικά βοηθούνε στο να βελτιωθεί η απόθεση χαλκού. Η θειουρία επηρεάζει τόσο τον δισθενή όσο και τον μονοσθενή χαλκό στα διαλύματα μέσω της συμπλοκοποίησης και της αλληλεπίδρασης της προσρόφησης με το ηλεκτρόδιο. Με την παρουσία του δισθενούς χαλκού  $Cu^{2+}$  στο διάλυμα, η θειουρία οξειδώνεται μερικώς σε διθειοσουλφίδιο φορμαμίδινης (FDS) με τον σχηματισμό μονοσθενών ιόντων χαλκού  $Cu^+$ . Το τελευταίο σταθεροποιείται με τον σχηματισμό συμπλόκου τόσο με την θειουρία όσο και με το FDS. Κατά την ηλεκτροαπόθεση, η προσροφημένη θειουρία καθυστερεί την αναγωγή των μονοσθενών ιόντων χαλκού στο διάλυμα, και έτσι τα συσσωρευμένα ιόντα  $Cu^+$  που προέρχονται από το πρώτο στάδιο αναγωγής των  $Cu^{+2}$ , σταθεροποιούνται ως σύμπλοκα της

θειουρίας. Δεδομένου ότι τα σύμπλοκα χαλκού μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των  $\text{Cu}^+$  μετατοπίζεται έντονα προς την προσροφημένη κατάσταση λόγω της παρουσίας της προσροφημένης θειουρίας. Επιπρόσθετα, η θειουρία μπορεί να αντιδράσει με τον μεταλλικό χαλκό σχηματίζοντας θειούχο χαλκό. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις θειουρίας και/ή υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, άλλοι παράγοντες μπορεί να αναλάβουν λόγω της διάσπασης του μορίου της θειουρίας. Στα διαλύματα, η θειουρία υδρολύει την ουρία και το  $\text{H}_2\text{S}$ , ή σε αρκετά αρνητικά δυναμικά η θειουρία ανάγεται καθοδικά προς σχηματισμό του  $\text{NH}_4\text{CN}$  και  $\text{H}_2\text{S}$  (και τα προϊόντα διάστασης) όπου κατακρημνίζεται  $\text{CuS}$  μέσα στην απόθεση χαλκού.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή της θειουρίας ώστε να παρέχει θειούχα ιόντα στο διάλυμα, προκειμένου να σχηματίσει ενώσεις θειούχων μετάλλων έχει λιγότερο ερευνηθεί απ' ότι η χημική λόγω της υψηλής απαίτησης σε αρνητικό δυναμικό ώστε να αναχθεί αυτή η μοριακή ένωση [77]. Από την άλλη πλευρά, η θειουρία χρησιμοποιείται ως ένας ευέλικτος προσθετικός παράγοντας σε μεταλλικά λουτρά ηλεκτροαπόθεσης π.χ. ως ένας καταλύτης για την επιτάχυνση της ηλεκτροαναγωγής των κατιόντων όπως  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{Cd}^{2+}$ , ή σχετίζεται με αυτή την χημική προσρόφηση στις επιφάνειες ως ένας αναστολέας των αντιδράσεων διάβρωσης. Σε όξινα διαλύματα, έχει βρεθεί ότι η θειουρία και αυτά τα παράγωγα προσροφούνται σε μεταλλικά ηλεκτρόδια (βλ. χαλκού) μέσω των μεμονωμένων ζεύγους ηλεκτρονίων του θείου [78].

### 3.4. *Νανοσύρματα CuS*

Οι ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των εφαρμογών τους σε ηλεκτρονικές, οπτοηλεκτρονικές, ηλεκτροχημικές και ηλεκτρομηχανικές συσκευές. Ο ακριβής έλεγχος του μεγέθους τους, του σχήματός τους, της χημικής σύνθεσής τους, της κρυσταλλικής δομής και της χημικής τους επιφάνειας επιτρέπει να ρυθμίζονται οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητές τους, όπως είναι επιθυμητό για συγκεκριμένες εφαρμογές [79]. Μεταξύ των διαφόρων νανοκρυστάλλων, τα ημιαγώγιμα χαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων αποτελούν μία ομάδα από τα πιο σημαντικά νανοϋλικά εξαιτίας των εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς συμπεριλαμβανομένων των αισθητήρων, τα ηλιακά κελιά, τους καταλύτες και τις οπτοηλεκτρονικές συσκευές [80].

Ειδικότερα, η ένωση του θειούχου χαλκού που αποτελεί ένα σημαντικό ημιαγωγό της ομάδας I-VI των χαλκογενιδίων έχει λάβει ευρεία προσοχή εξαιτίας των ηλεκτρικών και

οπτικών ιδιοτήτων τους επειδή η λειτουργικότητα και η αξιοπιστία των νεοεμφανιζόμενων συσκευών, που αφορούν την μικρο- και νανοκλίμακα, είναι συνδεδεμένες με το μέγεθος των νανοκρυσταλλικών υλικών [81].

Τα διάφορα νανομεγέθη των σουλφιδίων του χαλκού  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x= 1-2$ ) εμφανίζουν ποικίλα χαρακτηριστικά που οφείλονται στις στοιχειομετρικές αποκλίσεις και τις διαφορές στο σχήμα που προκύπτουν από τις μεθόδους παρασκευής τους και από τις παραμέτρους τους [82]. Έχουν εφαρμοστεί διάφορες χημικές μέθοδοι για την σύνθεση των νανοκρυσταλλικών ενώσεων θειούχου χαλκού με ποικίλες μορφολογίες, όπως π.χ. υδροθερμικές και θερμικές μέθοδοι οργανικού διαλύτη υπό συνθήκες πίεσης, μέθοδοι θερμής εγχύσεως (hot injection methods), μέθοδοι θερμού διαλύτη (hot solvent process), και σύνθεση με μια πηγή προδρόμου (single-source precursor synthesis).

Οι ενώσεις αυτές με τις διαφορετικές στοιχειομετρικές μπορούν να σχηματίσουν νανοδομές με την μορφολογία νανοσωματιδίων, νανοδίσκων, νανοπλακών, νανορόμβων και νανοσυρμάτων.

Μία πρότυπη ηλεκτροαπόθεση νανοσυρμάτων θειούχου χαλκού από αραιό  $\text{Cu}^{2+}$  και όξινο διάλυμα TU παρουσιάστηκε και αναπτύχθηκε περαιτέρω από τους Ghahremaninezhad et al. Το τυπικό διάλυμα της ηλεκτροαπόθεσης συνίστατο από 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$  και 4.0 mM TU, με pH ρυθμισμένο στο 1.8 προσθέτοντας HCl. Η ηλεκτροαπόθεση διεξήχθη εφαρμόζοντας παλμικό δυναμικό τετραγωνικού κύματος σε δυναμικό αιχμής  $-0.85$  V vs Ag/AgCl (20 ms χρόνος λειτουργίας, καθοδικού ρεύματος) και σε δυναμικό αναστροφής 0.0 V vs Ag/AgCl (10 ms χρόνος εκτός λειτουργίας, ροή ανοδικού ρεύματος), και ο κύκλο λειτουργίας ήταν περίπου 33%. Οι χρόνοι απόθεσης ήταν μεταξύ των 30 min και 3 h. Οι κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν στις αποθέσεις ήταν ο κοβελλίτης ( $\text{CuS}$ , JCPDS #065-3931) και ο τζουρλεϊτης ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ , JCPDS #065-9637). Προκειμένου να εξηγηθεί η μορφολογία των αποθέσεων που ελήφθησαν, υποστηρίζεται ένας μηχανισμός ανάπτυξης ελεγχόμενης διάχυσης από τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης που προτάθηκαν. Κρίσιμοι παράγοντες στην ανάπτυξη νανοσυρμάτων θεωρήθηκαν η χαμηλή συγκέντρωση των ενώσεων  $\text{Cu}^{2+}$  και TU, η συμπλοκοποιητική φύση της TU, και το εφαρμοζόμενο παλμικό δυναμικό. Από την χρήση του θειοθειικού νατρίου στα λουτρά απόθεσης σε σχέση με την TU, προέκυψε μόνο ο σχηματισμός φιλμ. Επιπλέον, από την εφαρμογή dc δυναμικού δεν προέκυψε παραγωγή νανοσυρμάτων. Επίσης, βρέθηκε ότι η ύπαρξη μιας κατάστασης ηρεμίας κατά την ανάπτυξη αποτελεί μία κρίσιμη παράμετρο. Η ανάδευση του διαλύματος κατά την διάρκεια της

διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης (250 grm) αποτέλεσε τον σχηματισμό ενός πορώδους φιλμ και δεν παρατηρήθηκαν νανοσύρματα.

Οι ενώσεις του θειούχου χαλκού με τη μορφή νανοσύρματος έχουν μεγάλες δυνατότητες σε ένα ευέλικτο φάσμα εφαρμογών, όπως π.χ. στο υλικό της καθόδου των μπαταριών λιθίου, σε αισθητήρες αερίου, στην φωτοκατάλυση κλπ. Ιδιαίτερα, μπορούν να θεωρηθούν ως μοναδικές δυαδικές ενώσεις για τον σχηματισμό ενός ελαφρού στρώματος απορρόφησης για χρήση σε ηλιακά κελιά λεπτών φιλμ  $\text{CuInS}_2$  που είναι βασισμένα σε χημικές διαδικασίες χαμηλού κόστους [83].

Παρ'όλα αυτά, οι προαναφερθείσες προσεγγίσεις σύνθεσης των ενώσεων χρησιμοποιούν πολλαπλά στάδια και τασιενεργά ή πρότυπα ή υψηλές τιμές της θερμοκρασίας, τα οποία αυξάνουν την πολυπλοκότητα της αντίδρασης. Εξακολουθεί να παραμένει δύσκολη η σύνθεση ενιαίων νανοκρυστάλλων θειούχου χαλκού με μια απλή μέθοδο. Έτσι, η ανάπτυξη μιας διαδικασίας εύκολης, με χαμηλή θερμοκρασία και χωρίς την χρήση τασιενεργού για την ελεγχόμενη σύνθεση νανοδομών  $\text{CuS}$  αποτελεί επιτακτική ανάγκη για να διερευνηθούν διάφορες δομικές πτυχές των υλικών.

## Πειραματική διαδικασία

---

### 4.1. Υπόστρωμα και προετοιμασία υποστρώματος

Τα TCFs (Transparent conducting films) είναι οπτικά διαφανή και ηλεκτρικά αγωγά ηλεκτρόδια. Όταν χρησιμοποιούνται για φωτοβολταϊκές εφαρμογές συντίθενται από ανόργανα και οργανικά υλικά. Τα ανόργανα φιλμ έχουν κατασκευασθεί από ένα στρώμα διαφανούς αγωγίμου οξειδίου (TCO) [84], που είναι γενικά υπό την μορφή του οξειδίου του ινδίου-κασσιτέρου (ITO), του οξειδίου του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου (FTO), και οξειδίου με προσμίξεις ψευδαργύρου. Τα οργανικά υμένα αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας συνδέσεις νανοσωλήνα άνθρακα και γραφίτη, οι οποίες μπορούν να κατασκευασθούν ώστε να είναι ιδιαίτερα διαφανής στο υπέρυθρο φως.

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ως αγωγίμο υπόστρωμα για την απόθεση των ενώσεων θειούχου χαλκού  $\text{Cu}_x\text{S}$ , γυαλί επιστρωμένο με οξείδιο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας και είχε διαστάσεις  $1.1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ . Η επιφάνεια απόθεσης του FTO ήτο αγωγιμη, ενώ η επιφάνεια μη απόθεσης ήταν μη αγωγιμη. Με την χρήση πολυμέτρου-ωμομέτρου μετρήθηκε η ειδική αντίσταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και βρέθηκε ίση με  $8-10 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Η προετοιμασία των ηλεκτροδίων FTO περιελάμβανε καθαρισμό με καθαρή ακετόνη και έκπλυση σε λουτρό υπερήχων με διάλυμα  $0.05 \text{ M NaOH}$  για περίπου  $1 \text{ min}$ .

Πριν από κάθε πείραμα, η επιφάνεια του υποστρώματος ενεργοποιείτο με δύο τρόπους:

- Καθοδικά σε θερμό ( $60-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), όξινο ( $\text{pH } 2$ ) διάλυμα  $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ , σε δυναμικό  $-1.2 \text{ V}$  για  $2 \text{ min}$ .
- Μετά την εμβάπτιση στο διάλυμα εργασίας, το ηλεκτρόδιο υποβάλλετο σε συμπληρωματική ενεργοποίηση με σάρωση του δυναμικού ( $50 \text{ mV/s}$ ) από  $+0.6 \text{ V}$  έως  $-1.2 \text{ V}$  και επιστροφή στο  $+0.6 \text{ V}$ .

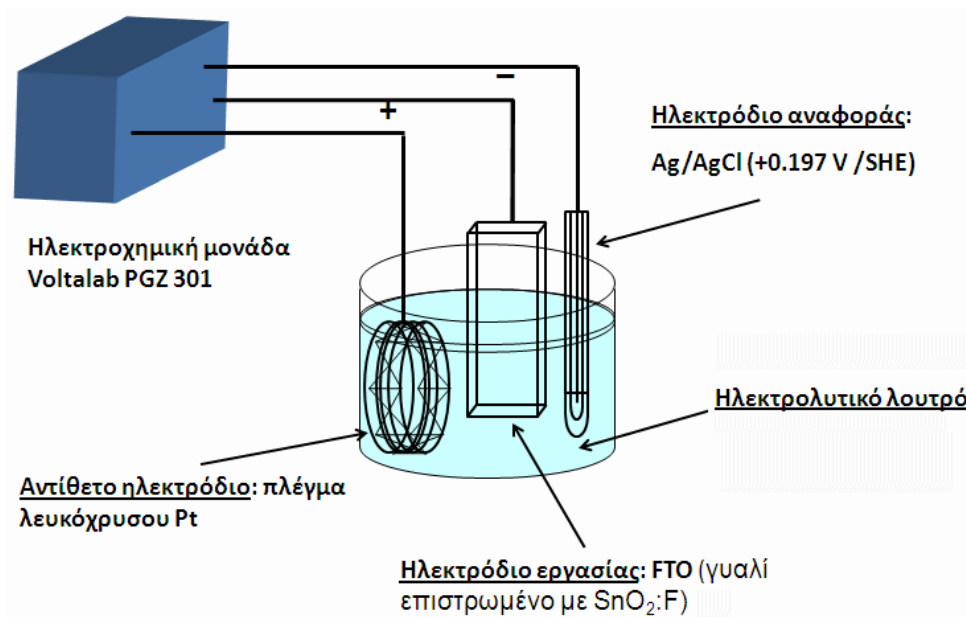


Σχήμα 22. Ηλεκτρόδιο εργασίας FTO.

#### 4.2. Πειραματική διάταξη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων συνδεδεμένη με ποτενσιοστάτη-παλμογεννήτρια Voltalab PGZ 301. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε FTO (βλ. Σχήμα 22), ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag/AgCl (+0.197/SHE) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, πλέγμα λευκόχρυσου Pt. Η πειραματική διάταξη παριστάνεται με στο Σχήμα 23.

Όλες οι πειραματικές μετρήσεις και αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε διαλύματα χωρίς ανάδευση.



Σχήμα 23. Πειραματική διάταξη των πειραμάτων.



➤ Ένα τυπικό διάλυμα απόθεσης συνίστατο από:

- 1 ή 4 mM  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 4 mM θειουρία ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ )
- 0.2095 M  $\text{HCl}$  ή  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (για ρύθμιση pH 0.8)

Τυπικό φορτίο που πέρασε:  $2 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$

Επίσης, έγιναν πειράματα με χρήση θειοθειικού νατρίου ως πηγή θείου. Γι' αυτό τον κύκλο πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε, επίσης, διάταξη τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε FTO, ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (+0.640/SHE) (MSE, Mercury-Sulfate-Electrode,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturated) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, πλέγμα λευκόχρυσου Pt.

➤ Ένα τυπικό διάλυμα απόθεσης συνίστατο από:

- 10.0 mM  $\text{CuSO}_4$
- 400.0 mM θειοθειικό ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
- 100 mM ταρταρικό οξύ (tartaric acid) (για ρύθμιση pH 2.2)

Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό ειδικής αντίστασης  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  (Easy Pure Barnstead RF).

### 4.3. Τεχνικές ηλεκτρόλυσης

#### 4.3.1. Κυκλική βολταμετρία

Έγιναν κυκλικές βολταμετρίες ώστε να καταγραφούν οι αναγωγικές και οξειδωτικές δράσεις σε κάθε διάλυμα. Οι συνθήκες που επιβλήθηκαν στον ποτενσιοστάτη-παλμογεννήτρια είναι:

	Όριο έναρξης	Όριο τερματισμού	Όριο επιστροφής
	σάρωσης	σάρωσης	σάρωσης
<i>E</i> (V) vs Ag/AgCl			
1	+ 0.60 V	→ - 0.45 V	→ + 0.60 V
2	+ 0.60 V	→ - 1.20 V	→ + 0.60 V
3	+ 1.00 V	→ - 0.45 V	→ + 1.00 V
4	+ 1.00 V	→ - 1.20 V	→ + 1.00 V
5	+ 0.44 V	→ - 1.16 V	→ + 0.44 V

**Πίνακας 1.** Συγκεντρωτικοί κύκλοι δυναμικών σαρώσεων κυκλικής βολταμετρίας.

Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι των σαρώσεων ποικίλουν από 2-50. Συνήθως, οι επαναλαμβανόμενες σαρώσεις ήταν 10, ωστόσο όμως, σε νέα διαλύματα καταγράφηκαν βολταμμογραφήματα με 30 ή 50 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις.

Η ταχύτητα σάρωσης ήτο συνήθως 50 mV/s, αλλά αρχικά έγιναν σαρώσεις και με άλλες ταχύτητες, όπως π.χ. 10 και 100 mV/s.

#### 4.3.2. Παλμική ηλεκτροαπόθεση

Οι παλμικές αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν με τετραγωνικούς παλμούς δυναμικού. Οι τιμές δυναμικού που επιβλήθηκαν ήταν:

- Τιμή αιχμής,  $E_p$ : - 0.85, - 0.65, - 0.45 V
- Για χρόνο ( $t_{on}$ ): 0.5 και 0.1 s.
- Τιμή αναστροφής,  $E_r$ : 0, +0.4 V
- Για χρόνο ( $t_{off}$ ): 0.5 και 0.9 s.

- Η περίοδος των παλμών ήταν 1 s και ο κύκλος λειτουργίας d.c. 10% και 50% για χρόνο απόθεσης ( $t_{on}$ ) 0.1 και 0.5 s, αντίστοιχα.
- Το φορτίο που πέρασε κατά την διάρκεια της απόθεσης ήταν  $2 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

#### 4.3.3. Ποτενσιοστατική απόθεση

Εφαρμόστηκε επιβολή συνεχούς δυναμικού. Οι συνθήκες απόθεσης ήταν:

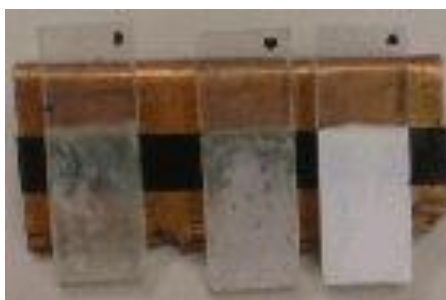
- $E = -0.45, -0.65, -0.70, -0.85$  και  $-1 \text{ V}$ .

	V vs. NHE	V vs. SCE
Hg/HgO, NaOH(0.1 M)	0.926	0.685
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)	0.68	
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sat'd)	0.64	0.40
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(0.1 M)	0.3337	
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(1 M) NCE	0.2801	
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl(sat'd) SCE	0.2412	0.0000
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NaCl(sat'd) SSCE	0.2360	
Ag/AgCl, KCl(sat'd)	0.197	-0.045
NHE	0.0000	-0.2412

Σχήμα 24. Πίνακας μετατροπής ηλεκτροδίων αναφοράς.

#### 4.4. Τεχνικές χαρακτηρισμού αποθεμάτων

Τα παρασκευασθέντα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την κρυσταλλικότητά τους με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D5000; πηγή Cu-K $\alpha$ ), ως προς την επιφανειακή μορφολογία τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, FEI Quanta 200) και ως προς την στοιχειακή σύστασή τους με την βοήθεια μικροανάλυσης διασποράς ακτίνων X (EDX).

