



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

**ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Μέθοδοι Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοαρχιτεκτονικών
Οξειδίων του Χαλκού συμβατών με Πολυμερή
Φωτολιθογραφίας και Διεργασιών Μικροηλεκτρονικής»**

ΔΗΜΟΥ ΑΝΘΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2020

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

«Μέθοδοι Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοαρχιτεκτονικών Οξειδίων του Χαλκού συμβατών με Πολυμερή Φωτολιθογραφίας και Διεργασιών Μικροηλεκτρονικής»

ΔΗΜΟΥ ΑΝΘΗ

A.M.: 181002

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ:

Δρ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Δρ. Ελένη Μακαρώνα, Κύρια Ερευνήτρια, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Δρ. Ελένη Μακαρώνα, Κύρια Ερευνήτρια, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Δρ. Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 09/10/2020

Στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν, καθένας με τον τρόπο του, ώστε να διεκπεραιωθεί η διπλωματική μου εργασία.

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτριά μου του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α. Δρ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη για την ευκαιρία που μου προσέφερε αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε προτείνοντάς μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα εργασίας, καθώς επίσης και για τη βοήθειά της και τη στήριξη που μου παρείχε.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την Κύρια Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος Δρ. Ελένη Μακαρώνα για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα, για την ουσιαστική καθοδήγησή της σε κάθε στάδιο της εργασίας μου αλλά και για την στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε.

Ευχαριστώ τους καθηγητές του τμήματος Πολυμερών οι οποίοι με βοήθησαν να ολοκληρώσω τις παρακολουθήσεις των μαθημάτων μου, δεδομένου ότι εργαζόμουν παράλληλα καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ τους προϊστάμενους στη δουλειά μου οι οποίοι στήριξαν την απόφασή μου να συνεχίσω τις σπουδές μου σε μεταπτυχιακό επίπεδο από την πρώτη στιγμή έως την ολοκλήρωση αυτής της σπουδαίας διαδρομής, δύο χρόνια μετά.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Δρ. Γιώργο Παπαγεωργίου, φίλο και συνάδελφό μου, για την πολύτιμη συμβολή του στην ένταξή μου στις εργαστηριακές αίθουσες, για την αμέριστη βοήθειά του, για τις εύστοχες συμβουλές του αλλά και για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε.

Φυσικά δε θα μπορούσα να παραλείψω την κα Χριστίνα Σκουλικίδου για την πολύτιμη βοήθειά της και την κριτική της ματιά κατά τη λήψη αποτελεσμάτων του FE-SEM.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την αγάπη, την πίστη και τη στήριξή τους σε κάθε βήμα της ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού (CuO) με συνδυασμό bottom-up και top-down μεθόδων. Πιο συγκριμένα, διερευνήθηκε η δυνατότητα δημιουργίας νοδομών CuO σε δισκία πυριτίου με συνδυασμό των μεθόδων πηκτωμάτων γέλης (sol-gel) και υδροθερμικής ανάπτυξης (bottom-up) και η συμβατότητά τους με την τεχνική της οπτικής λιθογραφίας (top-down).

Το οξείδιο του χαλκού θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό λόγω του ότι διαθέτει ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως ότι είναι p-τύπου ημιαγωγός, δεν είναι τοξικό, μπορεί να παραχθεί με σχετικά χαμηλό κόστος, ενώ διαθέτει σημαντική ηλεκτροχημική δραστηριότητα. Επιπροσθέτως, το CuO έχει τη δυνατότητα να αναπτύσσεται μέσω διαφόρων μεθόδων -κυρίως αυτών της συνθετικής χημείας- σε ποικίλλες μορφές νανοδομών/νανοαρχιτεκτονικών όπως νανοφύλλα, νανολουλούδια, νανοτοιχία, νανοκαλώδια, νανοσωλήνες, νανοκυλίνδρους. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών αυτών –και συνεπακολούθως τα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά- μπορούν να μεταβληθούν και να ελεγχθούν μέσω των συνθηκών της σύνθεσης. Η ποικιλομορφία των νανοδομών και ο συνδυασμός των ιδιοτήτων του καθιστούν το οξείδιο αυτό ως ένα ιδιαίτερα πολυπροσρμοστικό και ελκυστικό υλικό για μία σειρά εφαρμογών, ειδικότερα υπό το πρίσμα ότι υπάρχει δυνατότητα παραγωγής του μέσα από ένα πλήθος τεχνικών χαμηλού κόστους.

Στην παρούσα εργασία η ανάπτυξη νανοδομών οξειδίου του χαλκού πραγματοποιήθηκε με την υδροθερμική μέθοδο (Hydrothermal Growth) σε υποστρώματα πυριτίου. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε τόσο για το χαμηλό της κόστος, όσο και για το γεγονός ότι είναι πλήρως συμβατή με τις μεθόδους κατασκευής των μικροηλεκτρονικών διατάξεων. Το σημαντικότερο όμως χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι το ότι υπακούει στον όρο της «Πράσινης Χημείας». Με τον όρο «Πράσινη Χημεία» εννοούμε το φιλικό προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία τρόπο παραγωγής υλικών από ασφαλή

υλικά, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών και αντιμετωπίζοντας τυχόν θέματα τοξικότητας.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση της καταλληλότητας διαφόρων συνθηκών ανάπτυξης νανοαρχιτεκτονικών δομών CuO σε λιθογραφημένα δισκία πυριτίου και η συμβατότητα των μεθόδων σύνθεσης με την οπτική λιθογραφία, μιας και μια τέτοια κατασκευαστική προσφέρει σχεδιαστική ευελιξία και χαμηλό κόστος παραγωγής μικρο και νανοαρχιτεκτονικών. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά διερευνήθηκαν διάφορα πηκτώματα γέλης που απαιτούνται για τη δημιουργία καταλλήλων στρωμάτων πυρήνωσης τόσο σε υποστρώματα πυριτίου όσο και θερμικού οξειδίου του πυριτίου, μελετήθηκαν οι συνθήκες της υδροθερμικής ανάπτυξης, ενώ επιλεγμένες βελτιστοποιημένες συνθήκες δοκιμάστηκαν σε συνδυασμό με την οπτική λιθογραφία.

Διάφορες παράμετροι μελετήθηκαν τόσο ως προς την παρασκευή των διαλυμάτων sol-gel, την υδροθερμική ανάπτυξη, όσο και ως προς τη συμβατότητα των δύο μεθόδων με την οπτική λιθογραφία θετικού τόνου. Συνοπτικά οι παράγοντες που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν: (α) το είδος του υποστρώματος, (β) το είδος του πηκτώματος γέλης για την ανάπτυξη του υμενίου πυρήνωσης, (γ) η παλαιότητα του πηκτώματος γέλης, (δ) η θερμοκρασία ανόπτησης (annealing) του στρώματος πυρήνωσης, (ε) η ταχύτητα περιστροφής του περιστροφικού επιστρωτή, (στ) η χρήση HMDS (hexamethyldisilazane) πριν την επίστρωση του πηκτώματος γέλης και (ζ) ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα της υδροθερμικής ανάπτυξης.

Τα αποτελέσματα της μορφολογίας των νανοδομών CuO αξιολογήθηκαν με Οπτική Μικροσκοπία και Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), ενώ χρησιμοποιήθηκε Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FT-IR) για μελέτη των υμενίων πυρήνωσης, ώστε να συσχετισθούν οι ιδιότητές τους με την επακόλουθη ανάπτυξη των νανοδομών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: νανοδομές, οπτική λιθογραφία, υδροθερμική μέθοδος

ABSTRACT

In the current study, the possibility of developing copper oxide (CuO) nanostructures was studied by combining bottom-up and top-down methods. More specifically, the formation of CuO nanoparticles in Si wafers was investigated by combining the methods of sol-gel and hydrothermal growth (bottom-up) as well as their compatibility with the technique of optical lithography (top-down).

Copper Oxide is considered as a very promising material because it has a unique combination of properties, such as being a p-type semiconductor, it is a non-toxic material, it has a low cost production and it has a significant electrochemical activity. In addition, CuO has the potential of growing through a variety of methods - mainly through the synthetic chemistry - and in a variety of nanostructures such as nanoleaves, nanoflowers, nanowalls, nanowires, nanotubes, nanocylinders, depending on their growth or synthesis conditions. The morphological characteristics of these nanostructures – and consequently their functional characteristics – can be altered and controlled through the conditions of their composition. The diversity of nanostructures and the combination of its properties make this oxide a very versatile and attractive material for a variety of applications, given the fact that it can be produced through many low-cost techniques.

In this study the development of copper oxide nanostructures was carried out through the hydrothermal growth on silicate substrates. This method was chosen both for its low cost and for the fact that it is fully compatible with the methods of manufacturing microelectronic devices. Furthermore, the most important feature of this method is that it obeys in the term of "Green Chemistry". By "Green Chemistry" we mean the environmentally friendly and human health-friendly way of producing materials from safe materials, minimizing the production of hazardous substances and tackling any toxicity issues.

The purpose of this study was to investigate the suitability of various conditions for the development of CuO nano-architectural structures in Si wafers where lithography was used and the compatibility of the methods of synthesis with optical lithography, since such a method can offer design flexibility and low cost production of micro and nano-architectural structures. The experimental procedure was as follows: initially, a variety of sol-gel types were investigated in order to create appropriate core layers in both silicon and thermal silicon oxide substrates, furthermore, hydrothermal development conditions were studied while selected optimized conditions were tested in conjunction with optical lithography.

Several parameters were studied in terms of sol-gel preparation, hydrothermal development and the compatibility of the two methods with the optical lithography. In summary, the parameters studied during the experimental process were: (a) the type of substrate, (b) the type of sol-gel for the development of the nucleation film, (c) the factor of the aging of sol-gel, (d) the annealing temperature of the seeding layer, (e) the rotational speed (f) the use of HMDS (hexamethyldisilazane) before coating the substrate with sol-gel and (g) the residence time of the samples in the hydrothermal growth solution.

The results of the morphology of CuO nanostructures were evaluated by Optical Uscope and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) as well as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used for the analysis of nucleation films, in order to correlate their properties with the subsequent development of nanostructures.