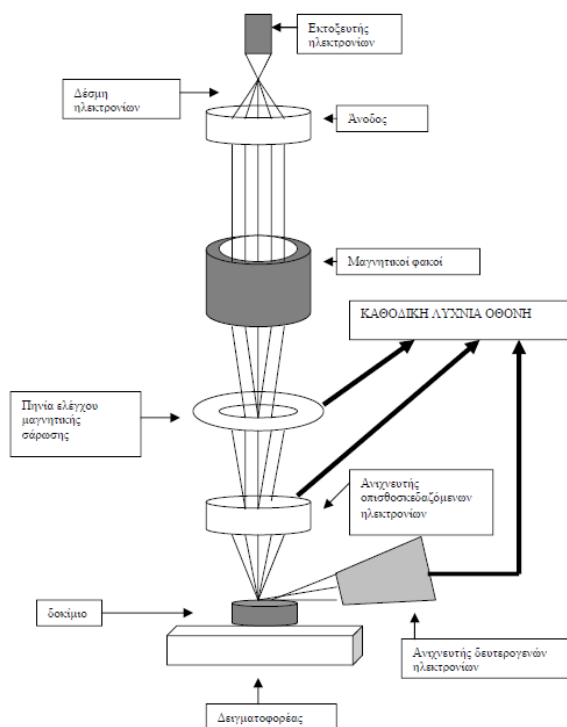


Εικόνα 1. Οπτική εικόνα των αποθεμάτων με νανοσύρματα.

#### 4.4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μία τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Χρησιμοποιεί στην αναγνώριση των επιφανειακών ατελειών των υμενίων και συνεισφέρει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την επιλογή και καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των διάφορων επιφανειακών κατεργασιών. Ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα εξής:

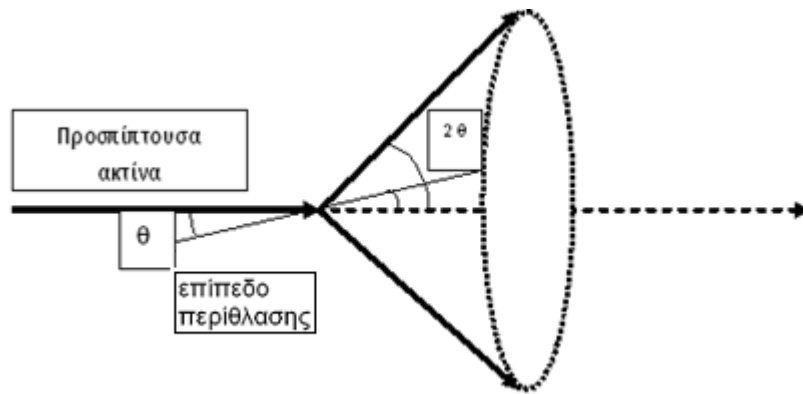
1. Μία πηγή ηλεκτρονίων
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων και μία μονάδα απεικόνισης
3. Ένα σύστημα κενού



Σχήμα 25. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

#### 4.4.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

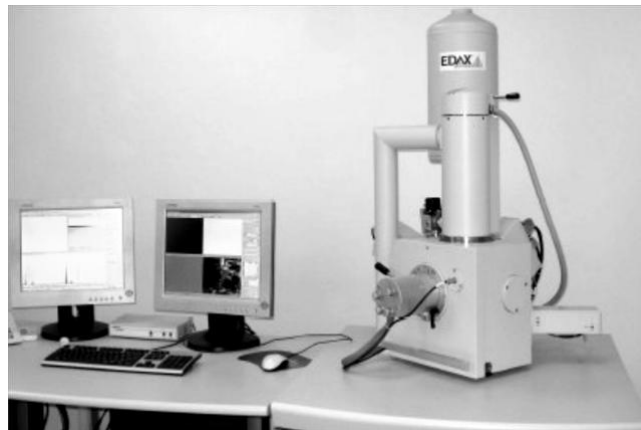
Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται η ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ή των συστατικών στα υπό εξέταση δείγματα. Επίσης, προσδιορίζεται η ύπαρξη άμορφης φάσης στα δείγματα.



**Σχήμα 26.** Κώνος ακτινοβολίας περίθλασης από κρυσταλλική έδρα πολυκρυσταλλικού δείγματος

#### 4.4.3. Μικροανάλυσης διασποράς ακτίνων X (EDX)

Η ανάλυση EDX, μικροανάλυση διασποράς ακτίνων X, είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μίας επιφάνειας. Η μέθοδος είναι στοιχειακή, δηλαδή υπολογίζει την % περιεκτικότητα των στοιχείων και όχι την συνολική περιεκτικότητα της σχηματιζόμενης ένωσης επί του υποστρώματος.



**Σχήμα 27.** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης S.E.M. FEI Quanta 200

## Πειραματικό μέρος

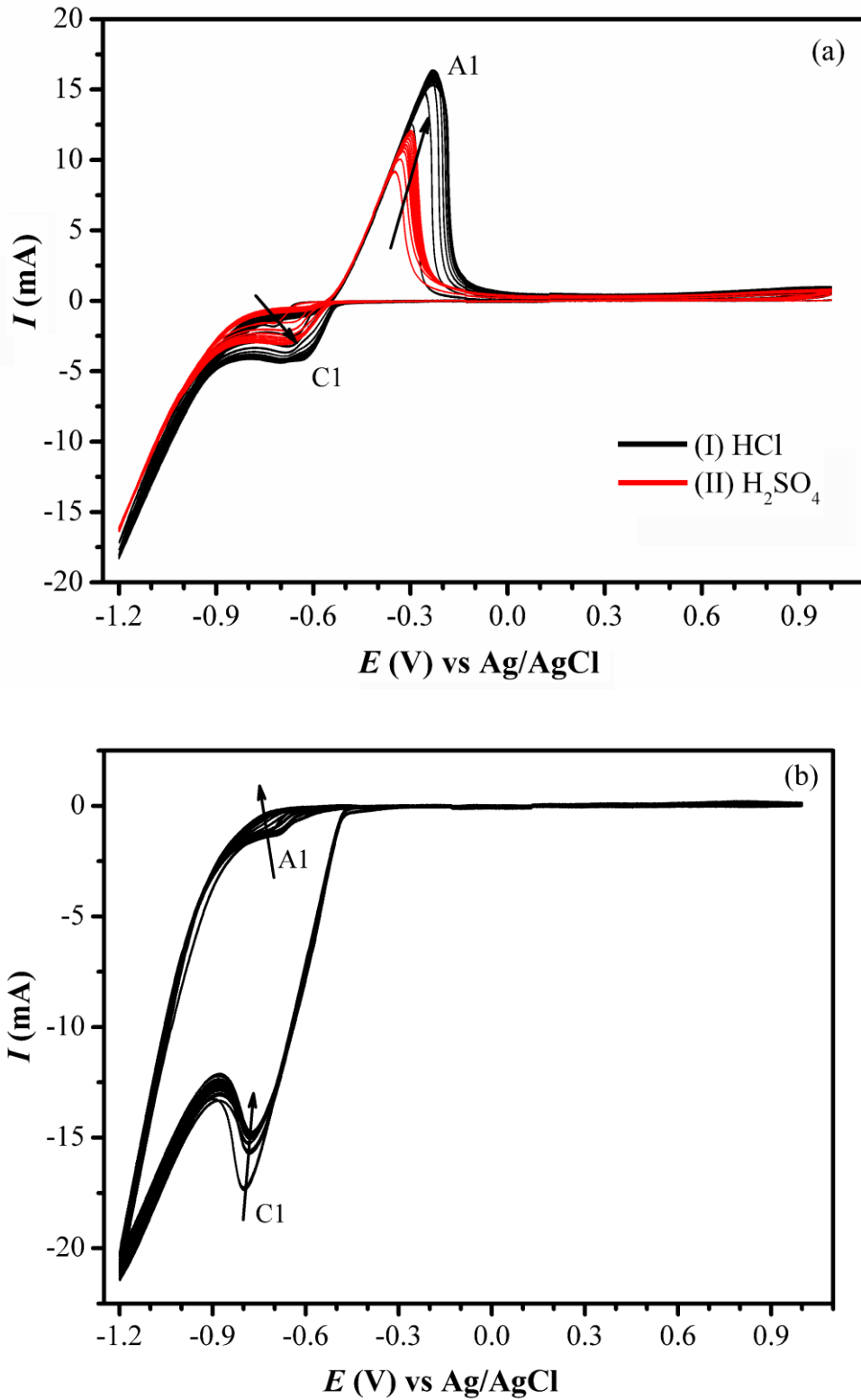
---

### 5.1. Κυκλική βολταμετρία

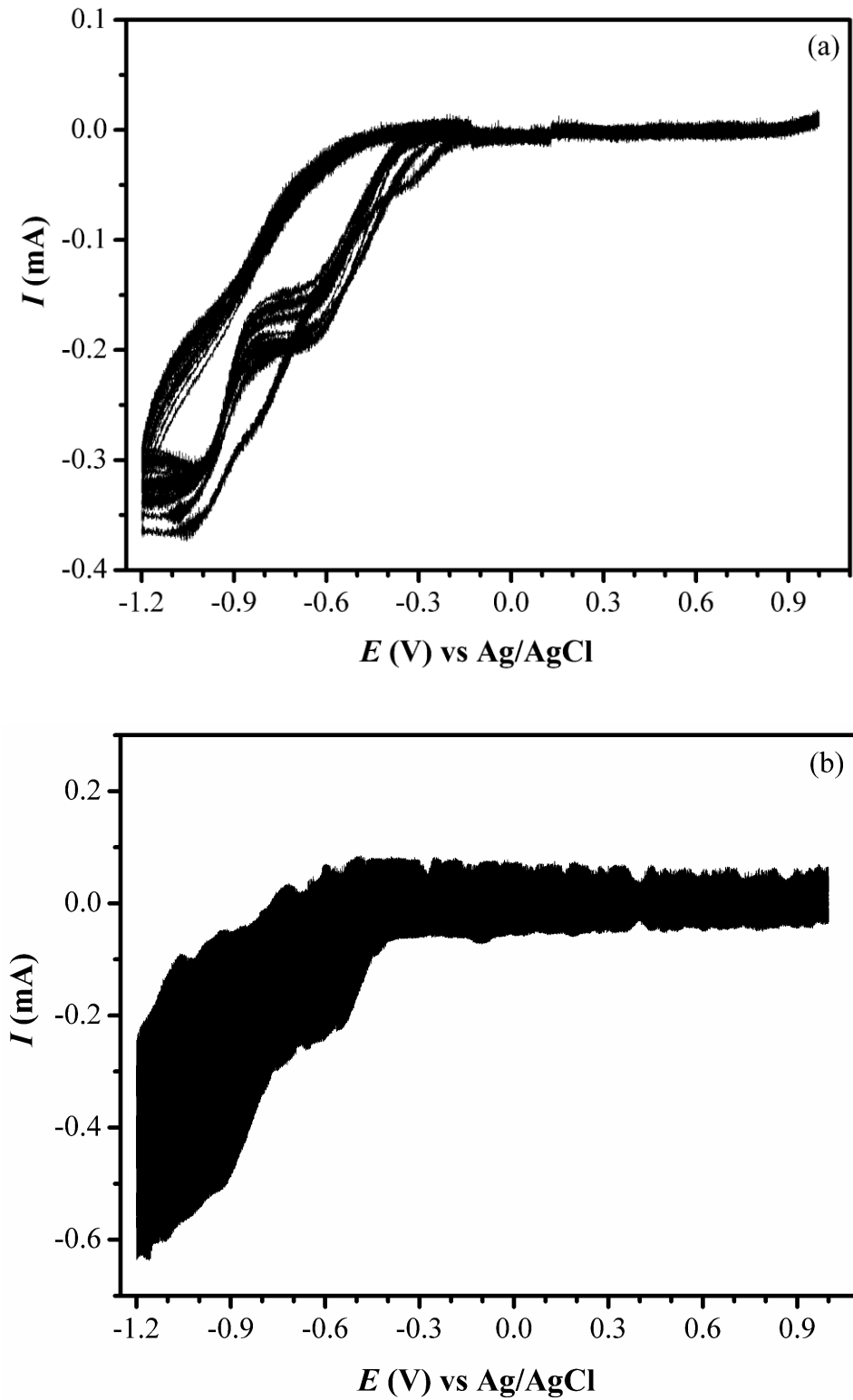
#### 5.1.1. Έλεγχος υποστρώματος

Μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου FTO σε υδατικά διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις υδροχλωρικού (HCl), θεικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>), θεικού καλίου (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και χλωριούχου νατρίου (NaCl) ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο ο τύπος του οξέος επηρεάζει τη δομή του υποστρώματος και κατ' επέκταση τη διεργασία της απόθεσης. Στο Σχήμα 28 και στο Σχήμα 29 φαίνονται κυκλικά βολταμμογραφήματα του ηλεκτροδίου FTO σε διαλύματα των παραπάνω οξέων με pH ίσο με 0.8.

Παρατηρείται απότομη αύξηση του καθοδικού ρεύματος σε δυναμικά  $E < -0.9$  V (Σχήμα 28 και Σχήμα 29), η οποία οφείλεται στην αθρόα έκλυση υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο. Η μορφή των καμπυλών, δείχνει ότι υπάρχει μία έντονη δραστηριότητα του υποστρώματος ακόμη και σε δυναμικά  $< -0.5$  V. Οι συναφείς δράσεις συνδέονται με την αναγωγή του στερεού Sn<sup>(IV)</sup>O<sub>2</sub> στο ηλεκτρόδιο σε Sn<sup>(II)</sup>O και Sn<sup>0</sup> (C1), και την επανοξείδωση αυτών (A1) (βλ. Σχήμα 28a), σε συνδυασμό με την έκλυση υδρογόνου. Στο Σχήμα 29a και Σχήμα 29b δεν παρατηρείται οξειδωτική δράση στο υπόστρωμα, ωστόσο η αναγωγική δράση είναι έντονη. Οι δράσεις αυτές επηρεάζουν τη μικροδομή του υποστρώματος, παρόλα αυτά δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές στην αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου πριν και μετά τα πειράματα βολταμετρίας ή τη διενέργεια αποθέσεων σε αντίστοιχα δυναμικά. Στα γραφήματα (I) και (II) στο Σχήμα 28a τα ζεύγη των κορυφών οξειδοαναγωγής για τα δύο διαφορετικά οξέα παρατηρούνται στα ίδια περίπου δυναμικά, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ καταγράφονται μεγαλύτερα ρεύματα σε σύγκριση με το διάλυμα του θεικού οξέος.



**Σχήμα 28.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε υδατικά διαλύματα: (a) pH 0.8 (I) 0.2010 M HCl και (II) 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b) 0.20 M  $\text{HNO}_3$ , pH 0.8 (1<sup>η</sup> σάρωση προς την αρνητική κατεύθυνση).



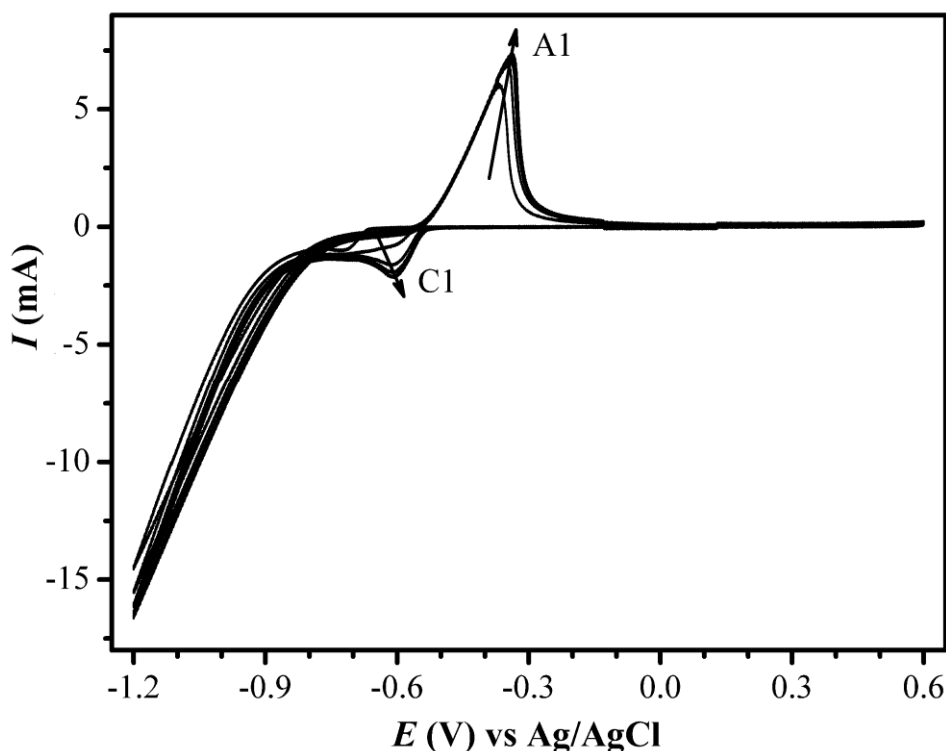
**Σχήμα 29.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε υδατικά διαλύματα: **(a)**  $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ , pH 6.05 και **(b)**  $0.2 \text{ M NaCl}$ , pH 5.6 ( $1^{\text{η}}$  σάρωση προς την αρνητική κατεύθυνση).



Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές τιμές pH και σε διαφορετικές τιμές άνω και κάτω δυναμικού σάρωσης, με παρόμοια αποτελέσματα όπως στο Σχήμα 28 και στο Σχήμα 29 για κάθε οξύ αντίστοιχα.

### 5.1.2. Διάλυμα θειουρίας σε όξινο περιβάλλον

Στο υδατικό διάλυμα θειουρίας + HCl (Σχήμα 30), οι ηλεκτροδιακές δράσεις είναι πανομοιότυπες με εκείνες που παρατηρούνται στα «τυφλά» όξινα διαλύματα (βλ. Σχήμα 28), συνεπώς η θειουρία δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργός στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικών. Παρόλα αυτά, η προσρόφηση του μορίου στο υπόστρωμα έχει σαν αποτέλεσμα τη συνολική μείωση των λαμβανόμενων ρευμάτων. Πράγματι, σε όξινα διαλύματα, η θειουρία προσροφάται σε μεταλλικές ή ημιαγώγιμες επιφάνειες μέσω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του θείου [78].

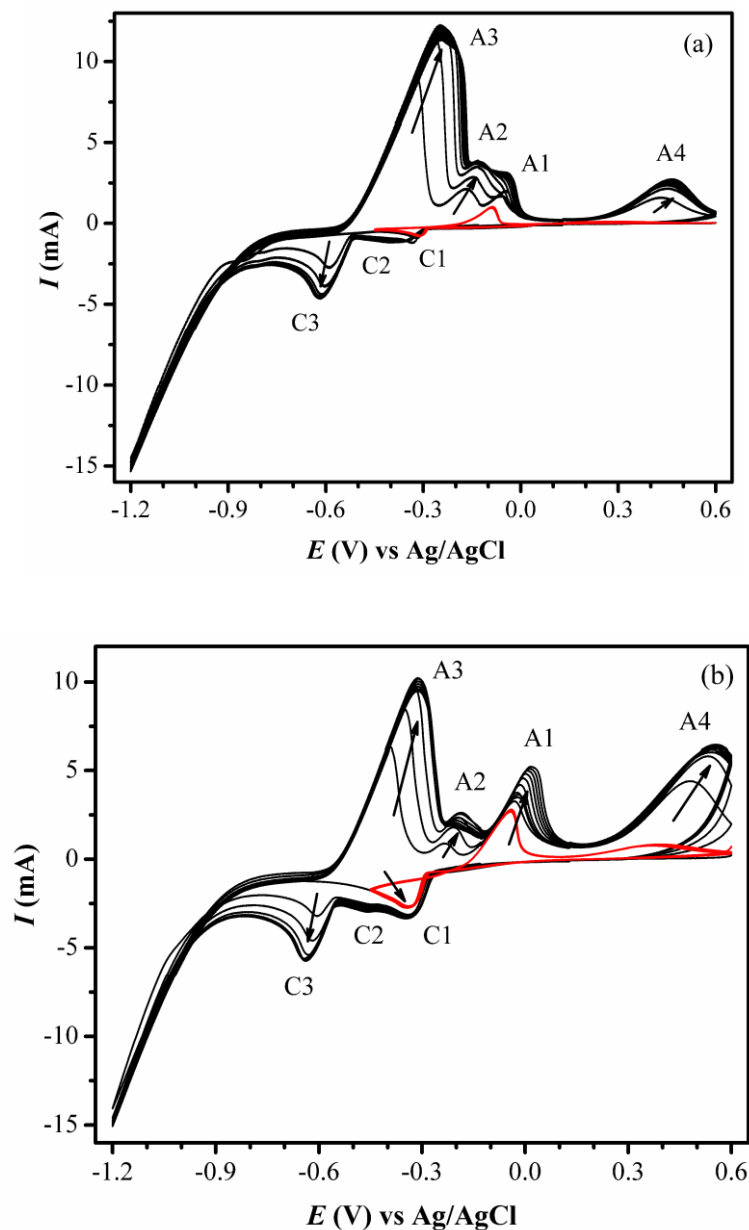


**Σχήμα 30.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε υδατικό διαλύματα με pH 0.8 και 4.0 mM θειουρία, 0.2095 M HCl (1<sup>η</sup> σάρωση προς την αρνητική κατεύθυνση).

### 5.1.3. Κυκλικές βολταμετρίες χαλκού (II) σε όξινα υδατικά διαλύματα

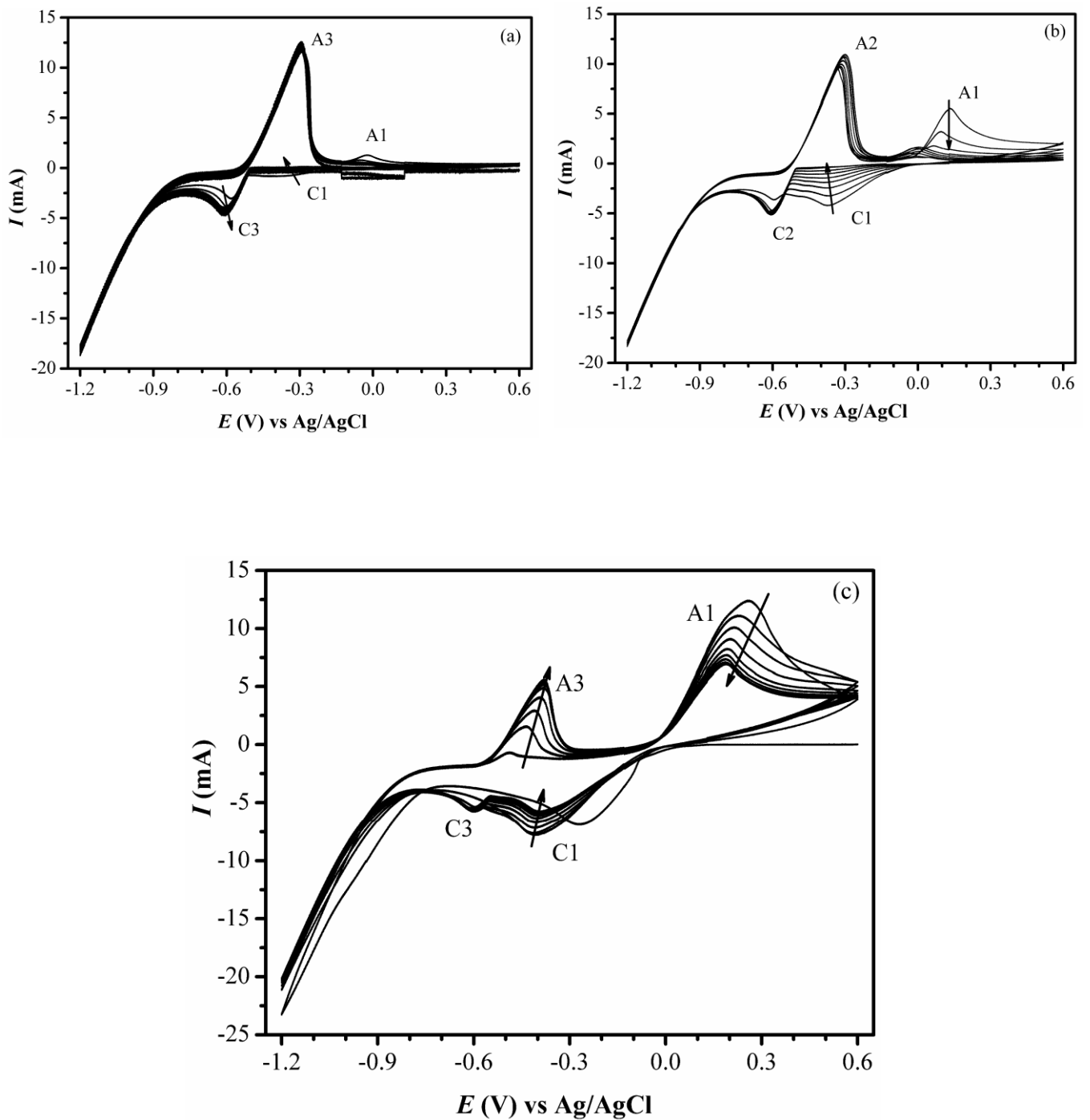
#### 5.1.3.1. Σε υδροχλωρικό διάλυμα (pH 0.8)

Πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας, σε όξινα (pH 0.8) υδροχλωρικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις θειικού χαλκού.



**Σχήμα 31.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε διαλύματα με pH 0.8: **(a)** 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{HCl}$ , **(b)** 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{HCl}$ . Σαρώσεις:  $+0.60 \rightarrow -0.45 \rightarrow +0.60 \text{ V}$  (κόκκινη γραμμή) και  $+0.60 \rightarrow -1.20 \rightarrow +0.60 \text{ V}$  (μαύρη γραμμή).

5.1.3.2. Σε θεικό διάλυμα (pH 0.8)



**Σχήμα 32.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε διαλύματα με pH 0.8: (a) 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και (c) 8.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Σαρώσεις:  $+0.60 \rightarrow -1.20 \rightarrow +0.60 \text{ V}$ .

Στο Σχήμα 31 και στο Σχήμα 32 παρατηρούνται πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε υδροχλωρικά (Σχήμα 31a, b) και θειικά (Σχήμα 32a, b, c) διαλύματα ιόντων Cu(II). Από τη σύγκριση τους με τα διαγράμματα των Σχήμα 28, Σχήμα 29 και Σχήμα 30 (βλ. ειδικότερα τα γραφήματα με διαφορετικό αρνητικό όριο σάρωσης στα Σχήμα 31a και b) προκύπτει ότι οι κορυφές C3/A3 σχετίζονται με δράσεις, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την παρουσία ή τη συγκέντρωση του Cu(II) στο διάλυμα.

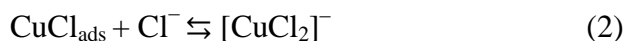
Η ηλεκτροαναγωγή του Cu(II) θεωρείται συνήθως ότι περιλαμβάνει τις δράσεις:

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  ( $E^\circ = +0.34 \text{ V/SHE}$ )
- $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  ( $E^\circ = +0.16 \text{ V/SHE}$ ) (βραδύ στάδιο)
- $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  ( $E^\circ = +0.52 \text{ V/SHE}$ ) (ταχύ στάδιο)

Πράγματι, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος C1/A1 σε δυναμικό περίπου 0.0 V στο Σχήμα 32 σχετίζεται με την απ' ευθείας αναγωγή ελεύθερων ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  σε Cu (ή την ταχεία αναγωγή του  $\text{Cu}^+$  που σχηματίζεται σε ελαφρώς αρνητικότερα δυναμικά) και την αντίστοιχη οξειδωτική διάλυση του μετάλλου. Παρατηρείται ότι στο Σχήμα 32 όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα οι αναγωγικές και οι οξειδωτικές κορυφές C1/A1 στην πρώτη σάρωση αυξάνουν σε ένταση. Με την πάροδο των σαρώσεων μειώνονται σταδιακά (Σχήμα 32c) έως τείνουν να εξαφανιστούν τελείως (Σχήμα 32a και b).

Τα γραφήματα, όμως, που λαμβάνονται από τα διαλύματα χλωριόντων δείχνουν πολύπλοκότερη δομή στην οξειδωτική σάρωση σε σύγκριση με τα θειικά διαλύματα, λόγω της συμμετοχής χλωροσυμπλόκων του χαλκού στις αντίστοιχες διεργασίες. Τα υδατικά διαλύματα  $\text{Cl}^-$  και ιόντων χαλκού περιέχουν μια σειρά από σύμπλοκα με γενικό τύπο  $[\text{CuCl}_n]^{x-}$ , η κατανομή των οποίων εξαρτάται κυρίως από τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών και τη θερμοκρασία. Τα χλωροσύμπλοκα του μονοσθενούς χαλκού Cu(I) είναι ιδιαίτερος σταθερά και θεωρείται ότι σε  $E < +0.15 \text{ V}$  σχηματίζεται χλωριούχος υποχαλκός,  $\text{CuCl}$ , ο οποίος είναι δυσδιάλυτος και προσροφάται στην κάθοδο ( $\text{CuCl}_{\text{ads}}$ ) (Εξ. 1). Όμως, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων  $[\text{Cl}^-]$  στο διάλυμα, το  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  μπορεί να διαλυτοποιηθεί υπό τη μορφή  $\text{CuCl}_2^-$  (Εξ. 2) και να αναχθεί τελικά σε πιο αρνητικά δυναμικά με μονοηλεκτρονική δράση (Εξ. 3). Υπό τις συνθήκες αυτές, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος C1/A1

στο Σχήμα 31a και στο Σχήμα 31b μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του αρχικά σχηματισθέντος  $[\text{CuCl}_2]^-$  προς μεταλλικό χαλκό και την αντίστοιχη διάλυσή του:



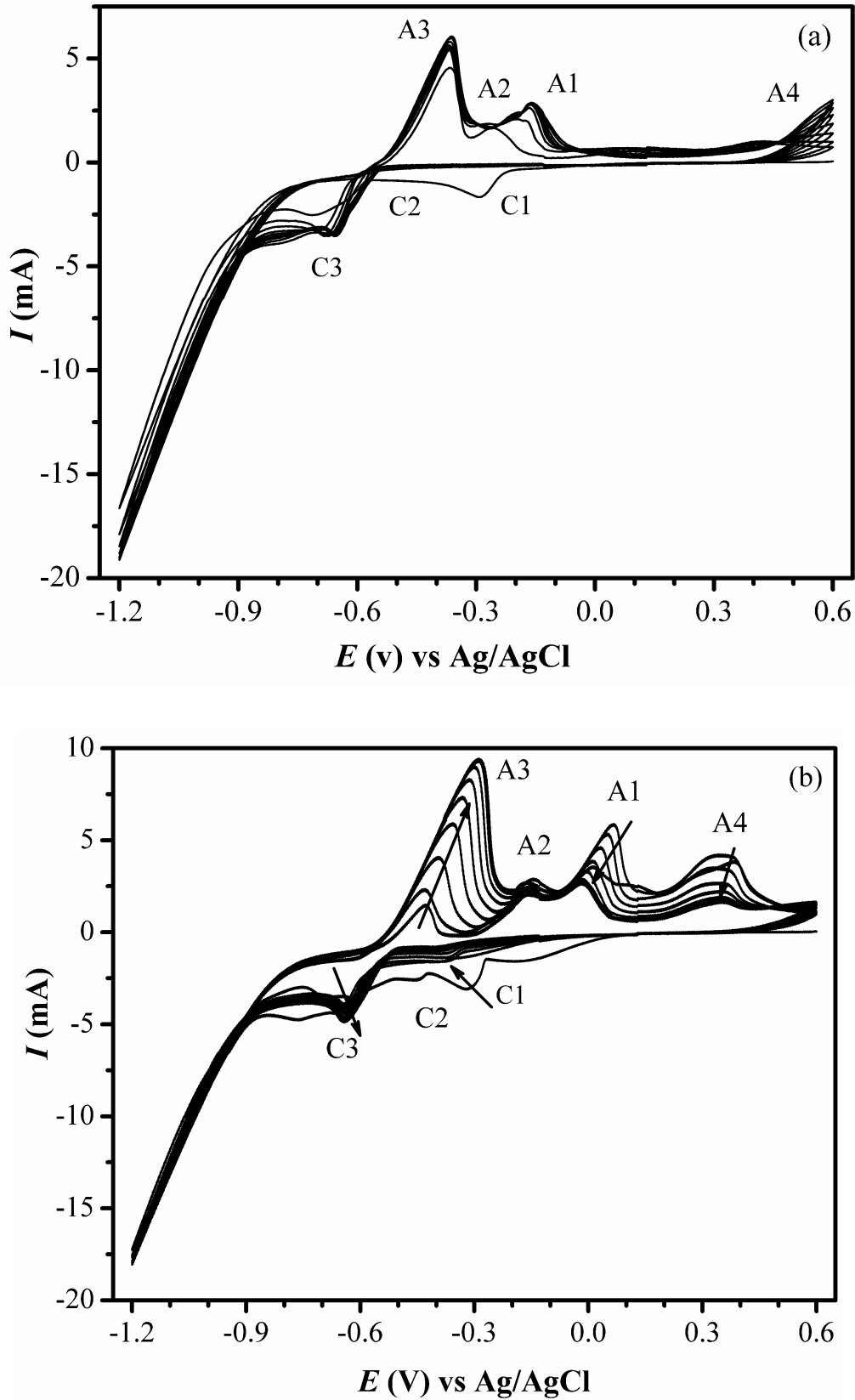
Στην πραγματικότητα, ακόμη και σε σχετικά πυκνά διαλύματα χλωριόντων, η καθίζηση του χλωριούχου υποχαλκού ανταγωνίζεται τον σχηματισμό των ευδιάλυτων χλωροσυμπλόκων δεδομένου ότι το προσροφημένο  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  μετατρέπεται βραδέως στην σταθερή μορφή του  $[\text{CuCl}_2]^-$  [85]. Έτσι, το ζεύγος A2/C2, που εμφανίζεται μόνο στα υδροχλωρικά διαλύματα, αφορά την αναγωγή του  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  και άλλων χλωριούχων ενώσεων του Cu σε μεταλλικό Cu (Εξ. 4). Τέλος, η ανοδική κορυφή A4 δεν σχετίζεται άμεσα με την διάλυση του Cu, αλλά με την οξείδωση των συμπλόκων χλωριούχου χαλκού που παραμένουν στο υπόστρωμα ή υπάρχουν στο διάλυμα.



#### 5.1.4. Κυκλική βολταμετρία χαλκού (II) και θειουρίας

##### 5.1.4.1. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος

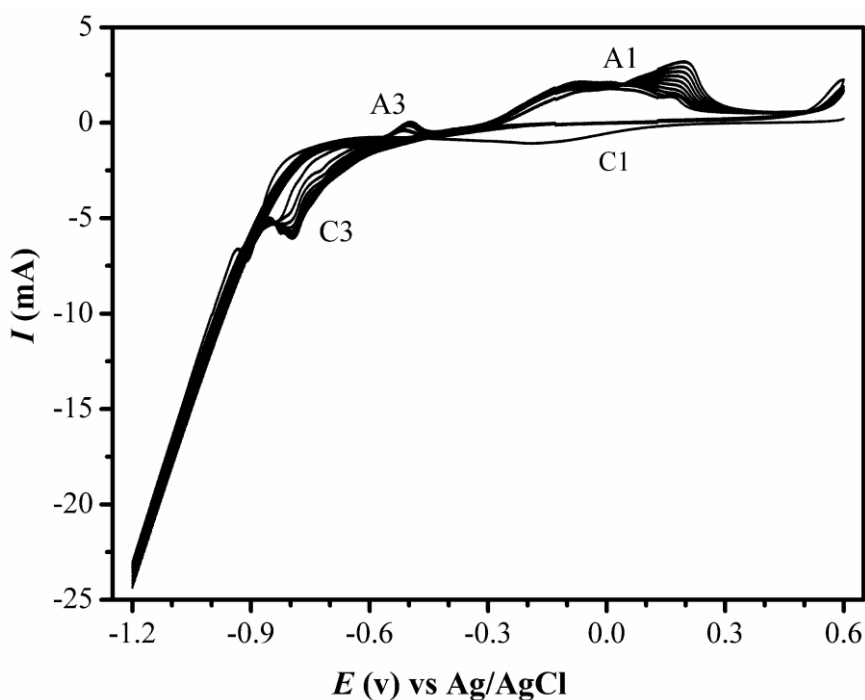
Όταν στο διάλυμα προστίθεται θειουρία (Σχήμα 33a, και Σχήμα 33b), η ένταση των κορυφών C1 και C2 μειώνεται δραστικά λόγω της παρεμπόδισης των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών δράσεων. Περαιτέρω, η C3 μετατοπίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά λόγω καθοδικής υπέρτασης (Σχήμα 33a), ενώ οι οξειδωτικές κορυφές μειώνονται σε ύψος αλλά χωρίς ανοδική υπέρταση, συγκρίνοντάς την με το Σχήμα 31a. Οι διαδοχικές σαρώσεις στο Σχήμα 33b δείχνουν ότι η θειουρία ανταγωνίζεται τα χλωριόντα δεσμεύοντας ιόντα χαλκού και καθιστώντας όλο και πιο δύσκολη την οξείδωση του σχηματιζόμενου στρώματος (σταδιακή μείωση κορυφών A1, A4), ενώ δεν επηρεάζει τις δράσεις του υποστρώματος που είναι ανεξάρτητες από την παρουσία Cu(II) στο διάλυμα. Κατά συνέπεια, παρουσία θειουρίας σχηματίζονται σχετικά σταθερές χημικές ομάδες Cu-S στο υπόστρωμα.



**Σχήμα 33.** Κυκλική βολταμμετρία ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε διαλύματα με pH 0.8 και 0.2095 M HCl με 4.0 mM Tu (διαδοχικές σαρώσεις): (a) 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$  (b) 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ .

### 5.1.4.2. Διάλυμα θειικού οξέος

Όταν στο διάλυμα του θειικού οξέος προστεθεί θειουρία (Σχήμα 34), η C3 μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές τιμές δυναμικού, όπως και στο διάλυμα του υδροχλωρικού, λόγω καθοδικής υπέρτασης, αλλά και η ένταση της οξειδωτικής κορυφής A3 μειώνεται δραματικά συγκρίνοντάς την με το βολταμμογράφημα στο Σχήμα 32b. Επίσης, η αναγωγική κορυφή C1, που αφορά την αναγωγή του χαλκού, μειώνεται, διότι η θειουρία δεσμεύει τα ιόντα χαλκού και τα παρεμποδίζει να αναχθούν. Τέλος, η οξειδωτική κορυφή A1 είναι επίσης μικρότερη σε ένταση, σε σχέση με τις σαρώσεις χωρίς θειουρία (βλ. Σχήμα 32b), οπότε οι ενώσεις θειούχου χαλκού που σχηματίζονται στα θειικά διαλύματα είναι σχετικά σταθερές, λόγω δυσκολίας τους να οξειδωθούν.



**Σχήμα 34.** Διαδοχικές σαρώσεις κυκλικής βολταμμετρίας ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) σε διάλυμα (pH 0.8) με  $4.0 \text{ mM CuSO}_4$ ,  $0.2095 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  και  $4.0 \text{ mM Tu}$ .

## 5.2. Παλμική απόθεση

Για τα πειράματα απόθεσης από υδροχλωρικά και θειικά λουτρά, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα 1.0 και 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, και 4.0 mM θειουρίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl για pH = 0.18, 0.8 και 1.8. Διερευνήθηκε η επίδραση του δυναμικού αιχμής ( $E_p = -0.85, -0.65, -0.45$  V) και του δυναμικού αναστροφής ( $E_r = 0.0, +0.4$  V), καθώς και του κύκλου λειτουργίας d.c. (10%, 50%, 100%).

### α. Πίνακας πειραμάτων σε διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (pH 0.8):

[Cu <sup>+2</sup> ]	E <sub>on</sub> (V)	E <sub>off</sub> (V)	t <sub>on</sub> (s)	t <sub>off</sub> (s)	Q (C/cm <sup>2</sup> )
1.0 mM	- 0.85	0	0.5	0.5	2.0
			0.1	0.9	
4.0 mM	- 0.45	0	0.1	0.9	2.0
	- 0.65	0	0.1	0.9	2.0
		0.4			
	- 0.85	0	0.5	0.5	2.0
			0.1	0.9	
		0.4	0.1	0.9	
			0.5	0.5	
	- 0.85	0	0.5	0.5	3.4
	- 0.85	0	0.5	0.5	9.4

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικά πειράματα σε διαλύματα με pH 0.8 και 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu.