KEYWORDS: nanostructures, photolithography, hydrothermal growth

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25
1.1 Νανοτεχνολογία	25
1.2 Νανοϋλικά	26
1.2.1 Ταξινόμηση των νανοϋλικών με βάση τις διαστάσεις τους	27
1.2.2 Ταξινόμηση με βάση τον τρόπο παρασκευής του υλικού	28
1.3 Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας	30
1.4 Νανοσωματίδια	31
1.4.1 Φουλερένια.....	32
1.4.2 Νανοσωλήνες άνθρακα	32
1.4.3 Γραφένιο.....	33
1.5 Νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)	34
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ	36
2.1 Οπτική Λιθογραφία	36
2.1.1 Λιθογραφία Θετικού και Αρνητικού Τόνου	37
2.2 Λιθογραφικές Διεργασίες	37
2.2.1 Καθαρισμός του δισκίου	37
2.2.2 Priming	38
2.2.3 Επίστρωση Ακτινοευαίσθητου Πολυμερικού Υλικού.....	38
2.2.4 Θερμικές διεργασίες πριν την έκθεση (soft bake ή post applied bake, PAB).....	39
2.2.5 Εμφάνιση	40
2.2.6 Θερμικές διεργασίες μετά την εμφάνιση (Hard Bake).....	40

2.2.7	Έλεγχος.....	41
2.2.8	Εγχάραξη με πλάσμα ή προσθήκη υλικού	41
2.2.9	Αφαίρεση ρητίνης.....	41
2.2.10	Επιμετάλλωση	42
2.2.11	Τελικός έλεγχος.....	43
2.3	Σύστημα Νεολάκας/ Διαζωναφθοκινόνης/ Μελαμίνης.....	43
2.3.1	Ως συμβατικό υλικό θετικού τόνου	43
2.3.2	Ως υλικό μηχανισμού χημικής ενίσχυσης, αρνητικού τόνου	45
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	46
3.1	Νανοδομές Οξειδίου του Χαλκού.....	46
3.1.1	Το χημικό στοιχείο Χαλκός και η ιστορία του.	46
3.1.2	Οξειδία του Χαλκού	48
3.1.3	Παρασκευές	48
3.1.4	Αντιδράσεις	49
3.1.5	Φυσικές ιδιότητες και Κρυσταλλική Δομή CuO.....	49
3.1.6	Μορφολογία Νανοδομών CuO	52
3.1.7	Εφαρμογές	54
3.2	Εφαρμογές Νανοδομών Οξειδίου του Χαλκού και «Πράσινη Χημεία».....	55
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ	57
4.1	Γενική περιγραφή	57
4.2	Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού	58
4.2.1	Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical Decomposition)	58
4.2.2	Θερμική Οξείδωση (Thermal Oxidation).....	59
4.2.3	Μέθοδοι υγρής χημείας	60

4.3	Μελέτη και χαρακτηρισμός νανοδομών οξειδίου του χαλκού	71
4.3.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM)	71
4.3.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FT-IR).....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ CuO ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ		77
5.1	Γενικά για το κρυσταλλικό Πυρίτιο	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....		82
6.1	Στάδια Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοδομών Οξειδίου του Χαλκού	82
6.2	Στόχος της Εργασίας.....	85
6.4	Πειραματική Διαδικασία	87
6.4.1	Μελέτη καταλληλότητας του στρώματος πυρήνωσης για υποστρώματα Si και SiO ₂ μέσω της μεταβολής του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης	87
6.4.2	Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας HMDS σε υπόστρωμα SiO ₂	95
6.4.3	Μελέτη διαφορετικών πηκτωμάτων γέλης σε δύο υποστρώματα	100
6.4.4	Μελέτη παλαιότητας πηκτωμάτων γέλης – Μελέτη επιστρώσεων με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής	105
6.4.5	Μελέτη της θερμοκρασίας ανόπτησης του στρώματος πυρήνωσης – Μελέτη παλαιότητας πηκτωμάτων γέλης – Μελέτη επίδρασης HMDS	109
6.4.6	Μελέτη επιστρώσεων με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής	116
6.4.7	Μελέτη Συμβατότητας με την Οπτική Λιθογραφία Θετικού και Αρνητικού τόνου σε Υποστρώματα Si/SiO ₂	120

6.4.8	Μελέτη Συμβατότητας με την Οπτική Λιθογραφία Θετικού τόνου σε Υπόστρωμα Si.....	128
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	136
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	140

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάφορα παραδείγματα για την κατανόηση των διαστάσεων της νανοκλίμακας. Ένα νανόμετρο (1nm) ισοδυναμεί με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (1/1.000.000.000m).	25
Εικόνα 2: Νανοϋλικά διαφόρων διαστάσεων.....	27
Εικόνα 3: Top-down και Bottom-up προσέγγιση για την ανάπτυξη νανοδομών.....	30
Εικόνα 4: Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων.	31
Εικόνα 5: Δομή Φουλερενίου (C60).....	32
Εικόνα 6: Δομή Νανοσωλήνων άνθρακα.	33
Εικόνα 7: Δομή Γραφενίου.....	34
Εικόνα 8: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO).	35
Εικόνα 9: Λιθογραφία θετικού και Αρνητικού τόνου.....	36
Εικόνα 10: Αφυδάτωση σε φούρνο με ατμούς HMDS κατά τη διαδικασία του priming.....	38
Εικόνα 11: Επίστρωση δισκίου σε περιστροφικό επιστρωτή.....	39
Εικόνα 12: Hard bake.....	41
Εικόνα 13: Αφαίρεση ρητίνης.	42
Εικόνα 14: Επιμετάλλωση θετικού και αρνητικού τόνου.	42
Εικόνα 15: Ευθυγραμμιστής μασκών (επαφής).	43
Εικόνα 16: Πορεία αλλαγής διαλυτότητας του πολυμερούς νεολάκας με την προσθήκη διαζωναφθοκινόνης (DNQ) και έκθεση.....	44
Εικόνα 17: Υλικά πολυμερούς-PAG-διασταυρωτή.	45
Εικόνα 18: Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Cu).	46

Εικόνα 19: Διάφορα σκεύη μαγειρικής, κατασκευασμένα από χαλκό.	47
Εικόνα 20: Οξειδίο του χαλκού σε σκόνη.	50
Εικόνα 21: Τενορίτης (tenorite).....	50
Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή CuO.	51
Εικόνα 23: Εικόνες SEM νανοδομών οξειδίου του χαλκού παρασκευασμένες με την υδροθερμική μέθοδο, σε μορφή: (a) πεταλούδας (2011, Indian Academy) [43], (b) τροχού (2007, American Association of Nanoscience and Technology) [44], (c) λουλουδιού (2007, American Chemical Society) [45], (d) δενδρίτη (2007, Elsevier) [46], (e) ροπάλου (2009, Elsevier) [47], (f) εξαγωνικών δίσκων (2011, Institute of Physics) [48], (g) κερήθρας (2007, American Chemical Society) [49], (h) αυτοδιατεταγμένων φύλλων (2010, Springer) [50] και (i) σφαίρας αχινού (2009, Elsevier) [51].	53
Εικόνα 24: Σχηματική παράσταση μιας τυπικής διάταξης ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για σύνθεση νανοδομών CuO.....	58
Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση θερμικής οξείδωσης αφρού από χαλκό και σχηματισμός νανοσυρμάτων του οξειδίου του χαλκού (CuO).	59
Εικόνα 26: Εφαρμογές της μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel).	60
Εικόνα 27: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση.	61
Εικόνα 28: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτωμένη από γωνία.	62
Εικόνα 29: Τεχνική επικάλυψης με περιστροφή.....	63
Εικόνα 30: Τεχνικές sol-gel και τα προϊόντα τους.	64
Εικόνα 31: Σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής σύνθεσης νανοδομών οξειδίου του χαλκού με την υδροθερμική μέθοδο.....	65
Εικόνα 32: Εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA).....	66
Εικόνα 33: Νανοκύλινδροι CuO παρασκευασμένοι με την υδροθερμική μέθοδο (Elsevier, 2014) [82].	67

Εικόνα 34: Σύνθεση νανοδομών με την μέθοδο της θερμικής διάσπαση.	69
Εικόνα 35: Μηχανισμός σχηματισμού νανοδομών με την μέθοδο των μικρογαλακτωμάτων.	70
Εικόνα 36: Αρχή λειτουργίας FE-SEM.....	72
Εικόνα 37: Σχηματική παράσταση λειτουργίας SEM.....	72
Εικόνα 38: Μοντέλο JSM-7401f της εταιρείας JEOL που χρησιμοποιεί το τμήμα μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.....	73
Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson.....	74
Εικόνα 40: Διαδικασία λειτουργίας του FT-IR.	75
Εικόνα 41: Το κρυσταλλικό Πυρίτιο (Si).....	77
Εικόνα 42: Δισκία πυριτίου πριν (a) και μετά (b) τον τεμαχισμό τους. ...	80
Εικόνα 43: Δισκία πυριτίου σε διαφορετικά μεγέθη	80
Εικόνα 44: Δισκία θερμικού οξειδίου του πυριτίου.....	81
Εικόνα 45: Διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO.	83
Εικόνα 46: Σκόρες υδροξειδίου του χαλκού (a) και οξειδίου του χαλκού (b).	84
Εικόνα 47: Επαρκής εκρόφηση του νερού μπορεί συνήθως να επιτευχθεί με τη θέρμανση του υποστρώματος στους 140-160°C. Στην επιφάνεια εξακολουθούν να υπάρχουν ομάδες OH, επομένως η επιφάνεια είναι ακόμη υδρόφιλη.....	85
Εικόνα 48: Η επιφάνεια εκτίθεται σε ατμούς HMDS.....	86
Εικόνα 49: Πήκτωμα γέλης C1*.....	87
Εικόνα 50: Χαρακτηρισμός του δείγματος C10-D στο οπτικό μικροσκόπιο.	98
Εικόνα 51: Πηκτώματα γέλης με διαφορετικό pH (αριστερά: CB1*-gel, δεξιά: CB2*-gel).....	100

Εικόνα 52: Πήκτωμα γέλης CEG1* παρουσία αιθυλενογλυκόλης.	101
Εικόνα 53: Πήκτωμα γέλης CEG2* παρουσία αιθυλενογλυκόλης.	109
Εικόνα 54: Πήκτωμα γέλης CEA παρουσία αιθανολαμίνης	116
Εικόνα 55: Πήκτωμα γέλης C2*	121