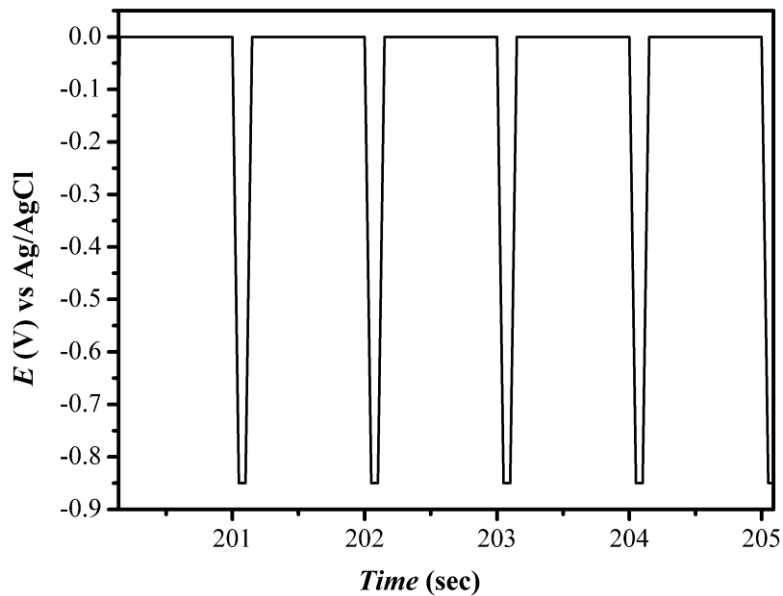


**b. Πίνακας πειραμάτων σε διαλύματα θεικού οξέος (pH 0.8):**

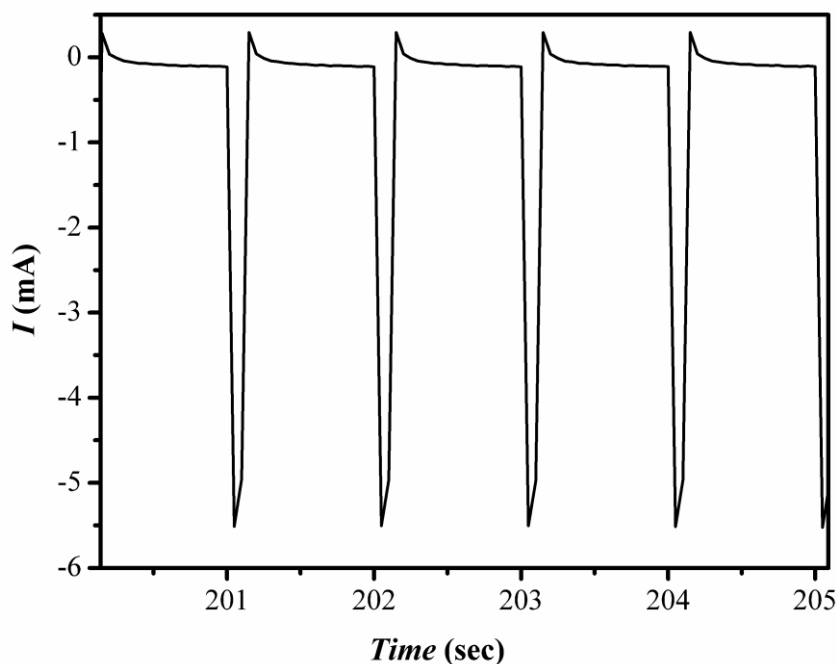
[Cu <sup>+2</sup> ]	E <sub>on</sub> (V)	E <sub>off</sub> (V)	t <sub>on</sub> (s)	t <sub>off</sub> (s)	Q (C/cm <sup>2</sup> )
1.0 mM	- 0.85	0	0.5	0.5	2.0
			0.1	0.9	
4.0 mM	- 0.45	0	0.1	0.9	2.0
	- 0.65	0	0.1	0.9	2.0
	- 0.85	0	0.5	0.5	2.0
			0.1	0.9	
			0.1	0.9	
			0.5	0.5	
	0.4				

Πίνακας 3. Συγκεντρωτικά πειράματα σε διαλύματα με pH 0.8 και 0.2095 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 4.0 mM Tu.

Με την μέθοδο της τεχνικής απόθεσης καταγράφονται οι τετραγωνικοί παλμοί του δυναμικού και η απόκρισή τους σε ρεύμα. Στο Σχήμα 35(a, b) παριστάνονται οι τετραγωνικοί παλμοί και η απόκριση σε ρεύμα ενός τυπικού διαλύματος απόθεσης σε pH 0.8.



(a)



(b)

**Σχήμα 35.** Ηλεκτροχημική παλμική απόθεση σε διάλυμα με pH 0.8 και 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu: (a) τετραγωνικοί παλμοί δυναμικού και (b) απόκριση ρεύματος.

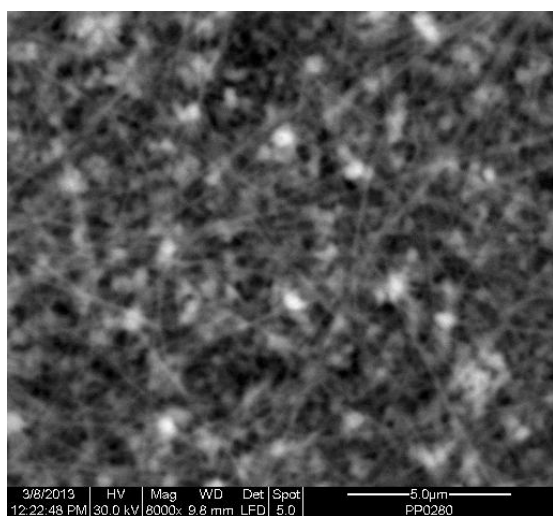
### 5.3. Χαρακτηρισμός αποθεμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

#### 5.3.1. Παλμική ηλεκροαπόθεση από διαλύματα με υδροχλωρικό οξύ (pH 0.8)

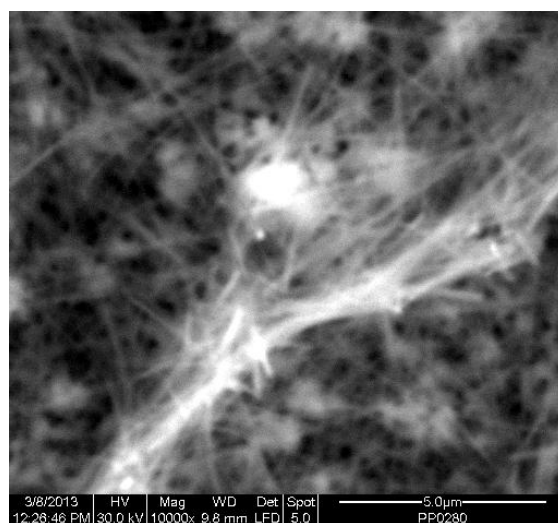
Παρατηρώντας τα αποθέματα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, διαπιστώθηκε η σύνθεση νανοσυρμάτων επί του αγώγιμου υποστρώματος FTO. Οι δομές αυτές, των νανοσυρμάτων, παρατηρήθηκαν μόνο σε αποθέματα από υδροχλωρικά διαλύματα, σε pH 0.8 και για κύκλο λειτουργίας d.c. 10% και 50% με την μέθοδο της παλμικής απόθεσης. Η γενική εικόνα των σχηματισθέντων ινών, όσον αφορά την γεωμετρία τους, συνίσταται από ευθυγραμμισμένες ίνες, ατάκτως «τοποθετημένες» επί του υποστρώματος, πάχους έως 1 μm και μήκους αρκετών μm. Το πλήθος και το μέγεθος των νανοσυρμάτων που αποτίθενται, ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες των πειραμάτων και τις αρχικές συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που προστίθενται στο διάλυμα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία έδειξε ότι τα αποθέματα αυτά αποτελούνται γενικά από υπόλευκες περιοχές πλούσιες σε νανοσύρματα εντός άμορφης/ μικροκρυσταλλικής μήτρας, ή/και πιο σκοτεινές περιοχές με τη μορφή

καναλιών ή διακλαδωμένων δενδριτών. Η στοιχειακή ανάλυση σε περιοχές που έχουν την μορφολογία νανοσυρμάτων έδειξε γενικά μεγαλύτερη αναλογία θείου σε σχέση με τις άλλες περιοχές. Το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από νανοςύρματα ήταν υψηλότερο όταν το φορτίο της απόθεσης δεν υπερέβαινε τα  $2.0 \text{ C/cm}^{+2}$ .

Στο Σχήμα 36α διαπιστώνεται πως οι νανοΐνες που έχουν αποτεθεί είναι αρκετά μικρές, λόγω της μικρής συγκέντρωσης ιόντων δισθενούς χαλκού στο διάλυμα, ενώ παρατηρείται σε ορισμένες περιοχές (Σχήμα 36b) σχηματισμός «ιστού» ινών πάνω από τις ήδη αποτιθέμενες ίνες.



(a)

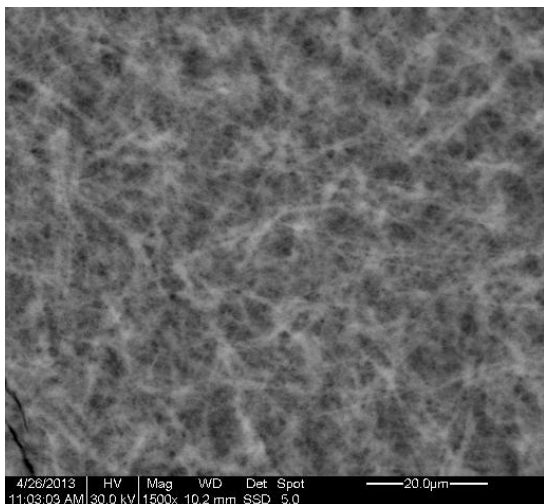


(b)

**Σχήμα 36.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση (a)  $1 \times 8,500$  και (b)  $1 \times 10,000$  από διάλυμα 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $E_p = -0.85 \text{ V}$ ,  $E_r = 0.0 \text{ V}$ , d.c. = 50%, T = 1 sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 31.77, Cu: 53.03 και Cl: 15.20.

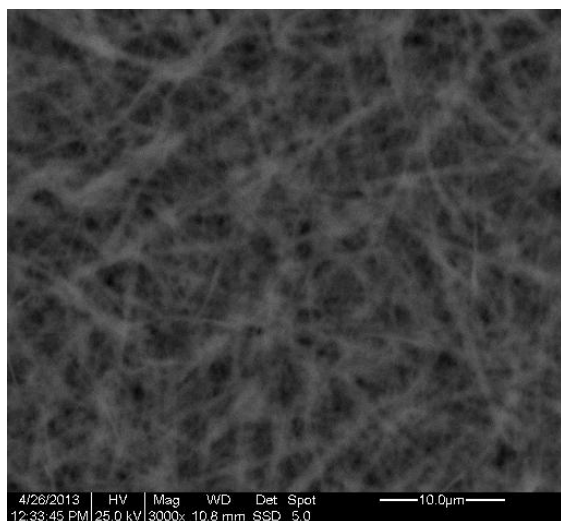
Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση δισθενούς χαλκού στο διάλυμα, αλλά σε δυναμικό απόθεσης με τιμή αιχμής πιο θετική και μικρότερο κύκλο λειτουργίας d.c., παρατηρείται (

Σχήμα 37) ότι, οι ίνες που έχουν αποτεθεί είναι αρκετά μικρές και αραιά τοποθετημένες επί του υποστρώματος.

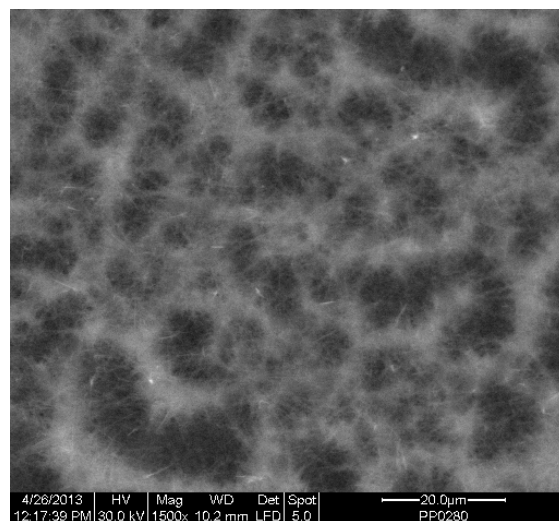


**Σχήμα 37.** Φωτογραφία SEM αποθέματος από διάλυμα 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου 2.0 C·cm<sup>-2</sup>:  $E_p = -0.45$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 29.94, Cu: 32.84 και Cl: 37.22.

Αλλάζοντας την τιμή του δυναμικού αιχμής σε πιο αρνητικές τιμές, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των ινών στο υπόστρωμα μεγαλώνει, όπως επίσης και το μέγεθός τους (Σχήμα 38a). Μετατοπίζοντας, όμως, το δυναμικό αναστροφής σε πιο θετικές τιμές (Σχήμα 38b) η «εικόνα» του αποθέματος αλλάζει. Υπάρχουν νανοσύρματα αλλά σχηματίζονται επίσης και άλλες δομές, όπως διαπιστώνεται με την φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι δομές αυτές έχουν την μορφολογία «αστερίων» και καθιστούν δύσκολη την διάκριση των νανοσυρμάτων.



(a)

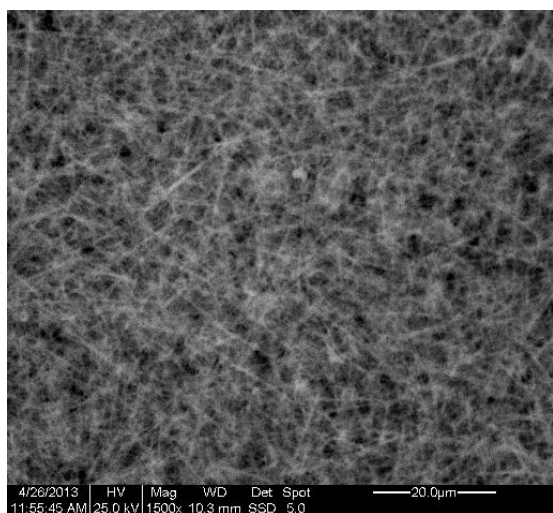


(b)

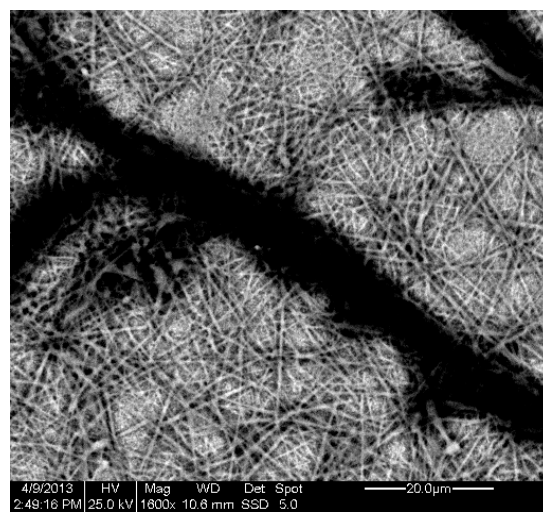
**Σχήμα 38.** Φωτογραφίες SEM αποθεμάτων από διάλυμα 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου 2.0 C·cm<sup>-2</sup>: (a)  $E_p = -0.65$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 34.60, Cu: 30.44 και Cl: 34.96. (b)  $E_p = -0.65$  V,  $E_r = 0.4$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 37.76, Cu: 29.22 και Cl: 33.02.

Τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τον σχηματισμό νανοσυρμάτων ελήφθησαν από διαλύματα με συγκέντρωση  $\text{CuSO}_4$  4.0 mM, σε δυναμικό  $E_p = -0.85$  V, και  $d.c. = 10\%$  (Σχήμα 39a). Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού επιβολής του  $E_p$  σε 50% προκαλεί τον σχηματισμό σκοτεινών περιοχών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu και Cl και μικρότερη σε S (Σχήμα 39b), γεγονός που οφείλεται στο ότι η απόθεση Cu-Cl εξαρτάται από το ηλεκτροχημικό δυναμικό και τη διάρκεια επιβολής του, ενώ ο σχηματισμός Cu-S εξαρτάται κυρίως από χημικές δράσεις.

Έτσι, ο μεγαλύτερος χρόνος επιβολής  $E_p$  ευνοεί την αναγωγή των χλωροσυμπλόκων του χαλκού, με αποτέλεσμα τα προϊόντα των σχετικών δράσεων να σχηματίζουν ξεχωριστές περιοχές.



(a)

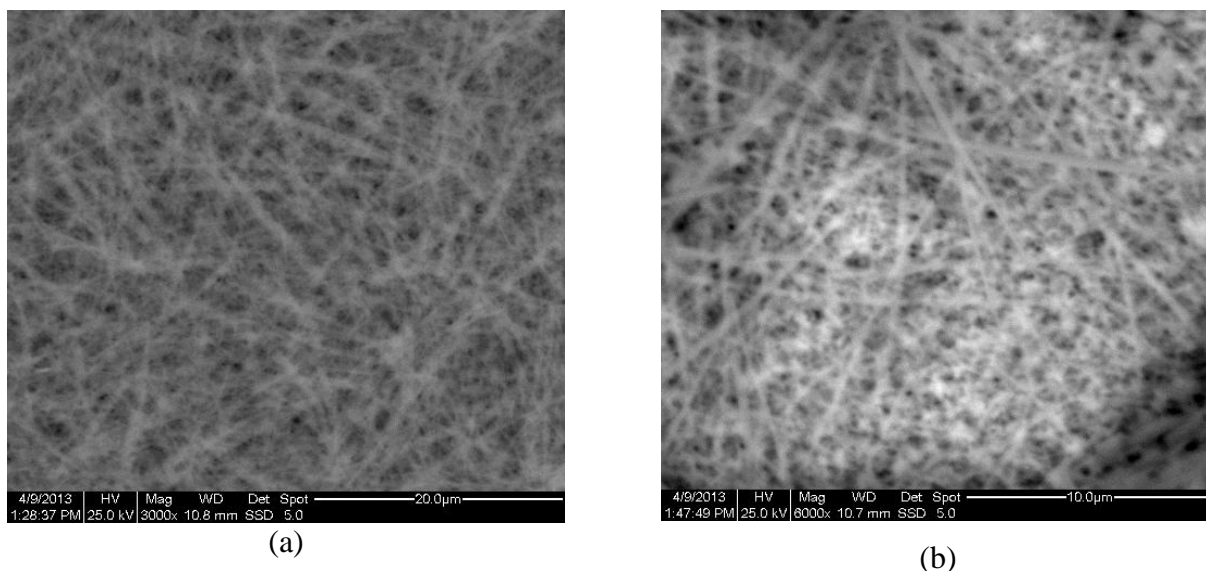


(b)

**Σχήμα 39.** Φωτογραφίες SEM αποθεμάτων από διάλυμα 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . **(a)**  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 35.67, Cu: 25.72 και Cl: 38.61. **(b)**  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 50\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): (μαύρη περιοχή) S: 8.31, Cu: 32.69 και Cl: 59.00 και (γενική-μαρ) S: 32.05, Cu: 33.85 και Cl: 34.10.

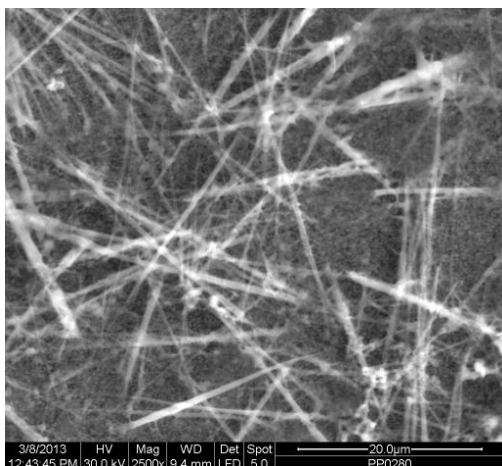
Στις πιο αρνητικές τιμές δυναμικού αιχμής, αλλά αυξάνοντας την τιμή δυναμικού αναστροφής, και μεταβάλλοντας τον κύκλο λειτουργίας  $d.c.$ , διαπιστώνεται ότι για μικρό κύκλο λειτουργίας ( $d.c. 10\%$ ) έχουν σχηματισθεί αρκετές ίνες επί του υποστρώματος (Σχήμα 40a), ενώ για μεγάλο κύκλο λειτουργίας ( $d.c. 50\%$ ) τα αποθέματα αποτελούνται από

υπόλευκες περιοχές (κατά τόπους σχηματισμένες), πλούσιες σε νανοσύρματα, τα οποία σχηματίζονται εντός ή επί άμορφης/ μικροκρυσταλλικής μήτρας ((Σχήμα 40b).

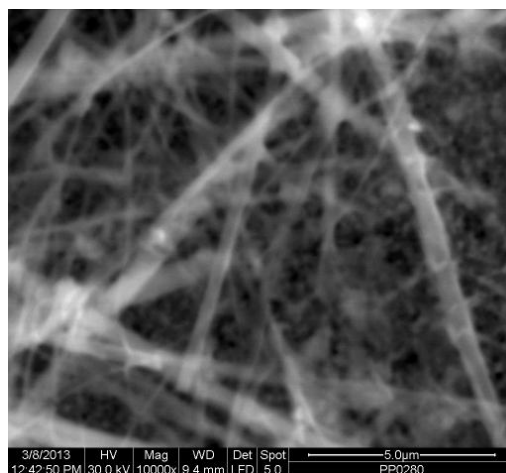


**Σχήμα 40.** Φωτογραφίες SEM αποθεμάτων από διάλυμα 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου 2.0 C·cm<sup>-2</sup>. (a)  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.4$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 33.82, Cu: 34.25 και Cl: 31.93. (b)  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.4$  V,  $d.c. = 50\%$ ,  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): (μαύρη περιοχή) S: 22.57, Cu: 36.50 και Cl: 40.93, (άσπρη περιοχή) S: 25.85, Cu: 37.72 και Cl: 36.43, και (γενική-map) S: 24.22, Cu: 35.01 και Cl: 40.76.

Αυξάνοντας το φορτίο της απόθεσης, σε μεγαλύτερες τιμές από το τυπικό ( $> 2.0$  C/cm<sup>2</sup>), αλλά διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων, ελήφθησαν αποθέματα με την μέθοδο της παλμικής απόθεσης, τα οποία εικονίζονται στο Σχήμα 41. Διαπιστώνεται ότι τα μεγαλύτερα φορτία επιτείνουν τον σχηματισμό της άμορφης μήτρας. Έτσι στο Σχήμα 41a διακρίνεται η συμπαγής μήτρα του ηλεκτροαποθέματος, πάνω στην οποία έχουν σχηματισθεί νανοσύρματα.



(a)

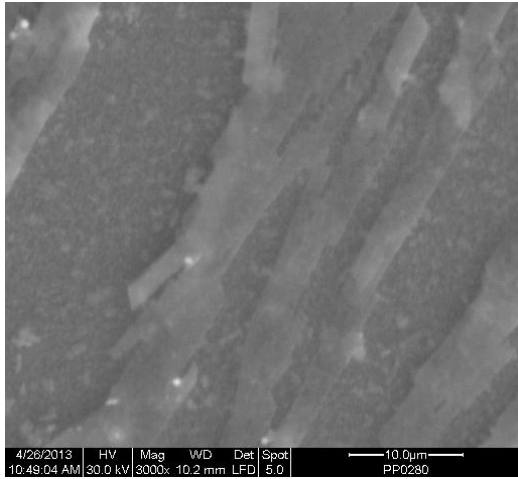


(b)

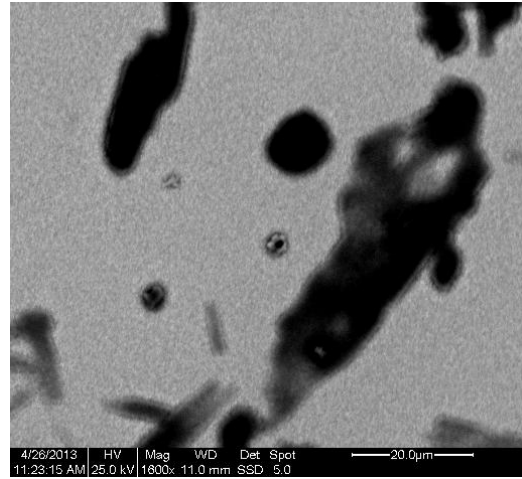
**Σχήμα 41.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση (a)  $1 \times 2,500$  και (b)  $1 \times 10,000$  αποθέματος από διάλυμα 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{HCl}$  και 4.0 mM  $\text{Tu}$ . Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0$  V, d.c. 50% και  $T = 1$  sec. Το φορτίο ηλεκτρόλυσης ήταν  $9.4 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Χημική σύσταση (at. %): S 25.15, Cu 36.24 και Cl: 38.61.

### 5.3.2. Παλμική ηλεκροαπόθεση από διαλύματα θεικού οξέος (pH 0.8)

Από κύκλους πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με την χρήση θεικού οξέος, προς αντικατάσταση του υδροχλωρικού οξέος, και στην συνέχεια παρατηρώντας τα αποθέματα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, διαπιστώθηκε ότι κατ' αυτό τον τρόπο δεν παράγονται νανοσύρματα επί του υποστρώματος. Οι φωτογραφίες που παραθέτονται (Σχήμα 42a,b), είναι χαρακτηριστικές των πειραμάτων με την συμμετοχή στο διάλυμα του θεικού οξέος, και όπως διαπιστώνεται έχουν σχηματισθεί, επί του υποστρώματος, δομές που δεν παραπέμπουν σε νανοσύρματα.



(a)



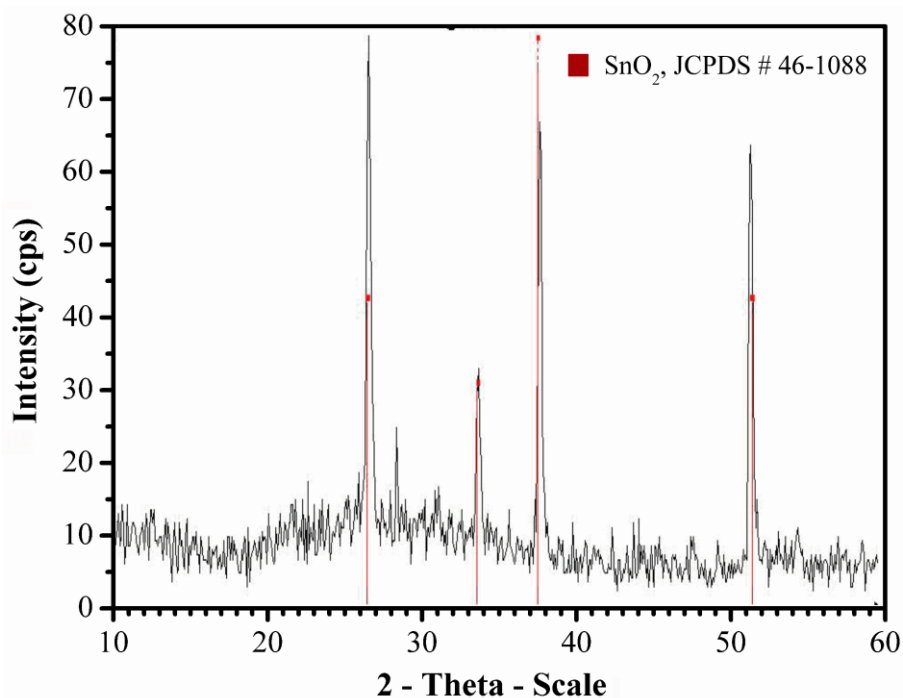
(b)

Σχήμα 42. Φωτογραφίες SEM αποθεμάτων από διάλυμα 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 4.0 mM Tu, 0.2095 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου 2.0 C·cm<sup>-2</sup>. **(a)**  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 10\%$ , T = 1 sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 44.51, Cu: 55.49. **(b)**  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.4$  V,  $d.c. = 10\%$ , T = 1 sec. Χημική σύσταση (at. %): (άσπρη περιοχή) S: 76.39, Cu: 23.61, (μαύρη περιοχή) S: 74.91, Cu: 25.09.



#### 5.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X

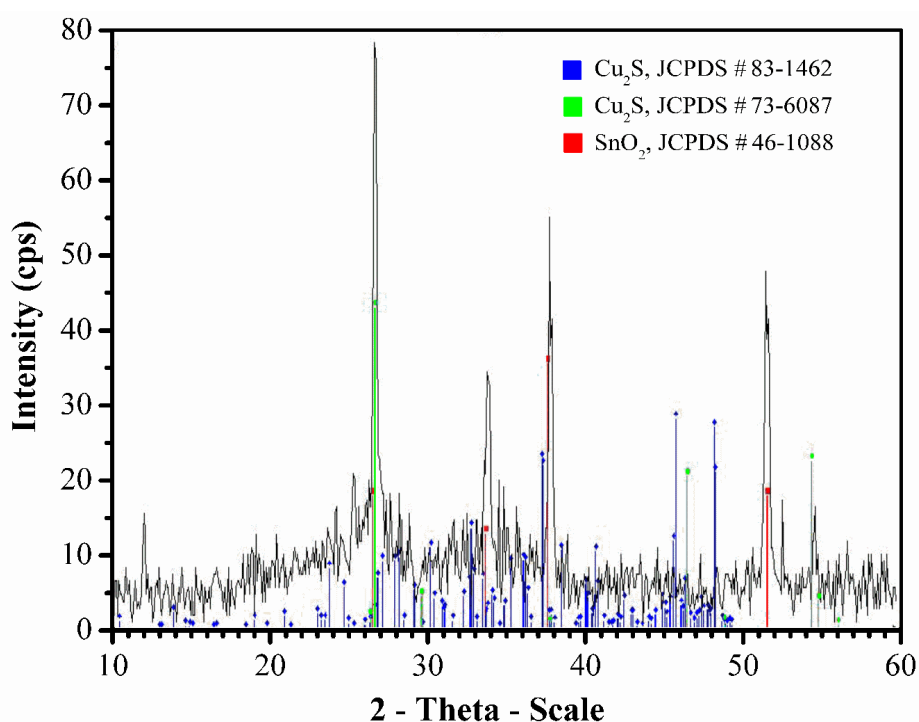
Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων X (XRD) διαπιστώθηκε η κρυσταλλικότητα του αγώγιμου υποστρώματος (FTO), πάνω στο οποίο γίνεται η απόθεση κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Παραθέτεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στο Σχήμα 43 όπου φαίνονται οι κορυφές της κρυσταλλικής μορφής του οξειδίου του κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ : JCPDS #46-1088). Στα διαγράμματα περίθλασης των αποθεμάτων που παραθέτονται παρακάτω συνυπολογίζονται και οι κορυφές κρυσταλλικότητας του αγώγιμου υποστρώματος.



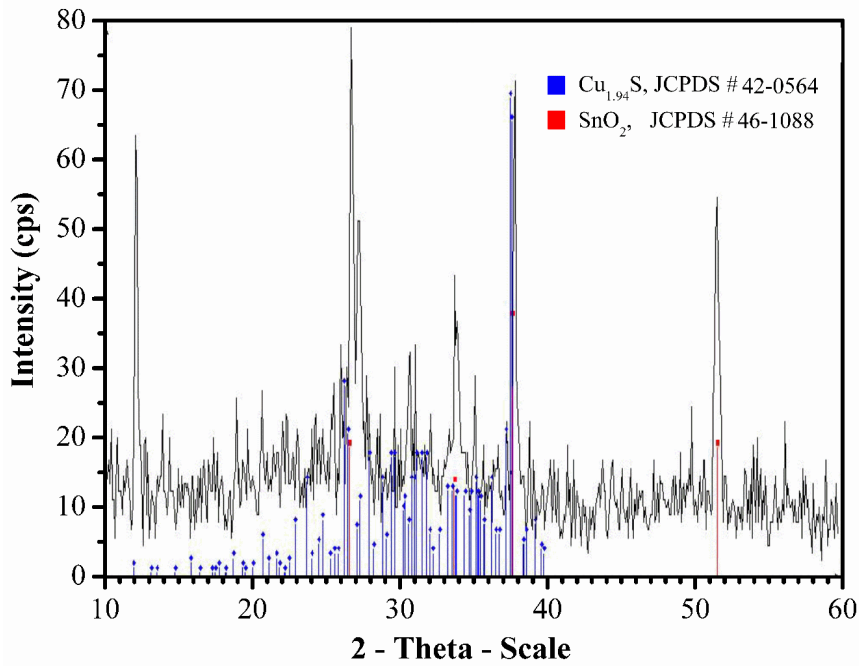
Σχήμα 43. Γραφήματα XRD υποστρώματος FTO

Η πολυφασική φύση και η σύνθετη, εν γένει νανοκρυσταλλική, μορφολογία των αποθεμάτων, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες Cl εκτός από Cu και S, καθιστά δύσκολη την ταυτοποίηση της σύστασης των νανοσυρμάτων χωρίς την κατάλληλη, ακριβή τεχνική χαρακτηρισμού. Ωστόσο, από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X μπορεί να διαπιστωθεί ότι τα αποθέματα περιέχουν συνολικά κυρίως κρυσταλλικές μορφές του χαλκοσίτη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) – συγκεκριμένα ο μονοκλινής ( $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ : JCPDS #33-0490, #83-1462), ο εξαγωνικός ( $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ : #73-6087) και ο τετραγωνικός ( $\text{Cu}_2\text{S}$  #72-1071 ή  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ : #29-0578) – και του τζουρλεΐτη ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ : #42-0564). Οι «ανακλάσεις» του μονοκλινούς και του εξαγωνικού χαλκοσίτη και του τζουρλεΐτη δείχνονται στα Σχήμα 44, Σχήμα 45a, Σχήμα 46

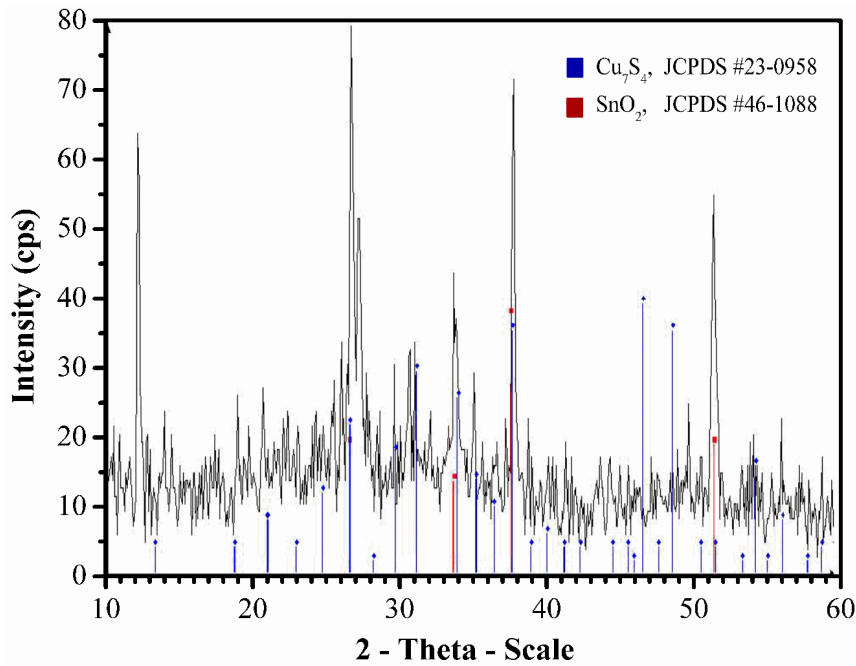
και Σχήμα 48 από κοινού με εκείνες του υποστρώματος SnO<sub>2</sub>. Ανιχνεύθηκαν επίσης ίχνη διγενίτη (Cu<sub>1.8</sub>S: #26-0476) (βλ. Σχήμα 47a) , κοβελλίτη (CuS: #06-0464), θειούχου χαλκού (CuS: #65-3561) (βλ. Σχήμα 47a) και ροξβυίτη (Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>: #23-0958) (βλ. Σχήμα 45b). Δεν ανιχνεύονται γενικά χλωριούχες ενώσεις του χαλκού ή κασσιτέρου (πιθανώς λόγω της άμορφης φύσης τους), ούτε μεταλλικός χαλκός (αν και πολλά αποθέματα περιείχαν στοιχειακό θείο (S: #34-0941, #76-2242) (βλ. Σχήμα 47b). Επομένως, θεωρείται ότι οι μείζονες φάσεις που περιέχονται στα βέλτιστα αποθέματα είναι ο χαλκοσίτης και ο τζουρλεϊτής, ήτοι ενώσεις του χαλκού(I), όπως άλλωστε αναμένεται από τον μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης.



**Σχήμα 44.** Γραφήματα XRD υμενίων με νανοσύρματα, παραχθέντων από όξινο υδροχλωρικό διάλυμα (pH 0.8): 1.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου 2.0 C·cm<sup>-2</sup>. Συνθήκες παλμικής απόθεσης: E<sub>p</sub> = -0.85 V, E<sub>r</sub> = 0.0 V, d.c. = 10%, T = 1 sec. Αναγνωρίζονται οι φάσεις α- και β-Cu<sub>2</sub>S.

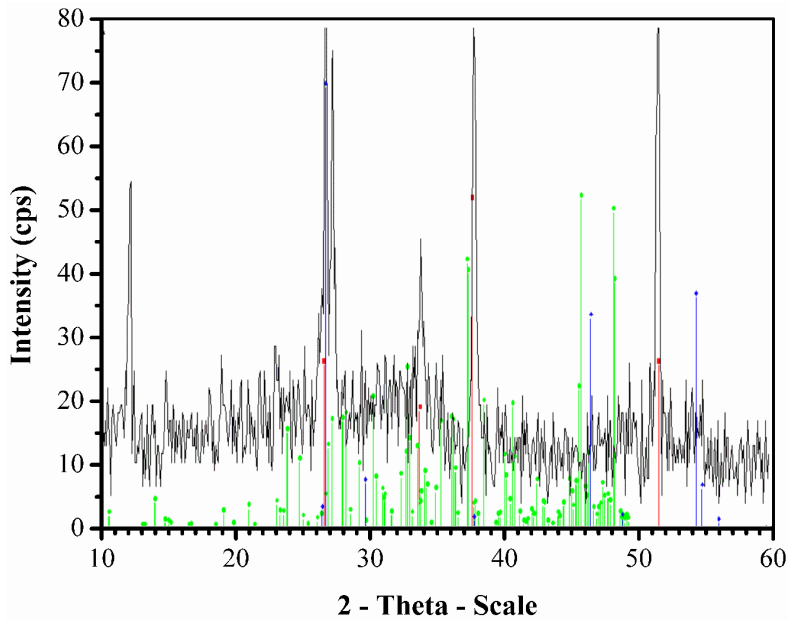


(a)

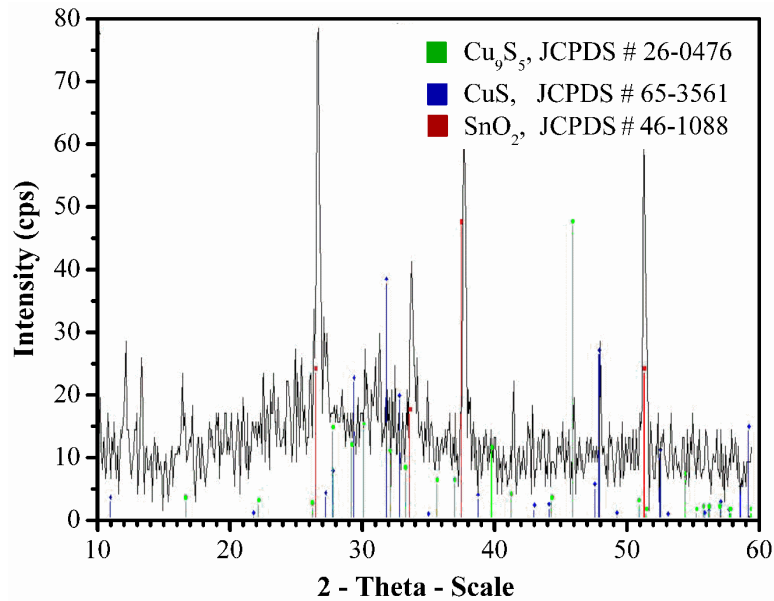


(b)

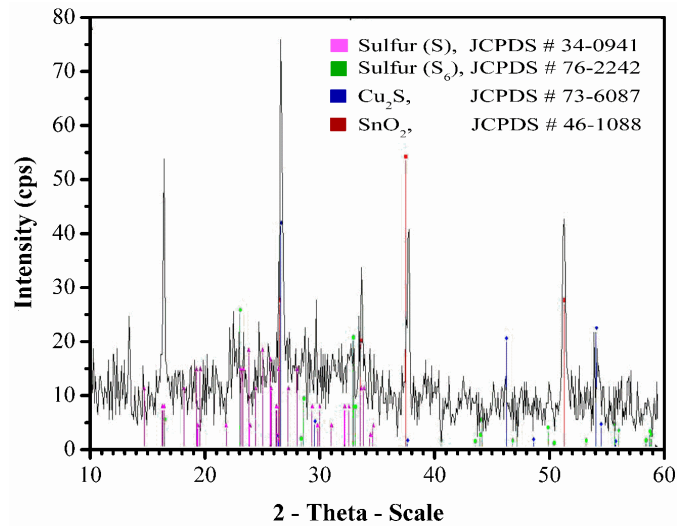
**Σχήμα 45.** Γραφήματα XRD υμενίων με νανοσύρματα, παραχθέντων από όξινο υδροχλωρικό διάλυμα (pH 0.8): 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Συνθήκες παλμικής απόθεσης:  $E_p = -0.85 \text{ V}$ ,  $E_r = 0.0 \text{ V}$ ,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1 \text{ sec}$ . Αναγνωρίζονται οι φάσεις:  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  και  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .