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Βασικές φυσικές ιδιότητες CuO.....	52
Πίνακας 2: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C8-A,B,C,D.	88
Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C9-A,B,C,D.	88
Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C8-A,B,C και C9-A,B,C στο SEM.	89
Πίνακας 5: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C10-A,B,C,D.	95
Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C10-A,B,C,D στο SEM.	96
Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C11-A,B,C.	102
Πίνακας 8: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C12-A,B,C.	102
Πίνακας 9: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C11-A,B και C12-A,B στο SEM.	103
Πίνακας 10: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C11-C και C12-C στο SEM.	103
Πίνακας 11: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C13-B,C,D.	106
Πίνακας 12: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C14-B,C,D.	106
Πίνακας 13: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C13-B,D και C14-D στο SEM.	106
Πίνακας 14: Εικόνες SEM των δειγμάτων C13-B και C12-C , με ίδιες πειραματικές συνθήκες με διαφορά στην παλαιότητα του sol-gel στο δείγμα C13-B.	107
Πίνακας 15: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C15-A,B,C,D.	111
Πίνακας 16: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C16-A,B,C,D.	111
Πίνακας 17: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C15-A,B,C,D.	112
Πίνακας 18: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C16-A,B,C,D στο SEM.	113
Πίνακας 19: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C17-A,B.	117

Πίνακας 20: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C18-A,B.	117
Πίνακας 21: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C17-A,B και C18-A,B στο SEM.	117
Πίνακας 22: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C13-A1,A2 και C14-A1,A2.	123
Πίνακας 23: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C13-A1 και C13-A2 (υπόστρωμα SiO₂).	123
Πίνακας 24: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C14-A1 και C14-A2 (υπόστρωμα Si).	126
Πίνακας 25: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C22-A,B, C23-A,B και C24-A,B.	130
Πίνακας 26: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C22-A και C22-B.	131
Πίνακας 27: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C23-A και C23-B.	132
Πίνακας 28: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C24-A και C24-B.	134

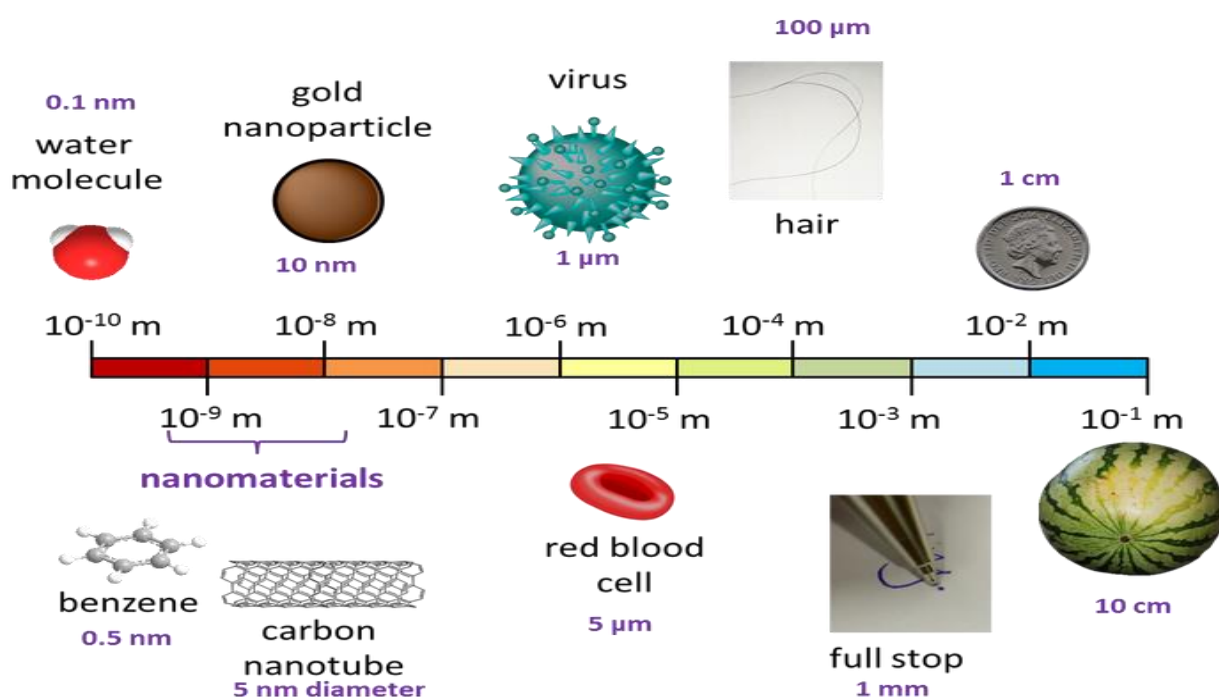
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1: Μήκος των νανοδομών CuO υποστρώματος Si (μπλε χρώμα) και SiO ₂ (κόκκινο χρώμα) σε διαφορετικούς χρόνους υδροθερμικής ανάπτυξης.	91
Γράφημα 2: Φάσμα FT-IR CuO από τράπεζα δεδομένων («webbooks.nist»). [99]	93
Γράφημα 3: Φάσμα FT-IR δείγματος νανοδομών CuO (2013, Materials Research Bulletin). [100]	93
Γράφημα 4: Χαρακτηριστικό φάσμα FT-IR οξειδίου του χαλκού.....	94
Γράφημα 5: Μήκος των νανοδομών CuO υποστρώματος SiO ₂ σε διαφορετικούς χρόνους υδροθερμικής ανάπτυξης παρουσία (δείγματα C10) και απουσία (δείγματα C9) HMDS.....	98
Γράφημα 6: Φάσματα FT-IR των δειγμάτων C10-A,B,C,D όπου εντοπίζεται η χαρακτηριστική δόνηση τάσης δεσμού Cu-O ~500 cm ⁻¹	99
Γράφημα 7: Μήκος νανοδομών των δειγμάτων C12-C (CEG1*-gel, 3000rpm), C13-B (CEG1Aged*-gel, 3000rpm), C13-D(CEG1Aged*-gel, 6000rpm) και C14-D (CEG1Aged*-gel, 6000rpm)	108
Γράφημα 8: Μήκος νανοδομών των δειγμάτων C15-B,C,D και C16-B,C,D διαφορετικών sol-gels, παρουσία και απουσία HMDS (μπλε χρώμα: υπόστρωμα Si, κόκκινο χρώμα: υπόστρωμα SiO ₂).....	115
Γράφημα 9: Μήκος των νανοδομών των δειγμάτων C17-A,B και C18-A,B με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής (μπλε χρώμα: υπόστρωμα Si, κόκκινο χρώμα: υπόστρωμα SiO ₂).....	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Νανοτεχνολογία

Ο όρος «νανοτεχνολογία» περιγράφει μια νέα επιστήμη η οποία καθιερώθηκε τα τελευταία χρόνια και αναφέρεται στη δημιουργία και τη χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους νανοκλίμακας, μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή των 10^{-9} μέτρων. Η επιστήμη αυτή περιγράφει τη διαχείριση της ύλης σε ατομικό, μοριακό και μακρομοριακό επίπεδο, ώστε να επιτευχθεί η κατασκευή νέων υλικών με διαφορετικές ιδιότητες από ότι οι συμβατικές τρισδιάστατες δομές. [1]



Εικόνα 1: Διάφορα παραδείγματα για την κατανόηση των διαστάσεων της νανοκλίμακας. Ένα νανόμετρο (1nm) ισοδυναμεί με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (1/1.000.000.000m).

Η ιδιαιτερότητα της επιστήμης της νανοτεχνολογίας βασίζεται στο γεγονός ότι καθώς οι διαστάσεις των διαφόρων υλικών πλησιάζουν προς τη νανοκλίμακα, οι ιδιότητές τους μπορεί να γίνονται μοναδικές και δραματικά διαφορετικές από εκείνες της ίδιας ουσίας όταν αυτή βρίσκεται σε μεγαλύτερο όγκο [2]. Βασική αιτία του γεγονότος αυτού είναι πως τα μικρά σωματίδια διαθέτουν μεγαλύτερο

ποσοστό ατόμων στην επιφάνειά τους, λόγω της μεγαλύτερης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο. Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη σχέση μεταξύ της επιφάνειας και του μεγέθους, τα οποία μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα. Καθώς αυξάνει ο λόγος της επιφάνειας ενός υλικού ως προς τη μάζα, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό που έρχεται σε επαφή με τα περιβάλλοντα υλικά, γεγονός που επηρεάζει τη δραστηριότητά τους. Το μέγεθος μπορεί να επηρεάζει τις ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, η επιφάνεια δε επηρεάζει με τη σειρά της το χρόνο αντίδρασης μίας ουσίας, το σημείο τήξης, την προσκόλληση και τη δράση των τριχοειδών. [3]

Πρόκειται για την κλίμακα μεγέθους όπου η συμπεριφορά και οι ιδιότητες των σωματιδίων καθορίζονται από τα λεγόμενα «κβαντικά φαινόμενα» (καθώς κυριαρχούν άλλες δυνάμεις από αυτές του μακρόκοσμου) και οι ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από το μέγεθος. Έτσι, στη νανοκλίμακα, ιδιότητες όπως το σημείο τήξης, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι μαγνητικές ιδιότητες και η χημική αντιδραστικότητα μεταβάλλονται συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, αλλά και της μορφολογίας τους. [4]

Ένα επιπλέον αξιοπρόσεκτο αποτέλεσμα των κβαντικών φαινομένων στην νανοκλίμακα είναι η δυνατότητα να μεταβάλλονται οι ιδιότητες και η λειτουργικότητα των νανοδομών, μεταβάλλοντας τα γεωμετρικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Δηλαδή, η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων στη νανοκλίμακα μπορεί κυριολεκτικά να ρυθμίσει και να συντονίσει τις ιδιότητες του υλικού με τον επιθυμητό τρόπο. [5]

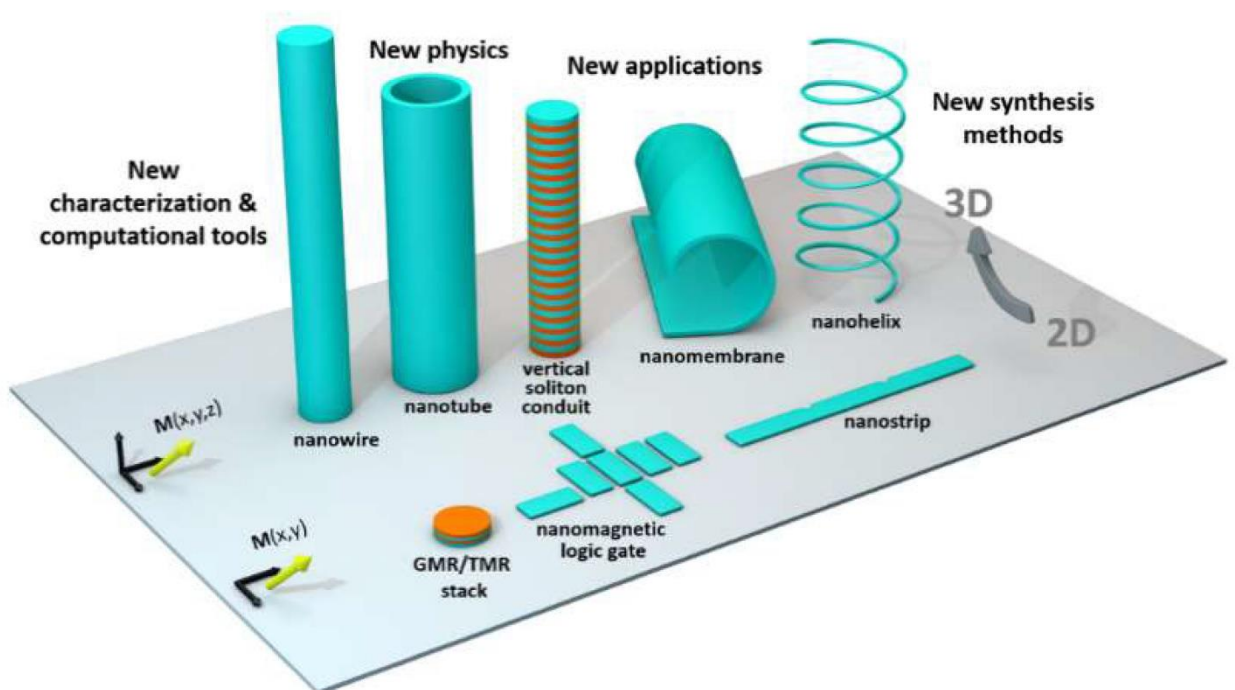
1.2 Νανοϋλικά

Όπως είναι γνωστό, η έρευνα που διεξάγεται γύρω από τα νανοϋλικά βασίζεται στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας. Τα νανοϋλικά είναι χημικές ουσίες ή υλικά σε μέγεθος σωματιδίων που κυμαίνονται μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων (100 nm) κατά τη μία τουλάχιστον διάσταση. Λόγω του αυξημένου ειδικού εμβαδού κατ' όγκο, τα χαρακτηριστικά στοιχεία των νανοϋλικών ενδέχεται να είναι διαφορετικά από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του υλικού από το οποίο έχουν προέλθει. [6]

1.2.1 Ταξινόμηση των νανοϋλικών με βάση τις διαστάσεις τους

Η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορές οδήγησε στη δημιουργία νανοϋλικών διαφορετικών διαστάσεων.

Πιο αναλυτικά, τα νανοϋλικά μπορεί να ταξινομηθούν ως εξής: (α) σε μηδενικής διάστασης ($0D < 100$ nm) όπως τα νανοσωματίδια και οι ημιαγωγιμες κβαντικές τελείες στις οποίες εμφανίζονται φαινόμενα κβαντικού περιορισμού όταν η ακτίνα τους είναι μικρότερη από την απόσταση μεταξύ του διεγερμένου ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας και της οπής που δημιουργεί στη ζώνη σθένους, (β) σε μονοδιάστατα ($1D < 100$ nm) όπως οι νανοσωλήνες, οι νανοράβδοι και τα νανοκαλώδια, (γ) σε δισδιάστατα ($2D < 100$ nm) όπως είναι το γραφένιο και (δ) σε τρισδιάστατα ($3D < 100$ nm) όπως είναι τα νανοπορώδη υλικά τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν ως συμπαγή υλικά ή μεμβράνες (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Νανοϋλικά διαφόρων διαστάσεων.

Πιο συγκεκριμένα, τα νανοϋλικά μηδενικής διάστασης (0D), δηλαδή τα υλικά με όλες τις διαστάσεις στη νανοκλίμακα (νανοσωματίδια) μπορεί να είναι: (α) άμορφα ή κρυσταλλικά, (β) μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά, (γ) με

διάφορα σχήματα ή μορφές, (δ) μονο-στοιχειακά ή πολυ-στοιχειακά, (ε) να υπάρχουν μόνα τους ή ενσωματωμένα σε μήτρες και (στ) να είναι μεταλλικά, κεραμικά ή πολυμερικά.

Τα νανοϋλικά μίας διάστασης (1D), δηλαδή βελονοειδή υλικά (νανοσωλήνες, νανοράβδοι και νανοκαλώδια) μπορεί να είναι: (α) άμορφα ή κρυσταλλικά, (β) μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά, (γ) χημικά καθαρά ή με προσμίξεις, (δ) μόνα τους ή ενσωματωμένα σε κάποιο άλλο υλικό και (ε) μεταλλικά, κεραμικά ή πολυμερικά.

Τα νανοϋλικά δύο διαστάσεων (2D), τα οποία έχουν το σχήμα της πλάκας (νανοφιλμς, νανοστρώματα και νανοεπιστρώσεις), μπορεί να είναι: (α) άμορφα ή κρυσταλλικά, (β) με πολλές και διαφορετικές χημικές συστάσεις, (γ) να αποτίθενται σε υποστρώματα, (δ) να είναι ενσωματωμένα σε μήτρες και (δ) να είναι μεταλλικά, κεραμικά ή πολυμερικά.

Τέλος, τα νανοϋλικά τριών διαστάσεων (3D), δηλαδή νανοπορώδη υλικά μπορεί να είναι: (α) τρισδιάστατα υλικά με καμία διάσταση στη νανοκλίμακα, (β) και οι 3 διαστάσεις τους πάνω από 100nm, (γ) να έχουν μια νανοκρυσταλλική δομή ή να περιέχουν χαρακτηριστικά στην νανοκλίμακα, (δ) να αποτελούνται από νανοκρυσταλλίτες με διαφορετικό προσανατολισμό και (ε) να περιέχουν διασπορά νανοσωματιδίων, συρμάτων, νανοσωλήνων και στρωμάτων. [7]

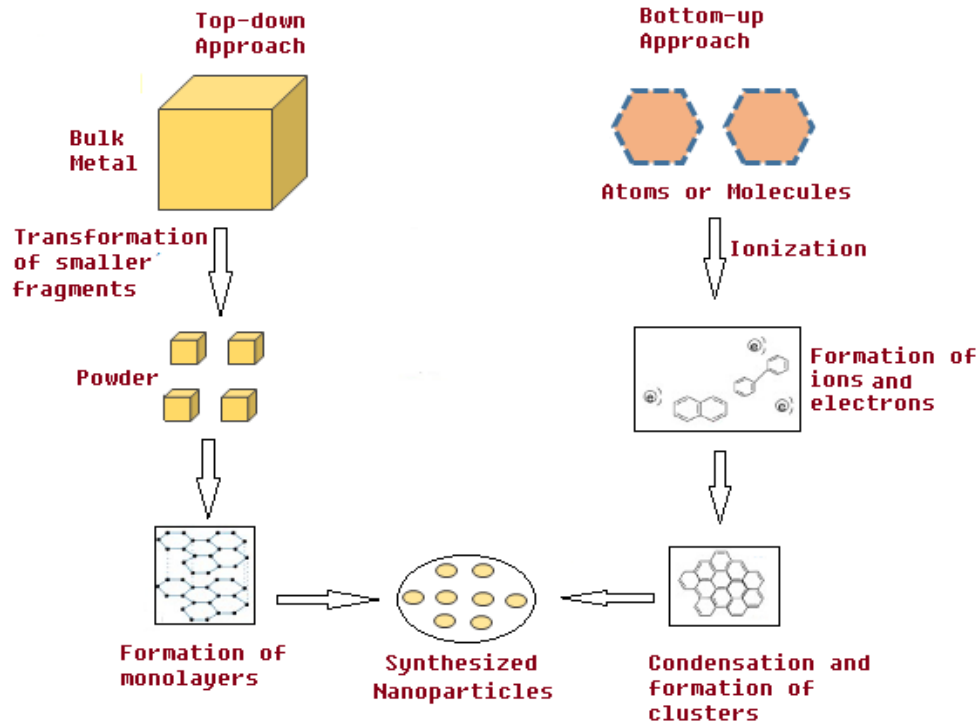
1.2.2 Ταξινόμηση με βάση τον τρόπο παρασκευής του υλικού

Ως βάση για την ανάπτυξη των νανοϋλικών θεωρείται είτε η διαδικασία και οι μηχανισμοί της εναπόθεσης των ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού (bottom-up προσέγγιση), είτε η δημιουργία συγκεκριμένης δομής π.χ. μέσω «βομβαρδισμού» ιόντων, λιθογραφίας (top-down προσέγγιση) (εικόνα 3). [8]

Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η «bottom-up» προσέγγιση, η οποία στηρίζεται κυρίως σε φυσικοχημικά φαινόμενα οργάνωσης των δομικών μονάδων (άτομα, μόρια) σε νανοσωματίδια, όπου και οι τρεις διαστάσεις τους βρίσκονται στη νανοκλίμακα. Για την εφαρμογή μιας bottom-up στρατηγικής απαιτείται καλή κατανόηση των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των δομικών μονάδων,