**Σχήμα 46.** Γραφήματα XRD υμενίων με νανοσύρματα, παραχθέντων από όξινο υδροχλωρικό διάλυμα (pH 0.8): 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{HCl}$  και 4.0 mM Tu με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Συνθήκες παλμικής απόθεσης:  $E_p = -0.65 \text{ V}$ ,  $E_r = 0.4 \text{ V}$ ,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1 \text{ sec}$ . Αναγνωρίζονται οι φάσεις: (πράσινο)  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ : JCPDS # 83-1462, (μπλε)  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ : JCPDS # 73-6087 και (κόκκινο)  $\text{SnO}_2$ : JCPDS # 46-1088.

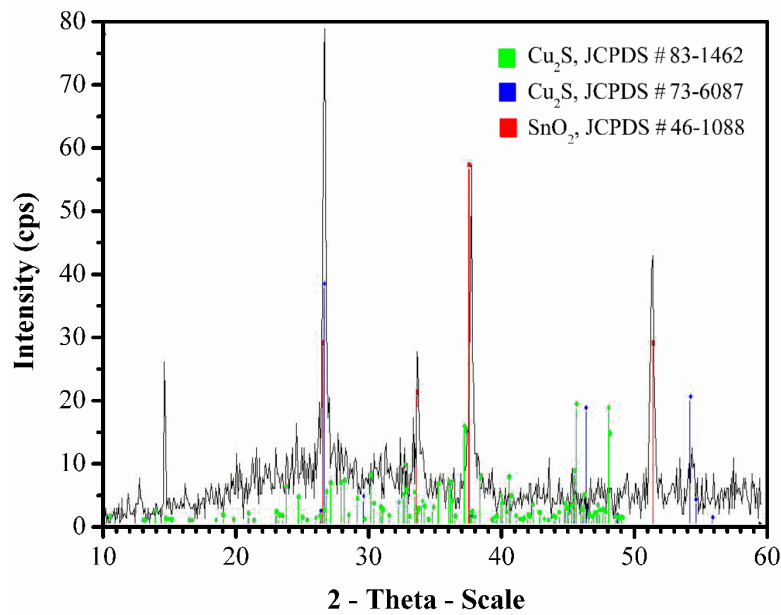


(a)



(b)

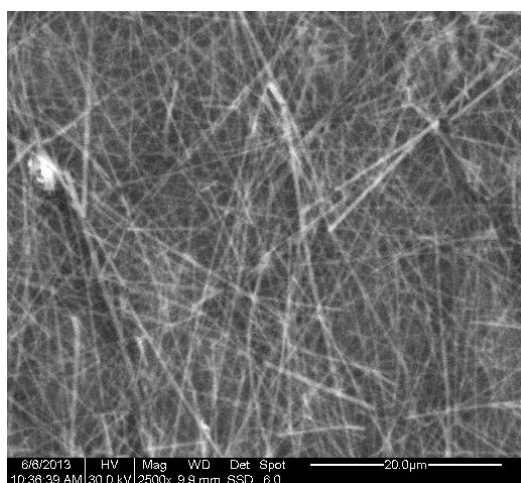
**Σχήμα 47.** Γραφήματα XRD υμενίων με νανοσύρματα, παραχθέντων από όξινο υδροχλωρικό διάλυμα (pH 0.8): 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu. Συνθήκες παλμικής απόθεσης:  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 50\%$ ,  $T = 1$  sec. Φορτίο ηλεκτρόλυσης: (a)  $3.4 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $9.4 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Αναγνωρίζονται οι φάσεις: (a) διγενίτης ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ) και θειούχους χαλκός (CuS) και (b)  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  και θείου ( $\text{S}$ ,  $\text{S}_6$ ).



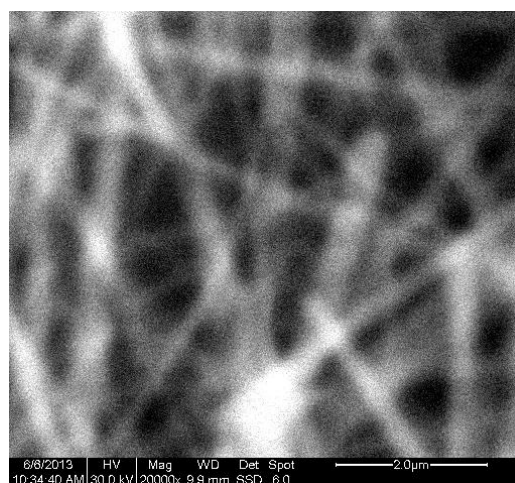
**Σχήμα 48.** Γραφήματα XRD υμενίων με νανοσύρματα, παραχθέντων από όξινο θειικό διάλυμα (pH 0.8): 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 4.0 mM Tu με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Συνθήκες παλμικής απόθεσης:  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0.0$  V,  $d.c. = 10\%$ ,  $T = 1$  sec. Αναγνωρίζονται οι φάσεις:  $\alpha$ - και  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ .

### 5.5. Απόπειρα διαχωρισμού νανοσυρμάτων

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αποκόλλησης των νανοσυρμάτων από το υπόστρωμα. Το Σχήμα 49 αφορά μία απόπειρα διαχωρισμού των νανοσυρμάτων από το αγώγιμο γυαλί, η οποία πραγματοποιήθηκε με την χρήση αγώγιμης κολλητικής ταινίας. Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 49a, κατά την διαδικασία των πειραμάτων με την μέθοδο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης, πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο απόθεση ινών επί του υποστρώματος (αφού παρατηρείται το κάτω μέρος του αποθέματος, λόγω της κολλητικής ταινίας, δηλαδή το «υλικό» που έχει αποθεθεί πρώτο επί του υποστρώματος). Οι νανοδομές, λοιπόν, αυτές στοιβάζονται ακανόνιστα η μία πάνω στην άλλη, δημιουργώντας πολλαπλά στρώματα αποθέματος που αποτελούνται από ίνες.



(a)



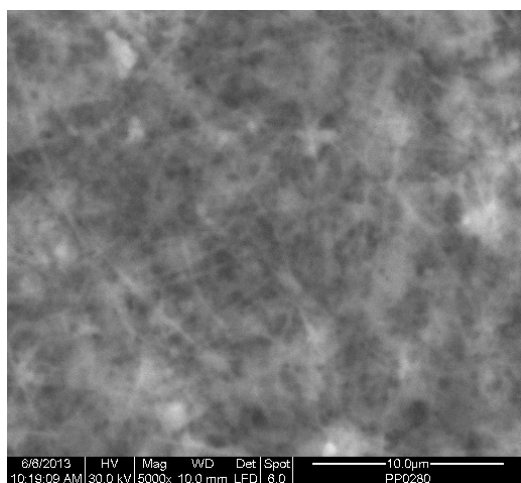
(b)

**Σχήμα 49.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση (a)  $1 \times 2,500$  και (b)  $1 \times 20,000$  από διάλυμα 1.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 4.0 mM Tu, 0.2095 M HCl (pH 0.8) με φορτίο ηλεκτρόλυσης περίπου  $2.0 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ :  $E_p = -0.85 \text{ V}$ ,  $E_r = 0.0 \text{ V}$ ,  $d.c. = 50\%$ ,  $T = 1 \text{ sec}$ . Χημική σύσταση (at. %): S: 27.00, Cu: 45.60 και Cl: 27.35.

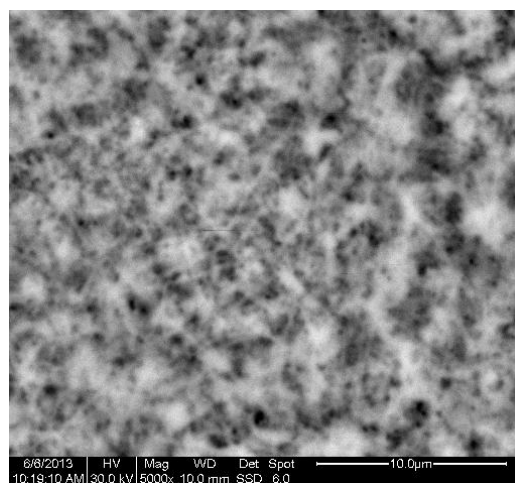
### 5.6. Θερμική κατεργασία

Πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία των υμενίων με νανοσύρματα, στους 200 °C για 30 min, με σκοπό να ερευνηθεί η επίδρασή της στη μικροδομή και τη σύσταση των δειγμάτων, κυρίως σχετικά με την περιεκτικότητά τους σε χλώριο. Διαπιστώθηκε ότι, μετά την θέρμανση, η άμορφη μήτρα που έχει σχηματισθεί, και μέσα/πάνω στην οποία υπάρχουν τα νανοσύρματα, «αναταράσσεται» με αποτέλεσμα να αναμειγνύεται με τις ίνες και να μην είναι πλέον ξεκάθαρα ορατές από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ωστόσο, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε (βλ. Σχήμα 50 και Σχήμα 51), μετά την θέρμανση οι ίνες δεν έχουν επηρεασθεί και εξακολουθούν να υπάρχουν επί του υποστρώματος.

Με την βοήθεια της μικροανάλυσης διασποράς ακτίνων X (EDX), διαπιστώθηκε ότι στα αποθέματα εξακολουθούν και υπάρχουν τα χλωριόντα, χωρίς να μειωθεί ιδιαίτερα η περιεκτικότητά τους.

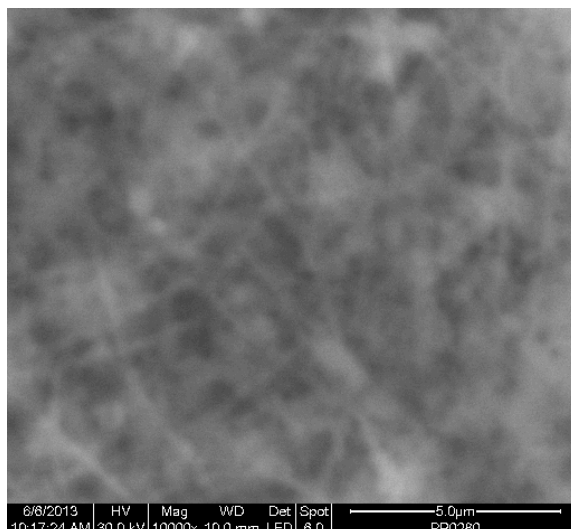


(a)



(b)

**Σχήμα 50.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση 1×5,000 αποθέματος από διάλυμα 4.0 mM CuSO<sub>4</sub>, 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu. Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -0.85$  V,  $E_t = 0$  V, d.c. 50% και  $T = 1$  sec. Το φορτίο ηλεκτρόλυσης ήταν 9.4 C·cm<sup>-2</sup>. Μετά από θερμική κατεργασία (200 °C, 30 min).



**Σχήμα 51.** Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση  $1 \times 10,000$  αποθέματος από διάλυμα 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M HCl και 4.0 mM Tu. Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -0.85$  V,  $E_r = 0$  V, d.c. 50% και  $T = 1$  sec. Το φορτίο ηλεκτρόλυσης ήταν  $9.4 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Μετά από θερμική κατεργασία ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min).

### 5.7. Ποτενσιοστατική απόθεση

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα, με συνεχές επιβολή δυναμικού, που καταγράφονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 3. Οι ίδιες συνθήκες πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν σε όξινα διαλύματα (pH 0.8) υδροχλωρικού οξέος, αλλά και θεικού οξέος.

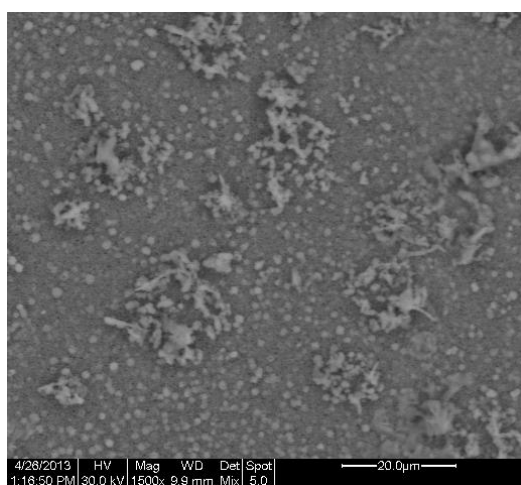
$[\text{Cu}^{+2}]$	$E_{\text{on}}$ (V)	Q ( $\text{C}/\text{cm}^2$ )
1.0 mM	- 0.45	2.0
	- 0.65	
	- 0.85	
4.0 mM	- 0.45	2.0
	- 0.65	
	- 0.85	

**Πίνακας 4 :** Συγκεντρωτικά πειράματα με συνεχές επιβολή δυναμικού σε όξινα διαλύματα (pH 0.8) υδροχλωρικού και θεικού οξέος.

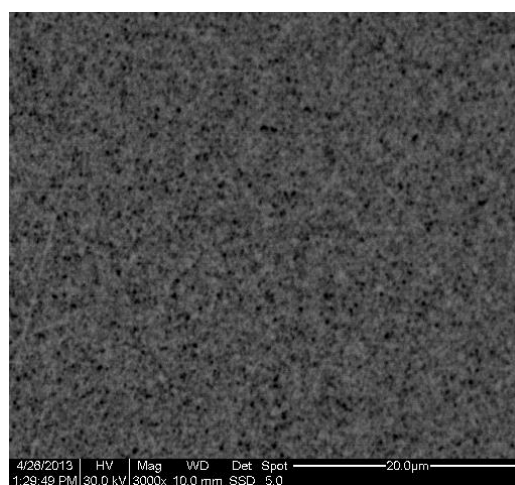


### 5.6.1. Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Τα αποθέματα που προέκυψαν από τις πειραματικές συνθήκες (βλ. πίνακας 3), παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Διαπιστώνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 52(a, b), ότι δεν υπάρχουν νανοσύρματα αποτιθέμενα επί του υποστρώματος με την μέθοδο της ποτενσιοστατικής απόθεσης. Οι φωτογραφίες που παραθέτονται αφορούν συνεχόμενη επιβολή δυναμικού  $-0.85\text{ V}$ , αλλά είναι ενδεικτικές των συνολικών πειραμάτων που έγιναν με την συγκεκριμένη μέθοδο.



(a)



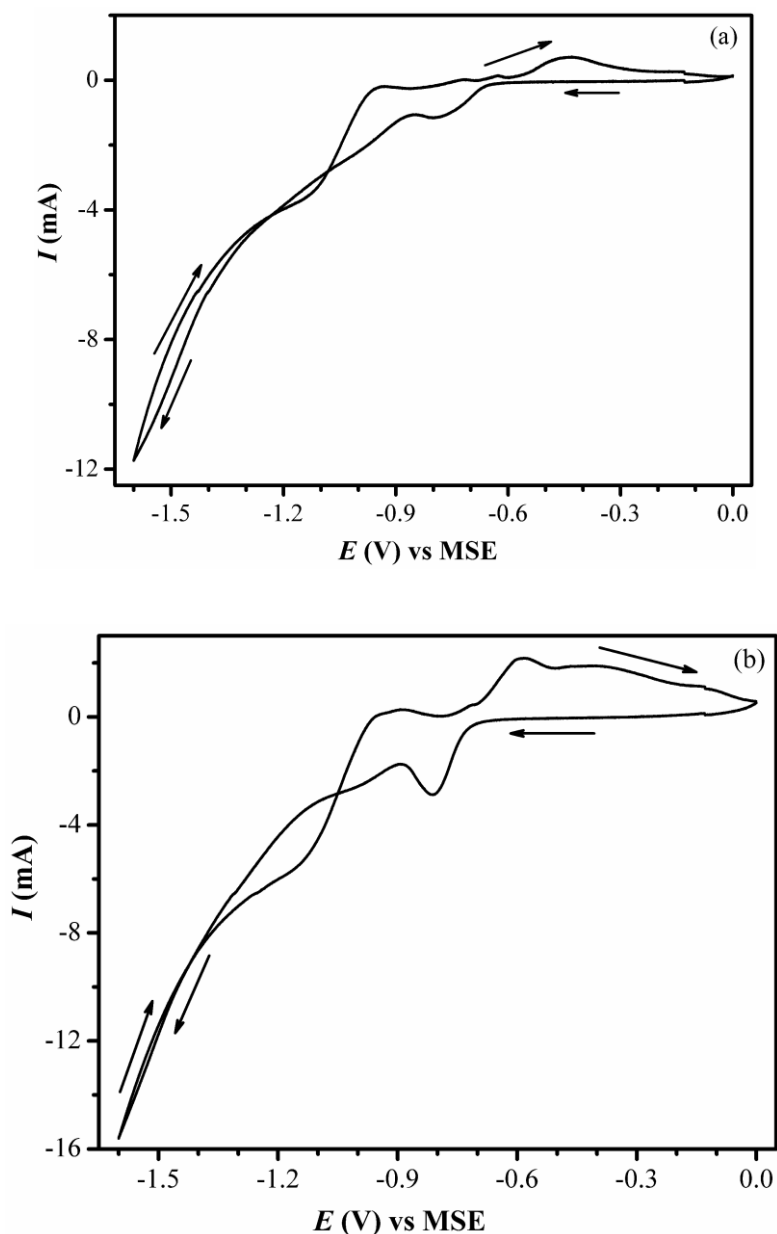
(b)

**Σχήμα 52.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση (a)  $1 \times 1500$  και (b)  $1 \times 3000$  αποθέματος από διάλυμα  $4.0\text{ mM CuSO}_4$ ,  $0.2095\text{ M HCl}$  και  $4.0\text{ mM Tu}$ . Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -0.85\text{ V}$ , d.c. 100% και  $T = 1\text{ sec}$ . Το φορτίο ηλεκτρόλυσης ήταν  $2.0\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Χημική σύσταση (at. %): S: 10.58, Cu: 57.67 και Cl: 31.75.

### 5.8. Πηγή θείου: θειοθειικό νάτριο

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση θειοθειικού νατρίου, ως πηγή θείου, για να διαπιστωθεί αν μπορούν να παρασκευαστούν νανοσύρματα ηλεκτροχημικά.

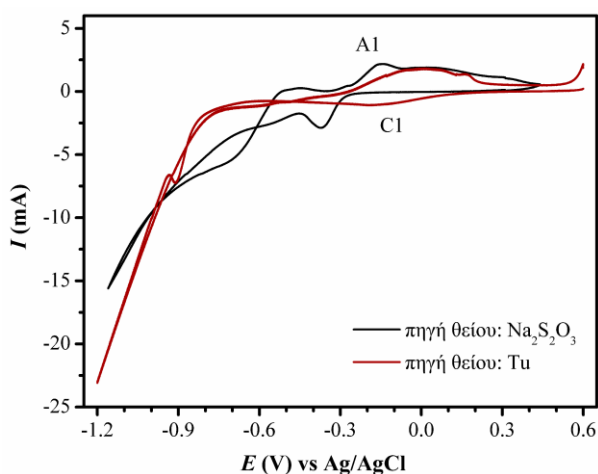
Αρχικά, έγιναν σαρώσεις κυκλικής βολταμετρίας, ώστε να μελετηθεί ηλεκτροχημικά η συμπεριφορά του διαλύματος σε ορισμένο εύρος δυναμικών.



**Σχήμα 53.** Σάρωση κυκλικής βολταμετρίας ((a) 10 και (b) 50  $\text{mV s}^{-1}$ ) σε διάλυμα με pH 2.2: 10.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 400.0 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 100 mM ταρταρικό οξύ (tartaric acid). Σάρωση: 0.0  $\rightarrow$  -1.60  $\rightarrow$  0.0 V.

Συγκρίνοντας το Σχήμα 53a και το Σχήμα 53b, παρατηρείται ότι σαρώνοντας το ίδιο εύρος δυναμικών με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, καταγράφονται πιο έντονες ή όχι οι κορυφές. Σε μεγαλύτερες ταχύτητες (Σχήμα 53b) οι αναγωγικές και οξειδωτικές κορυφές είναι πιο έντονες, γιατί το καθορίζον στάδιο της ηλεκτροχημικής διαδικασίας είναι η μεταφορά ιόντων προς την επιφάνεια και όχι η διάχυση ιόντων στην επιφάνεια.

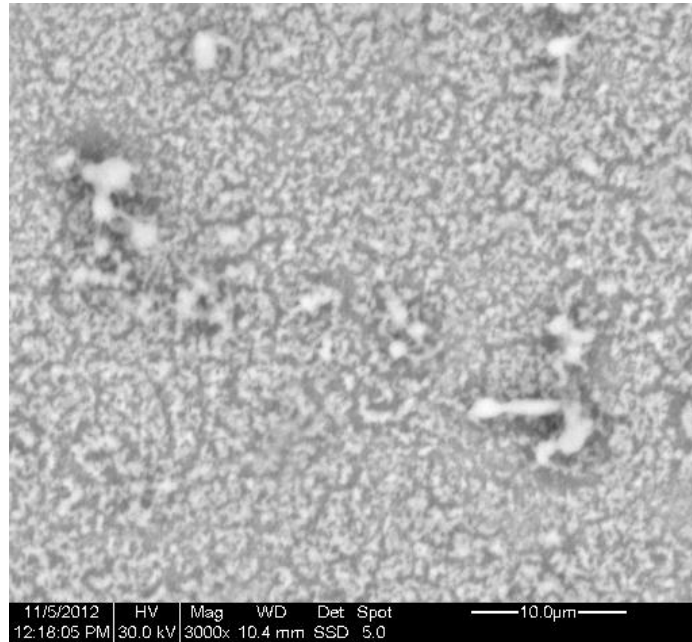
Μετατρέποντας, λοιπόν, τις τιμές δυναμικού και χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (MSE: +0.64 V vs SHE και Ag/AgCl: +0.197 V vs SHE) μπορούν να συγκριθούν οι κυκλικές βολταμετρίες που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα με διαφορετικές πηγές θείου. Συγκρίνοντας, λοιπόν, τα κυκλικά βολταμογραφήματα στο Σχήμα 54, παρατηρείται η αναγωγική κορυφή C1, η οποία, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, οφείλεται στην αναγωγή του Cu(II). Παρατηρώντας τα δύο γραφήματα διαπιστώνεται ότι στα δύο διαφορετικά διαλύματα, που χρησιμοποιείται διαφορετική πηγή θείου, η αναγωγική κορυφή C1 καταγράφεται σε διαφορετικές τιμές δυναμικών. Στο διάλυμα του θειοθειικού, η κορυφή C1 είναι μετατοπισμένη σε πιο αρνητικά δυναμικά. Αυτό οφείλεται στη συμπλοκοποίηση του χαλκού με ταρταρικό οξύ, που χρησιμοποιείται για ρύθμιση του pH, το οποίο μπορεί να μετατοπίσει τα δυναμικά αναγωγής σε πιο αρνητικές τιμές ή παρεμποδίζει τα ιόντα χαλκού να αναχθούν με αποτέλεσμα να γίνεται απ' ευθείας αναγωγή σε στοιχειακό χαλκό  $\text{Cu}^0$  σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού. Επίσης στην οξειδωτική σάρωση καταγράφεται η κορυφή A1 η οποία αφορά την οξείδωση των ιόντων χαλκού που έχουν αναχθεί. Παρατηρείται, ακόμη, ότι η ένταση των κορυφών του οξειδοαναγωγικού ζεύγους C1/A1 είναι μεγαλύτερη στο γράφημα με το θειοθειικό νάτριο ως πηγή θείου. Αυτό συμβαίνει διότι στο διάλυμα υπάρχει μεγαλύτερη αναλογία ιόντων χαλκού σε σχέση με το διάλυμα με την θειουρία. Τέλος, και στα δύο γραφήματα παρατηρείται μία έντονη αναγωγική δράση, η οποία ξεκινάει σε δυναμικό  $< -0.5$  V, και όπως έχει αναφερθεί στην συγκεκριμένη εργασία, οφείλεται στις δράσεις του υποστρώματος FTO σε συνδυασμό με την έκλυση υδρογόνου.



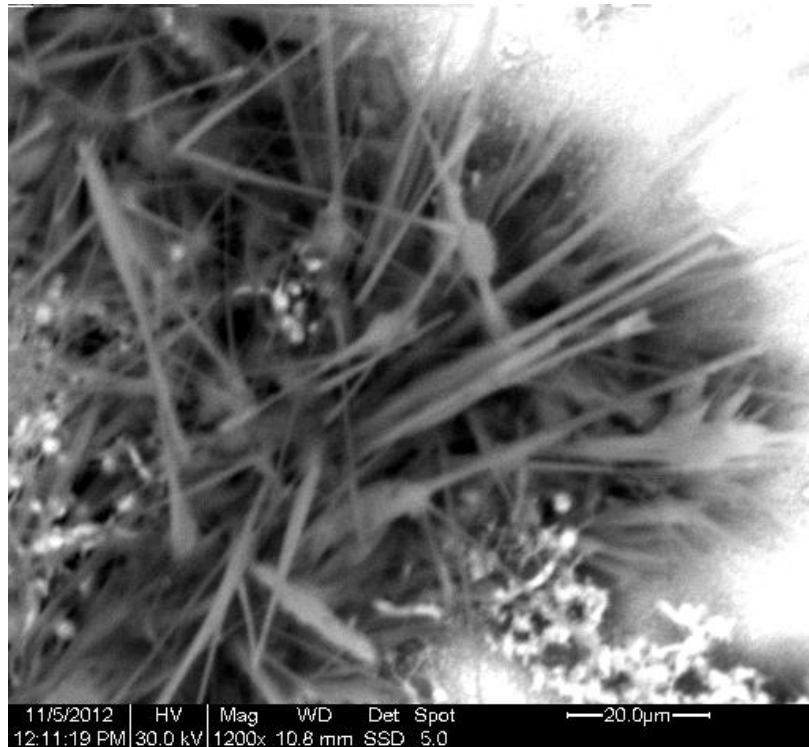
**Σχήμα 54.** Δεύτερος κύκλος σάρωσης κυκλικής βολταμετρίας ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) σε διάλυμα: (μαύρη γραμμή) pH 2.2: 10.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 400.0 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 100 mM ταρταρικό οξύ (tartaric acid). Σάρωση:  $0.44 \rightarrow -1.16 \rightarrow 0.44$  V και (κόκκινη γραμμή) pH 0.8: 4.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 0.2095 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 4.0 mM Tu.

### 5.7.1. Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

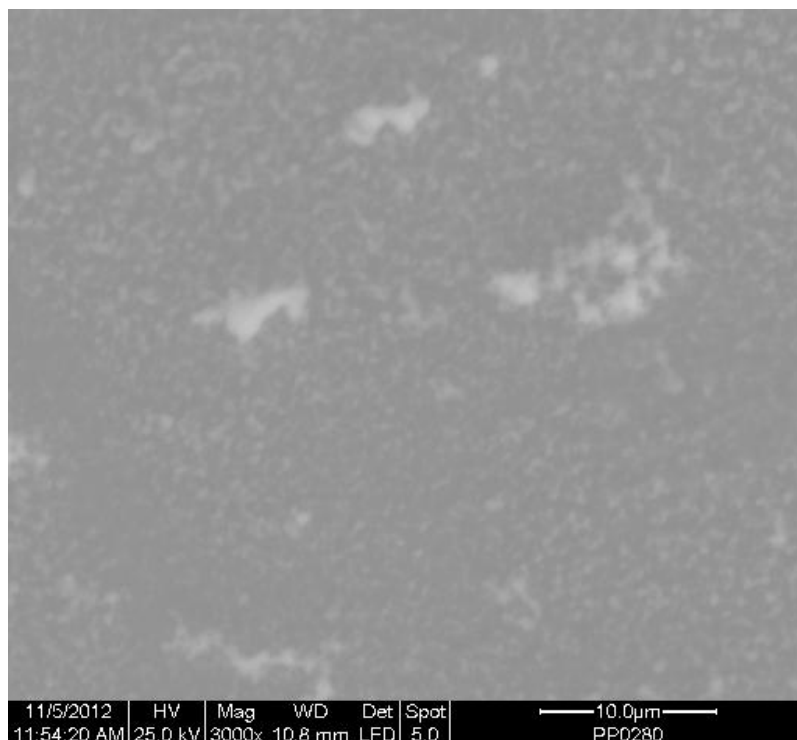
Πραγματοποιήθηκαν κύκλοι πειραμάτων παλμικής ηλεκτροαπόθεσης αλλά και ποτενσιοστατικής απόθεσης. Στις συνθήκες που διεξήχθησαν τα πειράματα της παλμικής απόθεσης, δεν αποτέθηκε απόθεμα επί του υποστρώματος ικανό να παρατηρηθεί από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ωστόσο, με την μέθοδο της συνεχούς επιβολής δυναμικού καταφέραμε να παρατηρήσουμε τα δείγματα.



**Σχήμα 55.** Φωτογραφία SEM σε μεγέθυνση  $1 \times 3,000$  αποθέματος από διάλυμα (pH 2.2): 10.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 400.0 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  και 100 mM ταρταρικό οξύ (tartaric acid). Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -1.18$  V, d.c. 100% και  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 22.90 και Cu: 77.10. Ο χρόνος συνεχούς επιβολής δυναμικού: 30 min.



(a)



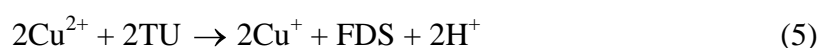
(b)

**Σχήμα 56.** Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση (a)  $1 \times 1,200$  και (b)  $1 \times 3,000$  αποθέματος από διάλυμα (pH 2.2): 10.0 mM  $\text{CuSO}_4$ , 400.0 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  και 100 mM ταρταρικό οξύ (tartaric acid). Το δείγμα παρασκευάστηκε σε  $E_p = -1.18$  V, d.c. 100% και  $T = 1$  sec. Χημική σύσταση (at. %): S: 26.41 και Cu: 73.59. Ο χρόνος συνεχούς επιβολής δυναμικού: 60 min.

Παρατηρείται ότι δεν παράγονται νανοσύρματα (βλ. Σχήμα 55) με την μέθοδο της ποτενσιοστατικής απόθεσης, όπως επίσης και χρησιμοποιώντας ως πηγή θείου το θειοθειικό νάτριο για τις συγκεκριμένες συνθήκες πειραμάτων, δεν προκύπτει παραγωγή νανοσυρμάτων. Στο Σχήμα 56 παρατηρείται ότι αυξάνοντας την διάρκεια επιβολής δυναμικού σχηματίζονται, επί του υποστρώματος, κατά τόπους συγκεντρωμένες βελονοειδείς δομές (βλ. Σχήμα 56a) οι οποίες δεν μπορούν να ενταχθούν στην νανοκλίμακα, λόγω μεγέθους. Υπολογίζεται ότι το πάχος τους είναι περίπου 1.5 – 2 μm. Σε άλλες περιοχές παρατηρείται, επί του υποστρώματος, η μορφολογία του Σχήμα 56b.

### 5.9. Μηχανισμός σχηματισμού θειούχου χαλκού σε διαλύματα θειουρίας

Ο μηχανισμός σχηματισμού ενώσεων θειούχου (υπό)χαλκού σε όξινα διαλύματα Cu(II) και Tu πιθανολογείται ότι περιλαμβάνει την προσρόφηση της Tu στο υπόστρωμα και τη χημική διάσπασή της σε στοιχειακό θείο ( $S_{ads}$ ) – και κυανιούχες ενώσεις ή ενώσεις που περιέχουν άνθρακα. Σημαντικό ρόλο όμως στο παρόν σύστημα αναμένεται να παίζει η *διθειο-φορμαμιδίνη* [Formamidine Di-Sulfide ή FDS:  $(NH_2)_2(NH)_2C_2S_2$ ], προϊόν οξειδωτικού διμερισμού της θειουρίας στο διάλυμα από τα ιόντα  $Cu^{+2}$ , τα οποία έτσι ανάγονται χημικά σε  $Cu^+$  (Εξ. 5). Σχηματισμός FDS λαμβάνει χώρα επίσης με ηλεκτροχημική οξείδωση μέρους της Tu στο θετικότερο δυναμικό (αναστροφής) των παλμών απόθεσης ανεξάρτητα από την παρουσία Cu(II).



Η κατιονική μορφή της διθειο-φορμαμιδίνης ( $[(NH_2)_2C-S-S-C(NH_2)_2]^{2+}$  ή  $FDS \cdot 2H^+$ ) είναι σχετικά σταθερή σε διαλύματα με  $pH < 1$ , ενώ σε ουδέτερα ή ασθενώς όξινα μέσα διασπάται αυθόρμητα προς κολλοειδές θείο, το οποίο καθιζάνει στο δοχείο της αντίδρασης. Η Tu και το FDS σχηματίζουν διάφορα σύμπλοκα με τα ιόντα Cu(I) και Cu(II), όπως τα  $[Cu(Tu)_n]^+$ ,  $[Cu(FDS)_n]^+$  και  $[Cu(Tu)_n]^{2+}$ . Θεωρείται λοιπόν ότι κατά την ηλεκτροαπόθεση, το ιόν  $Cu^+$  από το πρώτο στάδιο αναγωγής του  $Cu^{+2}$  σταθεροποιείται τόσο με τον σχηματισμό χλωροσυμπλόκων όσο και συμπλόκων με τη θειουρία και το FDS.

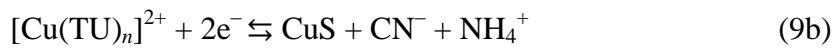
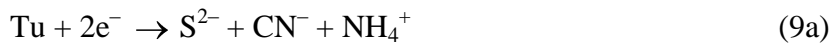




Τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να αναχθούν στα αρνητικότερα δυναμικά των παλμών σε μεταλλικό χαλκό (π.χ. Εξ. 7).



Ο μεταλλικός χαλκός που έχει αποτεθεί, μπορεί να αντιδράσει με την χημικά προσροφημένη θειουρία (η οποία διασπάται πάνω στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος σε προσροφημένο στοιχειακό θείο  $S_{\text{ads}}$ , και κυανιούχες ενώσεις ή ενώσεις που περιέχουν άνθρακα) ώστε να παράγει θειούχο χαλκό (εξ. 8). Εναλλακτικά, τα σύμπλοκα χαλκού μπορεί να ανάγονται απευθείας σε  $\text{Cu}_x\text{S}$  μέσω της αναγωγικής διάσπασης της θειουρίας σε  $\text{S}^{2-}$ , κυανιούχες ενώσεις, και ενώσεις αμίνης:



Η παρουσία της θειουρίας και της διθειο-φορμαμίδνης ήταν καθοριστικές για τον σχηματισμό νανοσυρμάτων, καθώς συγκριτικά πειράματα με χρήση θειοθειϊκού νατρίου ως πηγής θείου δεν έδωσαν αντίστοιχα αποτελέσματα. Πρέπει να τονιστεί όμως ότι μόνο η παλμική ηλεκτρόλυση εξασφαλίζει την κατάλληλη κινητική των δράσεων αναγωγής και διάχυσης στην γειτονιά της καθόδου και επί του ηλεκτροδιακού υποστρώματος, ώστε η κρυσταλλική ανάπτυξη των σχηματιζόμενων πυρήνων να περιορίζεται σε μία διάσταση.

## Συμπεράσματα

---

Επιτεύχθηκε ηλεκτρολυτική παραγωγή νανοσυρμάτων θειούχου χαλκού,  $\text{Cu}_x\text{S}$  (κυρίως χαλκοσίτη και τζουρλεΐτη) με επιβολή παλμικού δυναμικού χρησιμοποιώντας όξινα (pH 0.8) διαλύματα θειικού χαλκού και θειουρίας. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία υδροχλωρίου σε μεγάλες ποσότητες είναι καθοριστικός παράγων για τη λήψη μορφολογίας νανοσυρμάτων, καθώς ανάλογα πειράματα με θειικό οξύ δεν έδωσαν αυτό το αποτέλεσμα, γεγονός που αποδόθηκε στην παρουσία χλωροσυμπλόκων του χαλκού και τη συνέργεια των αντιδράσεων αναγωγής τους. Ωστόσο, οι μεγάλες ποσότητες χλωρίου στα λαμβανόμενα αποθέματα και η περίσσεια χαλκού σε σχέση με το θείο έδειξαν ότι τα νανοσύρματα προκύπτουν ως αποτέλεσμα ορισμένης παρεμπόδισης της κρυσταλλικής ανάπτυξης από συμπλέγματα  $\text{Cu-Cl}$  στο στερεό. Την παρεμπόδιση αυτή επιτείνει η συμπλοκοποιητική δράση της θειουρίας και των παραγώγων της στο διάλυμα ή στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία των δειγμάτων στους 200 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα, και διαπιστώθηκε ότι εξακολουθούν να υπάρχουν δομές νανοσυρμάτων επί των υποστρωμάτων, ωστόσο τα νανοσύρματα με την θέρμανση αναμιγνύονται με την άμορφη αποτιθεμένη μήτρα, με αποτέλεσμα να αλλάζει η εικόνα τους συγκρίνοντάς τα με τις φωτογραφίες SEM πριν την θέρμανση. Περιγράφηκε ένας πιθανός γενικός μηχανισμός σύνθεσης του θειούχου χαλκού, στα πλαίσια του οποίου όμως ο σχηματισμός νανοσυρμάτων καθίσταται δυνατός μόνο υπό τις κατάλληλες συνθήκες κινητικής, που παρέχει η εφαρμογή της μεθόδου παλμικού δυναμικού.

Τα επόμενα βήματα της παρούσας μελέτης θα πρέπει να περιλαμβάνουν (i) τον ακριβή προσδιορισμό της σύστασης και κρυσταλλικής δομής των νανοσυρμάτων, (ii) την επιλεκτική διάλυση της πλούσιας σε χλώριο μήτρας και τη λήψη των νανοσυρμάτων στο υπόστρωμα ή σε αιώρημα, και (iii) τη μελέτη των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των νανοσυρμάτων. Ένας από τους στόχους της εργασίας αυτής είναι η ενσωμάτωση των νανοσυρμάτων σε ημιστερεά (οργανική) μήτρα για τη δημιουργία σύνθετου ηλεκτροδίου κατάλληλου για χρήση σε φωτοβολταϊκή ή φωτο-ηλεκτροχημική διάταξη.



**Βιβλιογραφία**

- 
- 
- [1] Wang S., Yang S., Chem. Phys. Lett. 322:567 (2000).
- [2] Ghahremaninezhad A., Asselin E. and Dixon D.G., J. Phys. Chem. C 115:9320 (2011).
- [3] Suarez D.F. and Olson F.A., J. Appl. Electrochem. 22:1002 (1992).
- [4] Fabricious G., Kontturi K. and Sundholm G., J. Appl. Electrochem. 26:1179 (1996).
- [5] The Royal Society and the Royal Academy of Engineering. Nanoscience and Nanotechnologies Report, pp. 5 (July 2004).
- [6] Schwarz JA, Contescu CI, Putyera K (eds). Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Taylor and Francis, (2007).
- [7] Ali Mansoori. Principles of Nanotechnology, World Scientific Publ, (2005).
- [8] Goddard W. Brenner DW, Lysevski S, Lafrate GJ. Handbook of Nanoscience, engineering and technology. CRC Press, Taylor & Francis, 2nd ed., (2007).
- [9] Bhattacharjee A.K., Perez-Conde J., Revista Mexicana de Fisica 49: 168-171(2003).
- [10] L. Samuelson, Mater. Today 6: 22 (2003).
- [11] T. Ito, S. Okazaki, Nature 406: 1027 (2000).
- [12] I.V. Markov, World Scientific Press, Singapore, (1995).
- [13] K.A. Dick, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 54: 138-173 (2008).
- [14] Kumara AP, Depana D, Tomerb NS, Singha RP., Progress in Polymer Science, 34: 479–515 (2009).
- [15] Yingjiu Zhang, Jing Zhu, Micron 33: 523-534 (2002).
- [16] T.W.Cornelius, M.E.Toimil-Molaes, S.Karim, R.Neumann, Phys.Rev.B77: 125425–125431 (2008).
- [17] G. Yue, Q.Xu, G.Meng, X.He, F.Han, L.Zhang, J. Alloys Compd.477: L30–L34 (2009).
- [18] T.R.Kline, M.Tian, J.Wang, A.Sen, M.W.H.Chan, T.E.Mallouk, Inorg.Chem.45: 7555–7565 (2006).
- [19] Εμμανουήλ Ν. Κουκάρας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Παν. Πατρών, (2010).
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanowire>
- [21] Trentler TJ, Hickman KM, Goel SC, Viano AM, Gibbons PC, Buhro WE. Science 270:1791–17914 (1995).
- [22] Holmes JD, Johnston KP, Doty RC, Korgel BA. Science 207:1471–3 (2000).
- [23] Tuan HY, Lee DC, Korgel BA. Angew Chem Int Ed 45:5184–7 (2006).
- [24] N. Wang, Y. Cai. R. Q. Zhang, Materials Science and Engineering R 60: 1-51 (2008).
- [25] Ανδρομάχη Μητροκόστα, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2011.
- [26] Min-Rui Gao, Yun-Fei Xu, Jun Jiang, Shu-Hong Yu, Chem. Soc. Rev. 42: 2986-3017 (2013).
- [27] M. K. Devaraju and I. Honma, Adv. Energy Mater. 2: 284–297 (2012).