όπως οι δυνάμεις Van der Waals, οι ηλεκτροστατικές, οι ενδομοριακές και οι διαμοριακές. Πάνω σε αυτές τις δυνάμεις στηρίζεται η τελική οργάνωση των ατόμων/μορίων σε νανοσωματίδια. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει αυτή η προσέγγιση είναι ο έλεγχος των διαστάσεων του προϊόντος μέσα από κατάλληλη τροποποίηση των πειραματικών συνθηκών, η παρασκευή διαφόρων ιδιαίτερων νανοδομών που δεν μπορούν να επιτευχθούν μέσα από top-down προσεγγίσεις, η υψηλή ομοιογένεια και η καλή κρυσταλλικότητα των προϊόντων, καθώς και το γεγονός ότι οι περισσότερες μέθοδοι αυτής της προσέγγισης είναι φθηνές, απλές και φιλικές προς το περιβάλλον. Μειονέκτημα αποτελεί η μικρή απόδοση, που αποτρέπει την χρήση των bottom-up τεχνικών στην βιομηχανία. Πολλές χημικές συνθετικές μέθοδοι που ανήκουν στην «υγρή χημεία» χρησιμοποιούνται ως bottom-up προσεγγίσεις για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Μερικές από τις πιο διαδεδομένες είναι η συγκαταβύθιση, η θερμική διάσπαση, τα μικρογαλακτώματα, η sol-gel και η υδροθερμική-σολβοθερμική.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει η «top-down» προσέγγιση, η οποία βασίζεται σε φυσικές διαδικασίες κατασκευής μικροδομών, όπως κόψιμο, σπάσιμο, κραματοποίηση-κονιορτοποίηση και τελικώς σμίλευμα του υλικού στην νανοδιάσταση. Οι top-down τεχνικές είναι εξαιρετικής ακρίβειας και μπορούν να προσφέρουν πολύ καλύτερο έλεγχο στη διαμόρφωση των μορφολογικών και γεωμετρικών χαρακτηριστικών των νανοδομών, γεγονός που δεν ισχύει πάντοτε όταν εφαρμόζονται σε μεγάλη κλίμακα. Η απαίτηση ακριβών συσκευών υψηλής τεχνολογίας σε κάποιες μεθόδους αποτελούν τα μειονεκτήματα της top down στρατηγικής. Σε αυτή την κατηγορία, ανήκουν η φωτολιθογραφία, η λιθογραφία δέσμης σωματιδίων, η μοριακή επιταξία δέσμης κ.ά. [9]



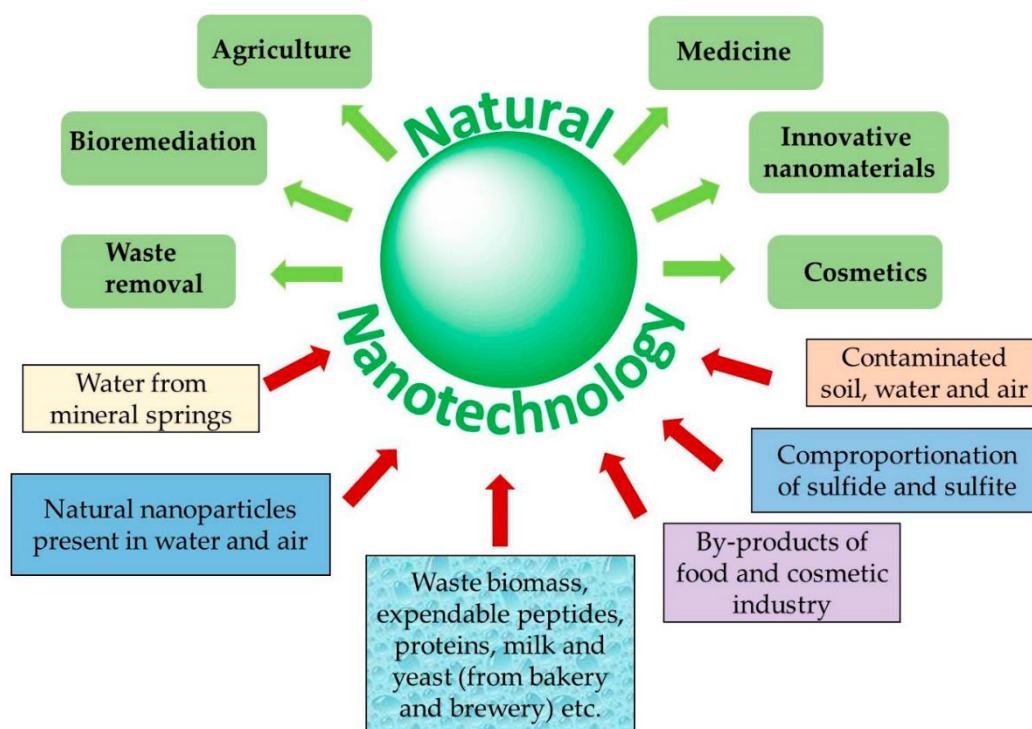
Εικόνα 3: Top-down και Bottom-up προσέγγιση για την ανάπτυξη νανοδομών.

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε και με τις δύο αυτές τεχνικές και πιο συγκεκριμένα, με την υδροθερμική μέθοδο ανάπτυξης νανοδομών μέσω παρασκευής sol-gel (bottom-up) αλλά και με τη φωτολιθογραφία (top-down), τις οποίες θα αναλύσουμε στα επόμενα κεφάλαια.

1.3 Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας

Όλες οι εξελίξεις που αναφέρθηκαν στα παραπάνω υποκεφάλαια οδήγησαν στην αλματώδη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, που πραγματοποιήθηκε σε πανεπιστήμια και ερευνητικά ινστιτούτα σε ολόκληρο τον κόσμο, με κύρια κέντρα την Αμερική και την Ευρώπη. Ένας από τους σημαντικότερους τομείς εφαρμογής της νανοτεχνολογίας είναι ο τομέας της νανοηλεκτρονικής, όπου αναπτύσσονται γρηγορότερες επικοινωνίες, νέα, πολύ ισχυρά συστήματα αποθήκευσης πληροφορίας, μικρότερα μεγέθη υπολογιστικών συστημάτων, συστήματα έξυπνων αισθητήρων, κλπ. Την πρόοδο στον τομέα της νανοηλεκτρονικής ακολούθησαν οι εξελίξεις και στον τομέα της νανοϊατρικής,

με διαγνωστικές και θεραπευτικές εφαρμογές, καθώς και εφαρμογές αποκατάστασης ιστών. Τέλος, όσον αφορά ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, παρουσιάζονται οι τομείς παραγωγής, αποθήκευσης και εξοικονόμησης ενέργειας, με εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων, στα θερμοηλεκτρικά συστήματα, στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου, στους υπερπυκνωτές και σε αποδοτικότερη μόνωση κατοικιών (εικόνα 4). [10] [11] [12]



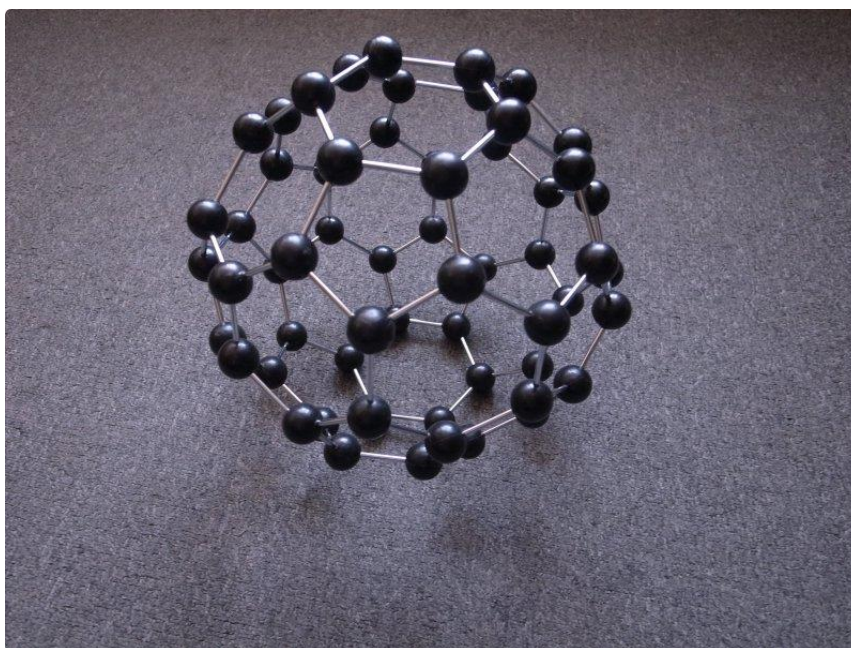
Εικόνα 4: Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων.

1.4 Νανοσωματίδια

Το 1985, ανακαλύφθηκαν τα φουλερένια (C_{60}) από τους Harry Kroto, Richard Smalley και Robert Curl και η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1995 [13] [14]. Η εκτεταμένη μελέτη των ιδιοτήτων των φουλερενίων και των παραγώγων τους οδήγησε, μεταξύ άλλων, στην άνθηση της έρευνας που σχετίζεται με τους νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο.