- [28] Z. H. Ge, B. P. Zhang, P. P. Shang and J. F. Li, *J. Mater. Chem.* 21: 9194–9200 (2011).
- [29] Z. A. Peng and X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 123: 1389–1395 (2001).
- [30] Zhang RQ, Lifshitz Y, Lee ST. *Adv Mater* 15:635–40 (2003).
- [31] Guozhong Cao, Dawei Liu, *Advances in Colloid and Interface Science* 136: 45–64 (2008).
- [32] Polyakov B, Daly B, Prikulis J, Lisauskas V, Vengalis B, Morris MA, et al. *Adv Mater* 18:1812 (2006).
- [33] Huber CA, Huber TE, Sadoqi M, Lubin JA, Manalis S, Prater CB. *Science* 263:800(1994).
- [34] Zhang Z, Gekhtman D, Dresselhaus MS, Ying JY. *Chem Mater* 11:1659 (1999).
- [35] Cai Z, Lei J, Liang W, Menon V, Martin CR. *Chem Mater* 3:960 (1991).
- [36] Wong EW, Maynor BW, Burns LD, Lieber CM. *Chem Mater* 8:2041(1996).
- [37] Chien Wu, Jen-Bin Shi, Chih-Jung Chen, Yu-Cheng Chen, Ya-Ting Lin, Po-Feng Wu, Sung-Yen Wei, *Materials Letters* 62: 1074–1077 (2008).
- [38] T. Pauporte, Design of solution-grown ZnO nanostructures, in: Z.M.Wang (Ed.), *Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology. Volume 5. Toward Functional Nanomaterials*, Springer Books, New York, , pp. 77–125 (2009).
- [39] Zhang X, Shi X, Ye W, Ma C, Wang C. *Appl Phys A Mater Sci Process* 94:381 (2009).
- [40] Guozhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, Imperial College Press, Chapters 4,7,8.
- [41] Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan and A Basumallick *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, Vol. 30, No. 3, pp. 271–290 (June 2007).
- [42] Xu CN, Tamaki J, Miura N, Yamazoe N. *Sens Actuators B* 3:147–55 (1991).
- [43] Sven Barth, Francisco Hernandez-Ramirez, Justin D. Holmes, Albert Romano-Rodriguez, *Progress in Materials Science* 55: 563–627 (2010).
- [44] Lu W, Xie P, Lieber CM. *IEEE Trans Electron Dev* 55:2859–76 (2008).
- [45] Cui Y, Wei QQ, Park HK, Lieber CM. *Science* 293:1289–92 (2001).
- [46] Barsan N, Weimar U. *J Electroceram* 7:143–67 (2001).
- [47] Hernandez-Ramirez F, Prades JD, Tarancon A, Barth S, Casals O, Jimenez-Diaz R, et al. *Adv Funct Mater* 18:2990–4 (2008).
- [48] Batzill M, Diebold U. *Prog Surf Sci* 79:47–154 (2005).
- [49] Boukai AI, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu JK, Goddard III WA, Heath JR. *Nature* 451:168–71 (2008).
- [50] Hochbaum AI, Chen RK, Delgado RD, Liang WJ, Garnett EC, Najarian M, et al. *Nature* 451:163–5 (2008).
- [51] Gratzel M. *Nature* 414:338–44 (2001).
- [52] Wang ZL, Song JH. *Science* 312:242–6 (2006).
- [53] Duan X, Huang Y, Cui Y, Wang J, Lieber CM. *Nature* 409:66–9 (2001).
- [54] Haraguchi K, Katsuyama T, Hiruma K, Ogawa K. *Appl Phys Lett* 60:745–7 (1992).
- [55] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Molecular Electronics*, American Institute of Physics (2003).
- [56] Γ.Μ. Μιχελάκης, *Διπλωματική Εργασία*, Αθήνα, 2010.
- [57] Γ. Β. Ζολώτα, *Διπλωματική Εργασία*, Αθήνα, 2008.

- [58] M. Bouroushian, T. Kosanovic and N. Spyrellis, *J. Appl. Electrochem.* 36:821–826 (2006).
- [59] Κ. Κόλλια, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1990.
- [60] Miles Page, Olivia Niitsoo, Yafit Itzhaik, David Cahen, Gary Hodes, *Energy Environ. Sci.*, 2: 220–223 (2009).
- [61] Courtney A. Young, Eric J. Dahlgren, Robert G. Robins\*, *Hydrometallurgy* 68: 23–31 (2003).
- [62] M.T.S. Nair, L. Guerrero, P.K. Nair, *Semiconductor Science and Technology* 13: 1164–1169 (1998).
- [63] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 4: 254 (1983).
- [64] R.C. Sharma, Y.A. Chang, *Metall. Trans. B* 11B 575 (1980).
- [65] C. Conde, C. Manolikas, D. Van Dyck, P. Delavignette, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, *Mater. Res. Bull.* 13: 1055 (1978).
- [66] N. Morimoto, K. Koto, Y. Shimazaki, *Am. Mineral.* 54: 1256 (1969).
- [67] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochimica Acta* 361: 31-52 (2000).
- [68] M. Bouroushian “Electrochemistry of Metal Chalcogenides”, F. Scholz (Ed) *Monographs in Electrochemistry*, (Springer 2010).
- [69] Rastogi AC, Salkalachen, *J Appl Phys* 58:4442-4445 (1985).
- [70] Loferski J J, Shewchun J, Mittleman S D, DeMeo E A, Arnott R, Hwang H L, Beauliew R, Chapman G, *Sol. Energy Mater.* 1: 157–169 (1979).
- [71] N. Nakayama: *Ceramic CdS Solar Cell.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 8: 450-462 (1969).
- [72] Vedel J, Cowache P, Soubeyrand M, *Sol Energy Mater* 10:25-34 (1984).
- [73] Al-Dhafiri AM, Pande PC, Russell GJ, Woods J, *J Cryst Growth* 86:900-905 (1988).
- [74] T. Yukawa, K. Kuwabara, K. Koumoto, *Thin Solid Films* 280: 160–162 (1996).
- [75] D. F. Suarez, F. A. Olson, *J. Appl. Electrochem.* 22: 1002–1010 (1992).
- [76] G. Fabricious, K. Kontturi, G. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.* 26: 1179–1183 (1996).
- [77] Henríquez, R.; Froment, M.; Riveros, G.; Dalchiele, E. A.; Gomez, H.; Grez, P.; Lincot, D. Electrodeposition of Polyphasic Films of Zinc Oxi Sulfide from DMSO onto n-InP(100) and n-InP(111)
- [78] S.E. Afifi, A.A. Elsayed, A.E. Elsherief, *J. Met.* 38–41 (February 1987).
- [79] Liu J, Xue D., *Mater Res Bull* 45:309-13 (2010).
- [80] Wen C, Weidong X, Juanjuan W, Xiaoming W, Jiasong Z, Lijun L. *Mater Lett* 63:2495-8 (2009).
- [81] W.H. Li, A. Shavel, R. Guzman, J. Rubio-Garcia, C. Flox, J.D. Fan, D. Cadavid, M. Ibanez, J. Arbiol, J.R. Morante, A. Cabot, *Chem Commun* 47: 10332–10334 (2011).
- [82] S.K. Maji, N. Mukherjee, A.K. Dutta, D.N. Srivastava, P. Paul, B. Karmakar, A. Mondal, B. Adhikary, *Materials Chemistry and Physics* 130: 392–397 (2011).
- [83] S.T. Connor, C.M. Hsu, B.D. Weil, S. Aloni, Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society* 131: 4962–4966 (2009).
- [84] Transparent Conductive Oxide Thin Films, Materion Technical Paper, "Transparent Conductive Oxide Thin Films"
- [85] Abrantes L.M., Araujo L.V. and Levi M.D., *Minerals Eng.* 8/12: 1467 (1995)

## Βιογραφικό σημείωμα

### Θωμάη Μακρή

Όνομα πατέρα: Χρήστος

Ημερομηνία γέννησης: 01/08/1984

Τηλέφωνο επικοινωνίας: +30 6976 611153

Διεύθυνση επικοινωνίας: Καλαμά 22, Τ.Κ. 10443, Σεπόλια, Αθήνα

Α.Φ.Μ.: 135103041 / Δ.Ο.Υ. Αλμυρού.

E-mail: makrithom@gmail.com

### Σπουδές

#### 2011-2013

Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών  
«Επιστήμη και Τεχνολογία υλικών».  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών.  
**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π).**

#### 2010

Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού.  
Τμήμα Πανεπιστήμιο Πατρών.  
(Βαθμός πτυχίου: Λίαν καλώς 7,09)

### Επαγγελματική εμπειρία

#### 11/7/2005 – 5/8/2005

Πρακτική άσκηση στα **Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.**  
(ΕΛΠΕ) στο τμήμα Διακίνησης.

#### 8/2006

Πρακτική άσκηση στην **Χαρτοποιία Edelweiss**  
**Ο.Ε.** (Δαμάστα Φθιώτιδος)

#### 2008- 2013

Παράδοση ιδιαιτέρων μαθημάτων σε μαθητές  
Λυκείου (μαθηματικά, φυσική, χημεία)

### Ξένες γλώσσες

- Αγγλικά: Lower – University of Michigan
- Γερμανικά: Επίπεδο Grundstufe Zertifikat

Γνώσεις ηλεκτρονικού υπολογιστή

- ECDL Core Certificate
- Fortran 90/95
- Βεβαίωση γνώσης Η/Υ από το Πανεπιστήμιο Πατρών

Μελέτες / εργασίες

2013- 2013

Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα: «Ηλεκτροχημική σύνθεση  $Cu_xS$  με μορφολογία νανοσύρματος». Επιβλέπων καθηγητής: **Δ<sup>ρ</sup> Μπουρουσιάν Μιρτάτ.**

2013

Δημοσίευση μελέτης στο 9<sup>ο</sup> Συνέδριο Χημικής Μηχανικής με θέμα: «Ηλεκτροχημική σύνθεση  $Cu_xS$  με μορφολογία νανοσύρματος».

Θ. Μακρή, Δ. Καρούσος, Μ. Μπουρουσιάν

2006-2008

Διπλωματική εργασία με θέμα: «Διάλυση θειϊκού άλατος νατρίου και αναστολή του από πολυακρυλικά πρόσθετα». Επιβλέπων καθηγητής: **Δ<sup>ρ</sup> Κουτσούκος Πέτρος** (βαθμός εργασίας: 10).

2005

Μελέτη για το Πανεπιστήμιο Πατρών με θέμα «Ψύξη Προπυλενίου».

2003

Μελέτη για το Πανεπιστήμιο Πατρών με θέμα : «Διαπραγμάτευση της αντίληψης του Δημόκριτου για τα άτομα και σύγκριση με την τρέχουσα θεωρία».

Άλλοι τίτλοι	<p><u>2013</u> Επιλεχθείσα στο πρόγραμμα: «<u>Επιταγή Εισόδου στην Αγορά Εργασίας για Άνεργους Νέους έως 29 ετών</u>».</p>
	<p><u>2013</u> Βεβαίωση εγγραφής στο <u>Ειδικό Μητρώο Ωφελουμένων</u> του ΟΑΕΔ για το <b>πρόγραμμα ΝΘΕ πτυχιούχων έως 35 ετών</b>.</p>
	<p><u>2010</u> Άδεια ασκήσεως επαγγέλματος από το <b>Τ.Ε.Ε.</b> Αριθμός Δύναμης: 248673/2010.</p>
	<p><u>2004</u> Άδεια ικανότητας οδηγού.</p>
<b>Δραστηριότητες / ενδιαφέροντα</b>	<p>Αθλητισμός, Σκι, Καλαθοσφαίριση, Πετοσφαίριση, Διαδίκτυο, Ταξίδια, Πεζοπορία, Ποδηλασία, Παραδοσιακούς χορούς.</p>
	<p><u>2000-2001</u> Διοικητικό μέλος στο Δημοτικό Συμβούλιο Νεολαίας (ΔΗ.ΣΥ.Ν.) του Δήμου Σούρπης Μαγνησίας.</p>
<b>Συστατικές επιστολές</b>	<p>Διαθέσιμες, εφόσον ζητηθούν</p>

## Π α ρ ά ρ τ η μ α

---

---

Ολοκληρώνοντας την παρούσα εργασία, θα ήθελα να αναφέρω ορισμένες παρατηρήσεις, οι οποίες συγκεντρώθηκαν καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

1. Όπως έχει αναφερθεί, τα διαλύματα από τα οποία προέκυψαν νανοσύρματα συνίστατο από 1 και 4 mM  $\text{CuSO}_4$  και 4 mM θειουρία. Αρχικά, προστίθετο μόνο η ποσότητα χαλκού και το υδροχλωρικό οξύ (για ρύθμιση του pH). Το χρώμα του διαλύματος ήτο γενικά πολύ ανοιχτό κυανό (διαυγές κυανό), με πιο έντονη απόχρωση στο διάλυμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό. Στην συνέχεια, προστίθετο η θειουρία και προέκυπταν τα εξής δύο:

- Το διάλυμα με την μικρότερη συγκέντρωση χαλκού παρέμενε, ωστόσο, διαυγές αλλάζοντας όμως απόχρωση και γινόταν πράσινο ανοιχτό (υπό ανάδευση).
- Το διάλυμα όμως με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό, μετά την προσθήκη της θειουρίας άλλαζε τελείως χρώμα (μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, 5 έως 20 min) και γινόταν άσπρο και θολό (υπό ανάδευση). Έγιναν πειράματα στο συγκεκριμένο θολό διάλυμα, αλλά στο τέλος του πειράματος διαπιστώθηκε ότι είχε «μολυνθεί» τόσο το ηλεκτρόδιο αναφοράς όσο και το pH-μετρο. Επομένως, χρειάστηκε να γίνει αναγέννηση και καθαρισμός αυτών.

Για να ξεπερασθεί, λοιπόν, το συγκεκριμένο πρόβλημα το διάλυμα έμενε για αρκετές ώρες έως μία ημέρα υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για να ξεθολώσει. Ορισμένες φορές, χρειάστηκε κατά την ανάδευση να προστεθεί και θέρμανση (50 έως 100 °C). Έπειτα, το διάλυμα γινόταν πράσινο διαυγές και ήταν έτοιμο για τα πειράματα απόθεσης.

2. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων παλμικής απόθεσης, η οπτική εικόνα των αποθεμάτων άλλαζε ανάλογα με τις συνθήκες των πειραμάτων. Το υλικό που είχε αποτεθεί πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας άλλοτε ήτο άσπρο και άλλοτε έμοιαζε με ένα στρώμα διαφανές, σαν gel. Στην πορεία, καθώς το δείγμα παρέμενε εκτός του διαλύματος, και αποθηκευόταν σε συνθήκες περιβάλλοντος, το αποτιθέμενο υλικό επί

του υποστρώματος στέγνωνε και αποκτούσε είτε άσπρο χρώμα, είτε άσπρο- διαφανές χρώμα, είτε τελείως διαφανές χρώμα. Σε όλα τα αναφερθέντα δείγματα εντοπίστηκαν νανοςύρματα.

3. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές κυκλικές βολταμμετρίες σε τυπικές συνθήκες των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, σε υπόστρωμα τιτανίου και νικελίου, χωρίς όμως ενθαρρυντικά αποτελέσματα.
4. Η απομάκρυνση του αποθέματος από το υπόστρωμα και επομένως ο καθαρισμός του υποστρώματος FTO για επαναχρησιμοποίηση γινόταν με εμβάπτιση για περίπου 3-4 sec σε διάλυμα βρωμομεθανόλης (5% v/v Br<sub>2</sub>).
5. Στα αποθέματα εντοπίστηκε μεγάλη ποσότητα Cl, όπως έχει αναφερθεί στην παρούσα εργασία. Παραθέτεται συγκεντρωτικός πίνακας με τις μετρήσεις και την συγκεντρωτική χημική σύσταση του Cl, όπως έχει προκύψει από την μικροανάλυση διασποράς ακτίνων X (EDX).



$E_{on}$	$E_{off}$	$t_{on}$	$t_{off}$	$Q$ (C/cm <sup>2</sup> )	%Cu-S	Ποσοστό Cu-S	% Cl <sup>-</sup>	Ύνες
1 mM CuSO <sub>4</sub> , 9 ml HCl, 4 mM TU								
- 0.85 V	0 V	0.5 s	0.5 s	2.0	S: 31.77% Cu: 53.03%	Cu <sub>1.67</sub> S	Cl: 15.20%	Μικρές ίνες. Υπόστρωμα από ίνες. Περιοχές με θυσάνους. Ομοιομορφία ινών στην επιφάνεια.
- 0.85 V	0 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 38.18 % Cu: 27.71%	Cu <sub>0.73</sub> S	Cl: 34.11%	Ανομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια. Μικρές όχι μεγάλες ίνες.
4 mM CuSO <sub>4</sub> , 9 ml HCl, 4 mM TU								
- 0.45 V	0 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 29.94% Cu: 32.84%	Cu <sub>1.10</sub> S	Cl: 37.22%	Θυσάνους.
- 0.65 V	0 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 34.60% Cu: 30.44%	Cu <sub>0.88</sub> S	Cl: 34.96%	Ινιδωτή μορφολογία.
- 0.65 V	0.4 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 37.76% Cu: 29.22%	Cu <sub>0.77</sub> S	Cl: 33.02%	Μορφολογία τύπου αχινού.
- 0.85 V	0 V	0.5 s	0.5 s	3.4	Γκρι-άσπρη περιοχή S:21.62% Cu:37.87%	Cu <sub>1.75</sub> S	Cl:40.51%	Όχι πολύ μεγάλες ίνες. Λίγες ίνες.
					Άσπρη περιοχή S:21.22% Cu:39.33%	Cu <sub>1.85</sub> S	Cl:39.45%	
					Μαρ: S:15.19% Cu:39.27%	Cu <sub>2.59</sub> S	Cl:45.54%	

- 0.85 V	0 V	0.5 s	0.5 s	9.4	Άσπρη περιοχή: S: 25.15% Cu: 36.24%	$\text{Cu}_{1.44}\text{S}$	Cl: 38.61%	Πολλές ίνες. Μεγάλες. Υπόστρωμα ινώδη και μεγάλες ίνες στην επιφάνεια. Ίνες μέσα σε μήτρα ινών.
					Μαύρη περιοχή: S: 13.89% Cu: 40.80%	$\text{Cu}_{2.94}\text{S}$	Cl: 45.31%	
- 0.85 V	0 V	0.5 s	0.5 s	2.0	Μαύρη περιοχή: S: 8.31% Cu: 32.69%	$\text{Cu}_{3.93}\text{S}$	Cl: 59%	Ανά περιοχές μικρές και μεγάλες ίνες. Υπάρχουν μαύρες περιοχές.
					map: S: 32.05% Cu: 33.85%	$\text{Cu}_{1.06}\text{S}$	Cl: 34.10%	
- 0.85 V	0 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 35.67% Cu: 25.72%	$\text{Cu}_{0.72}\text{S}$	Cl: 38.61%	Πολλές ίνες. Ομοιόμορφα κατανεμημένες στην επιφάνεια
- 0.85 V	0.4 V	0.1 s	0.9 s	2.0	S: 33.82% Cu: 34.25%	$\text{Cu}_{1.01}\text{S}$	Cl: 31.93%	Πολλές ίνες.
- 0.85 V	0.4 V	0.5 s	0.5 s	2.0	Άσπρη περιοχή: S: 25.85% Cu: 37.72%	$\text{Cu}_{1.46}\text{S}$	Cl: 36.43%	Πολλές ίνες. Μεγάλες ίνες. Μαύρες περιοχές-τύπου ρυάκια.
					Μαύρη περιοχή: S: 22.57% Cu: 36.50%	$\text{Cu}_{1.62}\text{S}$	Cl: 40.93%	
					map: S: 24.22% Cu: 35.01%	$\text{Cu}_{1.45}\text{S}$	Cl: 40.76%	