1.4.1 Φουλερένια

Τα φουλερένια αποτελούν μία από τις πολλές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και το σχήμα τους μπορεί να είναι κυκλικό, ελλειψοειδές ή σωληνοειδές. Είναι διαλυτά σε διάφορους κοινούς οργανικούς διαλύτες, γεγονός που καθιστά εφικτή τη μελέτη της χημικής τους δραστηριότητας. Η επιφάνειά τους αποτελείται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. Οι πρώτοι δίνουν την απαραίτητη θετική καμπυλότητα προκειμένου να πάρει σφαιρική μορφή το μόριο, ενώ αρκούν το πολύ 12 πενταμελείς δακτύλιοι για αυτό το σκοπό. Η ανακάλυψη των φουλερενίων προσέφερε τη δυνατότητα επέκτασης της «χημικής αρχιτεκτονικής» από τη δισδιάστατη χημεία του βενζολίου, στον σχεδόν χωρίς περιορισμούς τρισδιάστατο χώρο (εικόνα 5). [15]

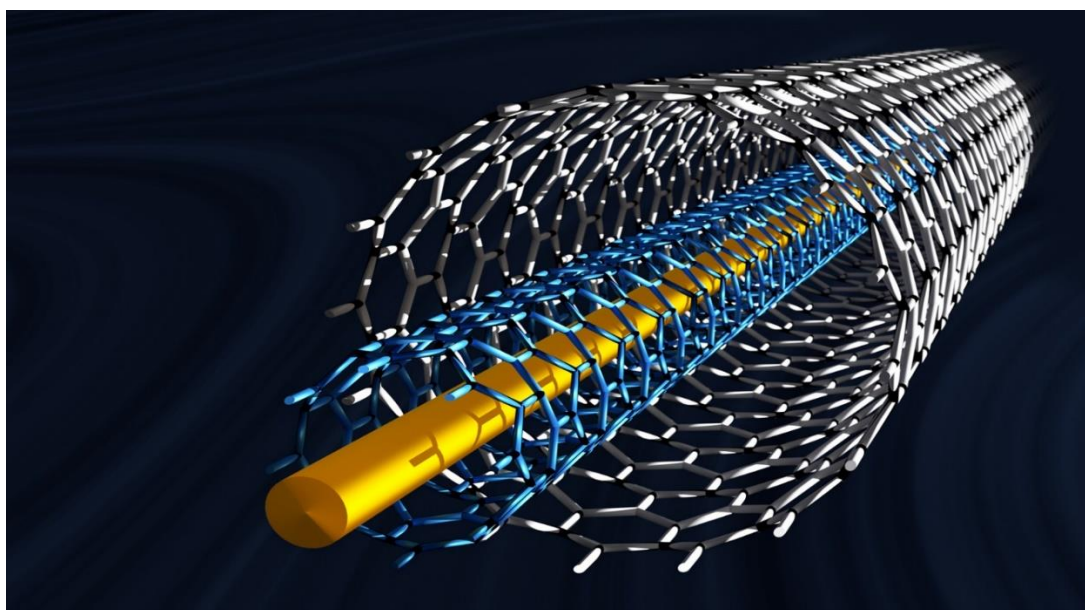


Εικόνα 5: Δομή Φουλερενίου (C60).

1.4.2 Νανოსωλήνες άνθρακα

Το 1952, ανακαλύφθηκαν οι νανοςωλήνες άνθρακα από τους L.V. Radushkevich και V.M. Lukyanovich. Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια άνθρακα τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί θερμοαγωγοί. Η διάμετρος ενός νανοςωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά νανόμετρα (nm), ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα

μερικά εκατοστά (cm). Τα άκρα του νανοσωλήνα μπορεί να είναι και τα δύο ανοιχτά, ή το ένα ανοιχτό και το άλλο κλειστό, ή και τα δύο κλειστά. Οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται τόσο από πενταμελείς όσο και εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα. Σωστός συνδυασμός πενταμελών και επταμελών δακτυλίων μπορούν να κάνουν εφικτή την ένωση ενός νανοσωλήνα με κάποιον άλλον, διαφορετικής δομής. Κατά αυτό τον τρόπο μπορούν να δημιουργηθούν ετεροεπαφές όπως μετάλλου - ημιαγωγού ή p – n εξ' ολοκλήρου από νανοσωλήνες. Εκτός από τους οργανικούς νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νανοσωλήνες. Οι νανοσωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: (α) στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single-Walled Nanotubes: SWNT) και (β) στους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi-Walled Nanotubes: MWNT), οι οποίοι αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους (εικόνα 6). [16] [17]



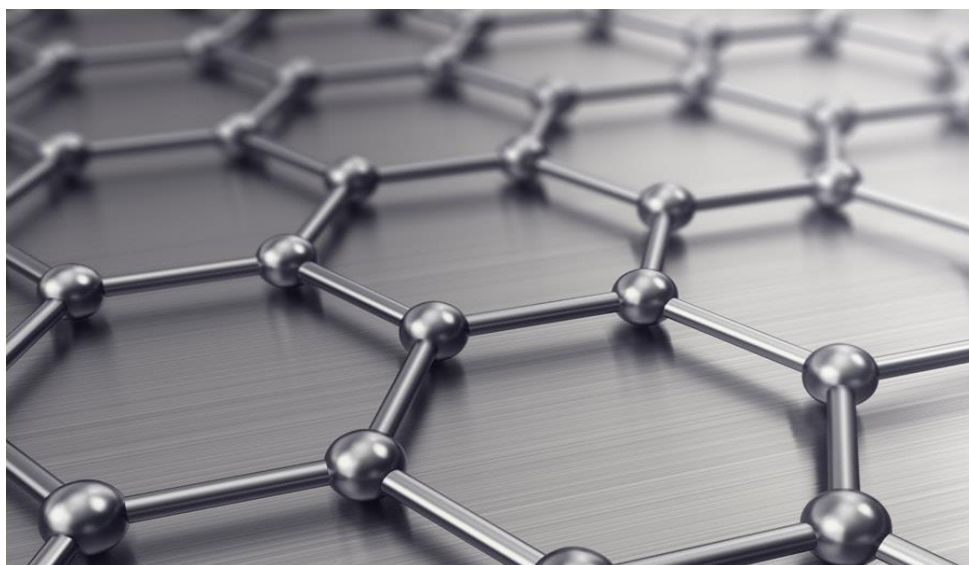
Εικόνα 6: Δομή Νανοσωλήνων άνθρακα.

1.4.3 Γραφένιο

Το γραφένιο το οποίο αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος αποτελούμενος αποκλειστικά από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους. Η δομή του γραφενίου διακρίνεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ηλεκτρονικού φάσματος που εμφανίζει: στο μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου άνθρακα, στο

διστρωματικό γραφένιο πάχους δύο ατόμων άνθρακα και στο πολυστρωματικό γραφένιο πάχους από τρία έως δέκα άτομα άνθρακα. Μέχρι το 2004, θεωρείτο ότι οι αυστηρώς δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι στη φύση επειδή είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Αυτό υποστηρίχθηκε από το γεγονός ότι σε μικρών διαστάσεων κρυσταλλικό πλέγμα, οι θερμικές διακυμάνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοιες μετατοπίσεις των ατόμων του πλέγματος, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με τις ενδοατομικές αποστάσεις.

Το γραφένιο αποτελείται από μονοστρωματικά άτομα άνθρακα, αναδιπλωμένα επαρκώς σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών, αποτελώντας βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών, όλων των διαστάσεων. Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου πραγματοποιήθηκε όταν ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη, το 2004 (εικόνα 7). [18]



Εικόνα 7: Δομή Γραφενίου.

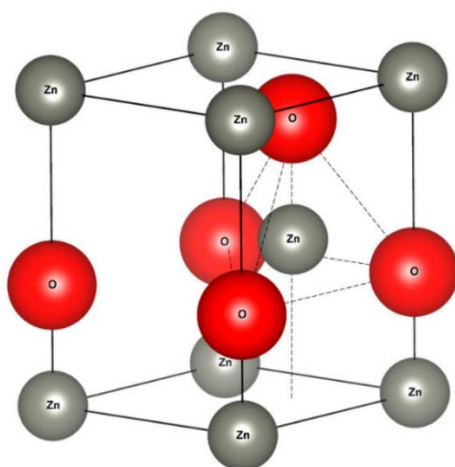
1.5 Νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η έρευνα για τις νανοδομές ZnO ήταν επιτυχής, λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Οι νανοδομές ZnO γίνονται όλο

και πιο δημοφιλείς, λόγω των διαφορετικών μορφολογιών που αναπτύσσονται με διάφορες μεθόδους ανάπτυξης, συμπεριλαμβανομένης της τεχνικής ατμού-υγρού-στερεού (VLS) [19], της εναπόθεσης χημικών ατμών (CVD) [20], της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης (ED) [21] και της υδροθερμικής μεθόδου [22]. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η υδροθερμική μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι οι νανοδομές επεξεργάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C), τα πρώτα υλικά είναι φθηνά, φιλικά προς το περιβάλλον και δίνουν υψηλή απόδοση νανοδομών ZnO σε υποστρώματα.

Οι μονοδιάστατες νανοδομές ZnO είναι εξαιρετικά σημαντικές σε σύγκριση με άλλες νανοδομές ZnO, λόγω της απλής σύνθεσης και της υψηλότερης επιφάνειας σε σχέση όγκου που ενισχύουν την κατασκευή ηλεκτρονικών, οπτοηλεκτρονικών και βιοϊατρικών συσκευών. [23] [24]

Χρησιμοποιώντας τις υδροθερμικές μεθόδους, οι νανοδομές ZnO μπορούν εύκολα να αναπτυχθούν σε ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων που περιλαμβάνουν χαρτί, γυαλί, μέταλλο και άλλους ημιαγωγούς. [25] [26] Το ZnO έχει ένα ευρύ κενό χάσμα ενεργειακής ζώνης 3.37 eV, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C), πολύ βαθύ κενό ακτινοβολίας και σχετικά μεγάλη ενέργεια δέσμησης 60 meV, γεγονός που καθιστά το ZnO χρήσιμο για εφαρμογές ανίχνευσης και οπτικοηλεκτρονικών συσκευών (εικόνα 8). [27] [28]



Εικόνα 8: Κρυσταλλική δομή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO).

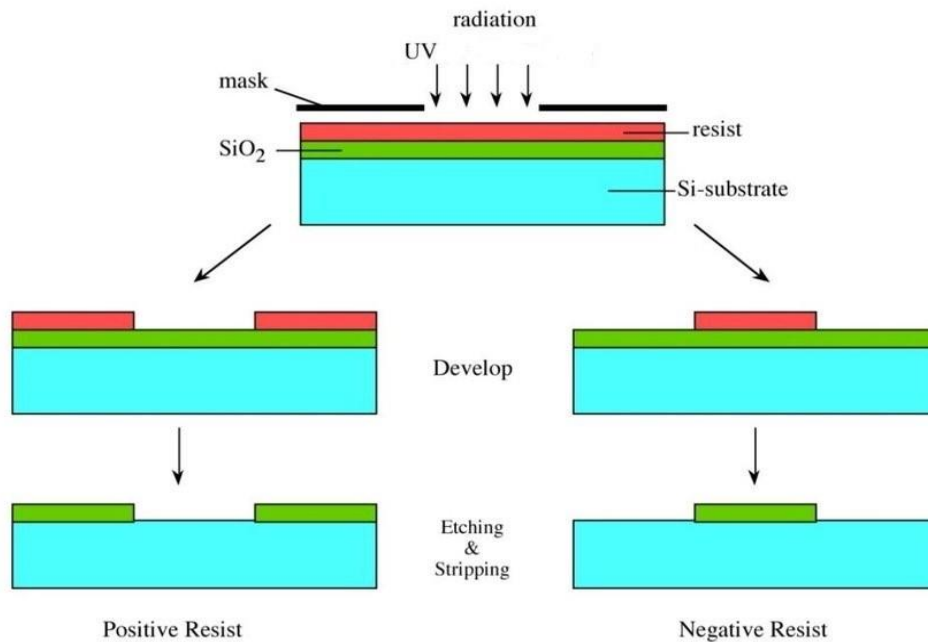
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

2.1 Οπτική Λιθογραφία

Οπτική λιθογραφία ή φωτολιθογραφία ονομάζεται η τεχνική σύμφωνα με την οποία αποτυπώνεται ένα σχέδιο από μία μάσκα σε μία επιφάνεια καλυμμένη με φωτοευαίσθητο υλικό με τη χρήση του φωτός (υπεριώδης ακτινοβολία).

Η βιομηχανία των ημιαγωγών απαιτεί την ανάπτυξη ολοένα και μικρότερων δομών ώστε να γίνουν οι ηλεκτρονικές συσκευές πιο γρήγορες, αποδοτικότερες και μικρότερων διαστάσεων. Για να επιτευχθεί αυτό υπάρχει μία συνεχής αναζήτηση νέων υλικών με αυξημένη ευαισθησία για δημιουργία όλο και μικρότερων δομών, καθώς και ανάπτυξη νέων τεχνικών λιθογραφίας ώστε να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις.

Τα φωτοευαίσθητα πολυμερικά υμένα είναι πολυμερικά υλικά στα οποία η επίδραση του φωτός έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Η συνήθης ιδιότητα που διαφοροποιείται είναι η διαλυτότητα του υμενίου της οποίας η επίδραση εξαρτάται από τον τύπο της λιθογραφίας που χρησιμοποιούμε. Οι τύποι λιθογραφίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τη θετικού και την αρνητικού τόνου (εικόνα 9). [29-35]



Εικόνα 9: Λιθογραφία θετικού και Αρνητικού τόνου.

2.1.1 Λιθογραφία Θετικού και Αρνητικού Τόνου

Στα υλικά θετικού τόνου η διαλυτότητα του υμενίου αυξάνεται σε συγκεκριμένο διαλύτη (εμφανιστή), οπότε μετά την εμφάνιση οι εκτεθειμένες περιοχές του υμενίου (φωτοπολυμερές) γίνονται διαλυτές και επομένως απομακρύνονται.

Στα υλικά αρνητικού τόνου μετά την εμφάνιση παραμένουν οι εκτεθειμένες περιοχές του υμενίου και απομακρύνονται οι ανέκθετες. Οι εκτεθειμένες περιοχές δικτυώνονται και γίνονται αδιάλυτες στον εμφανιστή.

Για τη λιθογραφία τα βήματα που ακολουθούμε είναι τα παρακάτω:

- Επίστρωση φωτοπολυμερικού υλικού.
- Θερμικές διεργασίες πριν την έκθεση (soft bake ή post applied bake-PAB) προς απομάκρυνση του διαλύτη. Στην αρνητικού τόνου λιθογραφία οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται στην θετικού τόνου λιθογραφία.
- Έκθεση (EXP) σε μήκος κύματος 365nm για αλλαγή της διαλυτότητας του υμενίου στις εκτεθειμένες περιοχές. Στην αρνητικού τόνου λιθογραφία η έκθεση γίνεται για συντομότερο χρονικό διάστημα από ότι στη θετικού τόνου λιθογραφία προς δημιουργία οξέος (μικρό ποσοστό οξέος, έχουμε καταλυτική αντίδραση). [30]
- Εμφάνιση (development-DEV), με εμβάπτιση του δείγματος σε κατάλληλο διάλυμα εμφανιστή. Στο στάδιο αυτό μεταφέρεται η δομή της μάσκας στο υμένιο.
- Θερμικές διεργασίες μετά την εμφάνιση (hard bake) προς δημιουργία σταυροδεσμών.

2.2 Λιθογραφικές Διεργασίες

2.2.1 Καθαρισμός του δισκίου

Σκοπός της λιθογραφίας είναι η αποτύπωση πολύ μικρών διαστάσεων. Ένα σωματίδιο μεγέθους 1/5 της μικρότερης δομής ενός στοιχείου κυκλώματος

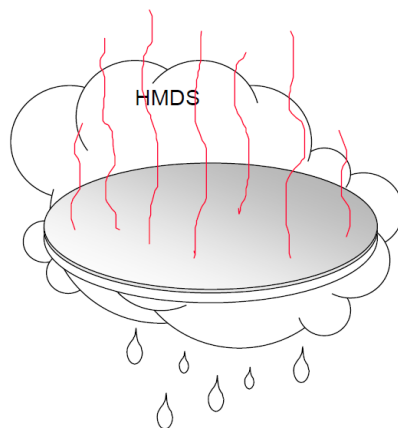
μπορεί να έχει καταστροφικά αποτελέσματα στη λειτουργία του κυκλώματος, επομένως η καθαρότητα του δισκίου είναι υψίστης σημασίας.

Η αφαίρεση του φυσικού οξειδίου πραγματοποιείται με HF ενώ ο καθαρισμός με διαλύτες: α) ακετόνη/ισοπροπανόλη και θέρμανση, β) piranha (εξώθερμη αντίδραση)

2.2.2 Priming

Στο δισκίο πυριτίου δημιουργείται ένα επιφανειακό οξείδιο όταν αυτό παραμένει στην ατμόσφαιρα για μερικά λεπτά. Αυτό το επιφανειακό οξείδιο δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με τους υδατμούς του αέρα, με συνέπεια η ρητίνη να προσκολλάται στους υδατμούς αντί της επιφάνειας. Το αποτέλεσμα είναι η αμελητέα πρόσφυση της ρητίνης στο δισκίο.

Θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε και τον όρο «ασταροποίηση» του δισκιδίου ώστε να περιγράψουμε καλύτερα την επίτευξη καλύτερης πρόσφυσης κατά την επίστρωση με αφυδάτωση της επιφάνειας σε φούρνο με ατμούς HMDS (hexamethyldisilazane). (Εικόνα 10)



Εικόνα 10: Αφυδάτωση σε φούρνο με ατμούς HMDS κατά τη διαδικασία του priming.

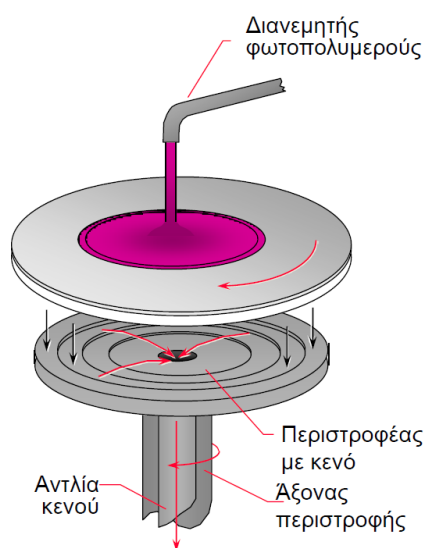
2.2.3 Επίστρωση Ακτινοευαίσθητου Πολυμερικού Υλικού

Το ακτινοευαίσθητο πολυμερικό υλικό πρέπει να επιστρώνεται ομοιόμορφα επάνω στο υπόστρωμα. Σημαντική είναι επίσης η ποσότητα του διαλύματος του φωτοπολυμερούς που προστίθεται στο δισκίο κατά την επίστρωση. Η

προσθήκη μεγάλης ποσότητας έχει ως αποτέλεσμα το υμένιο να είναι παχύτερο στις άκρες και να έχει αυλακώσεις, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τα ελαττώματα στην τελική δομή. Αντιθέτως, η προσθήκη μικρότερης ποσότητας έχει ως αποτέλεσμα τη μη κάλυψη ολόκληρου του δισκίου με φωτοπολυμερικό υλικό.

Διαδικασία επίστρωσης (εικόνα 11):

- Το δισκίο συγκρατείται με κενό σε περιστροφικό επιστρωτή
- Ρίπτεται κατάλληλη ποσότητα φωτοπολυμερούς ώστε να έχουμε κάλυψη κατά τα 2/3 του δισκίου
- Αργή περιστροφή ~500rpm προς γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη
- Αύξηση του περιστροφικού επιστρωτή σε ~3000-5000rpm (έως και 7000rpm) προς δημιουργία ομοιόμορφου φιλμ



Εικόνα 11: Επίστρωση δισκίου σε περιστροφικό επιστρωτή.

2.2.4 Θερμικές διεργασίες πριν την έκθεση (soft bake ή post applied bake, PAB)

Το υμένιο θερμαίνεται για να απομακρυνθεί ο εναπομείναντας διαλύτης ενώ μειώνεται ο ελεύθερος όγκος του υμενίου. Αυτό το βήμα είναι απαραίτητο ώστε

να αποφευχθεί η ανάμιξη, λόγω του διαλύτη, των προϊόντων της έκθεσης του υμενίου με το ανέκθετο υμένιο. Επίσης, κατά τη θέρμανση βελτιώνεται η πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα, η ομοιομορφία, ο έλεγχος της δομής και η διακριτική ικανότητα του φωτοπολυμερικού υμενίου.

Οι θερμικές διεργασίες μπορούν να γίνουν με τους παρακάτω τρόπους:

- Μικροκύματα
- Μεταφορά θερμότητας (θερμός αέρας)
- Αγωγή της θερμότητας (θερμαινόμενη πλάκα)

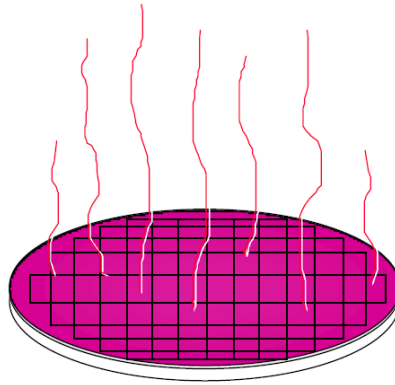
2.2.5 Εμφάνιση

Το τρισδιάστατο σχέδιο εμφανίζεται στο φωτοπολυμερικό υμένιο κατά το στάδιο της εμφάνισης. Η εμφάνιση γίνεται σε κατάλληλους διαλύτες όπου, στην περίπτωση της λιθογραφίας θετικού τόνου οι εκτεθειμένες περιοχές του φωτοπολυμερούς διαλύονται και απομακρύνονται ενώ οι ανέκθετες παραμένουν στο υπόστρωμα. Αντίθετα, στην αρνητικού τόνου λιθογραφία οι ανέκθετες περιοχές διαλύονται και παραμένουν οι εκτεθειμένες.

2.2.6 Θερμικές διεργασίες μετά την εμφάνιση (Hard Bake)

Στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του διαλύτη και επομένως σκλήρυνση του πολυμερούς. Έτσι έχουμε:

- Καλύτερη συνοχή φωτοπολυμερούς/ υποστρώματος
- Μεγαλύτερη αντοχή στην εγχάραξη
- Θερμοχημικές αντιδράσεις του πλαστικοποιητή, όπου αυτός υπάρχει (δικτύωση του πολυμερούς)
- Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από το soft bake



Εικόνα 12: Hard bake.

2.2.7 Έλεγχος

Ο έλεγχος πραγματοποιείται μέσω οπτικής ή SEM μετρολογίας και η ποιότητα κρίνεται από την ομοιομορφία των τρισδιάστατων δομών, από τη διακριτική τους ικανότητα, από τις κρίσιμες διαστάσεις, από την ακρίβεια επικάλυψης αλλά και από τα σωματίδια και ελαττώματα που μπορεί να συνυπάρχουν.

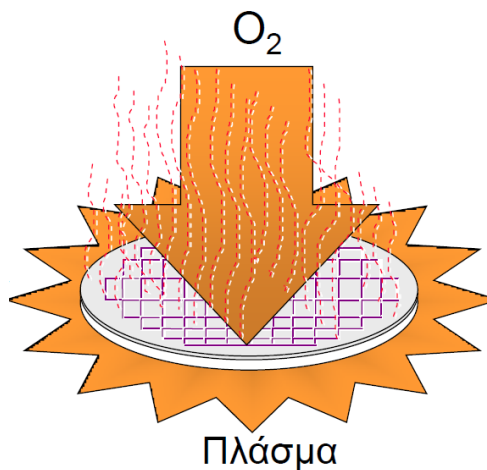
2.2.8 Εγχάραξη με πλάσμα ή προσθήκη υλικού

Εγχάραξη ονομάζεται η μεταφορά του σχήματος από το φωτοπολυμερικό υμένιο στο αγώγιμο, ημιαγώγιμο ή μονωτικό υμένιο.

Πραγματοποιείται με δύο βασικές μεθόδους: είτε (α) με υγρή εγχάραξη με οξέα (πχ HF ή H₃PO₄ για το SiO₂), είτε (β) με εγχάραξη πλάσματος (ιοντισμένο αέριο το οποίο δημιουργείται με ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος)

2.2.9 Αφαίρεση ρητίνης

Πραγματοποιείται αφαίρεση της ρητίνης διότι το φωτοπολυμερές δε χρειάζεται μετά την εγχάραξη. Πραγματοποιείται μέσω δύο βασικών μεθόδων: (α) με υγρή απομάκρυνση με διαλύτες και (β) με απομάκρυνση με εγχάραξη. Στη συνέχεια γίνεται υγρός καθαρισμός του δισκίου προς απομάκρυνση υποπροϊόντων (εικόνα 13).



Εικόνα 13: Αφαίρεση ρητίνης.

2.2.10 Επιμετάλλωση

Ακολουθεί η διαδικασία της επιμετάλλωσης όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 14.



α) Συνήθης πλάγια κλίση δομής θετικής ρητίνης

Επιμετάλλωση



β) κατά την επιμετάλλωση το μέταλλο δημιουργεί ένα ενιαίο υμένιο

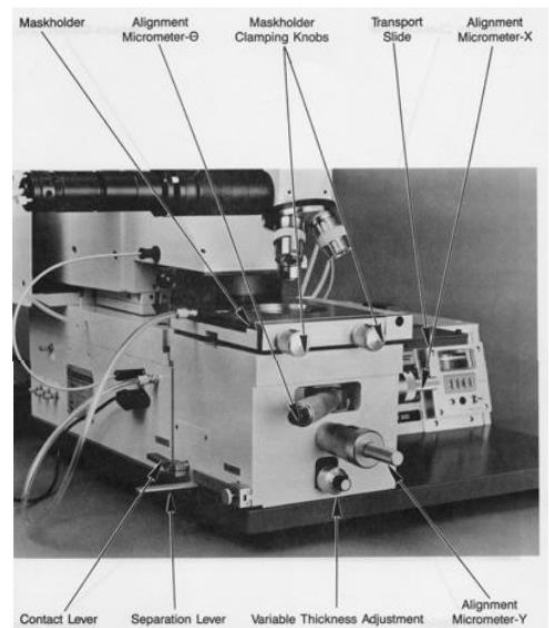
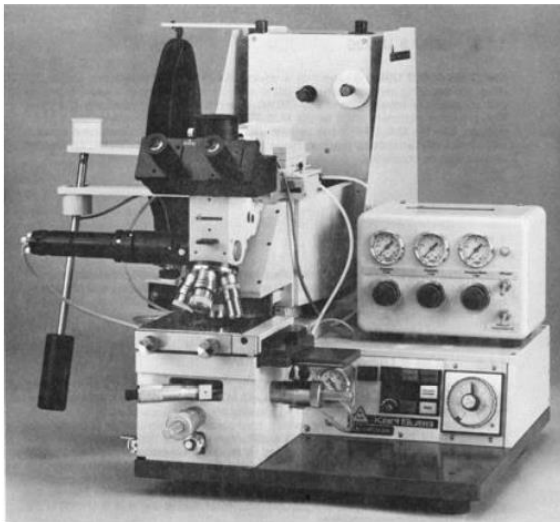


γ) η σωστή πλάγια κλίση της ρητίνης για επιμετάλλωση (επιτυγχάνεται με την αλλαγή του τόνου της ρητίνης)

Εικόνα 14: Επιμετάλλωση θετικού και αρνητικού τόνου.

2.2.11 Τελικός έλεγχος

Στο τελικό στάδιο της φωτολιθογραφίας ανήκει ο έλεγχος μέσω οπτικού μικροσκοπίου και μέσω SEM. Έχοντας απομακρυνθεί το φωτοπολυμερές παρατηρείται ότι η δομή στο δισκίο είναι ίδια ή αντίστροφη της μάσκας ανάλογα με το είδος της λιθογραφίας (θετικού ή αρνητικού τόνου). Η ποιότητα του δείγματος κρίνεται από την ύπαρξη σωματιδίων ή ελαττωμάτων, από τις κρίσιμες διαστάσεις, από τη διακριτική ικανότητα και από την ακρίβεια της επικάλυψης.



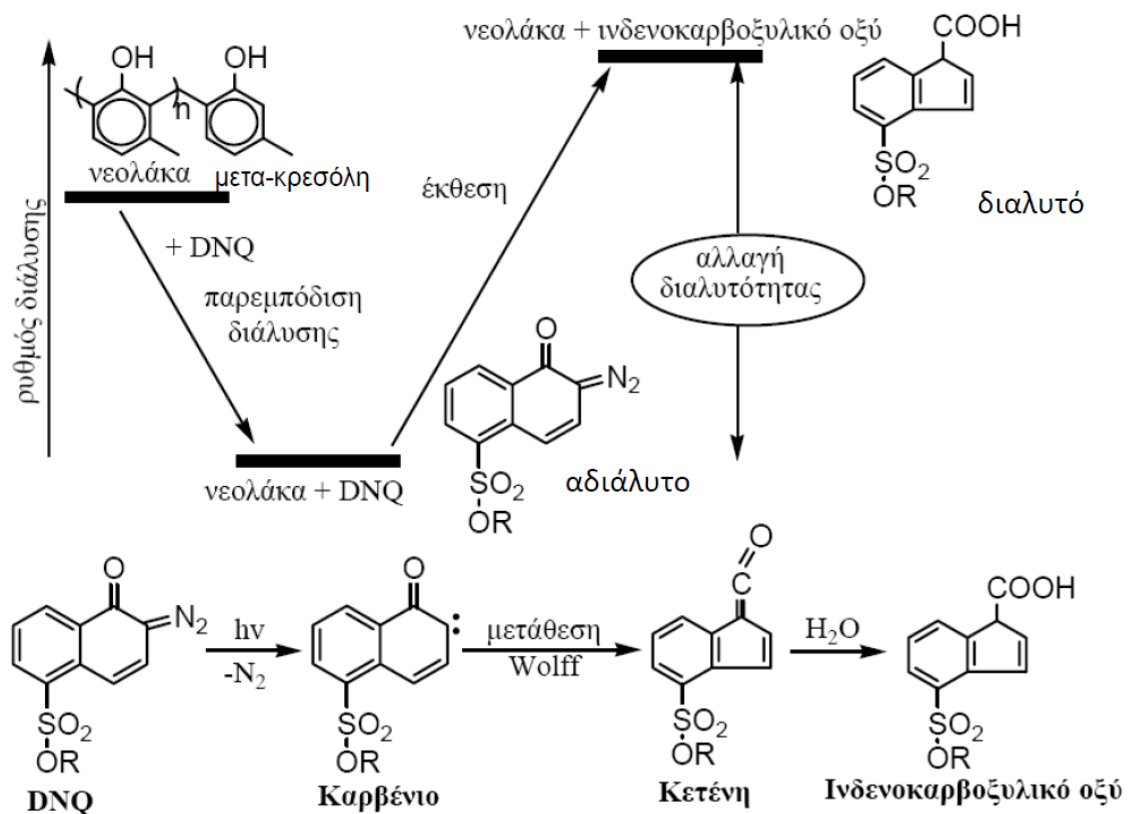
Εικόνα 15: Ευθυγραμμιστής μασκών (επαφής).

2.3 Σύστημα Νεολάκας/ Διαζωναφθοκινόνης/ Μελαμίνης

2.3.1 Ως συμβατικό υλικό θετικού τόνου

Συμβατικά ονομάζονται τα φωτοευαίσθητα υλικά στα οποία η αλλαγή της διαλυτότητας του υμενίου λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της έκθεσης. Ένα τέτοιο υλικό είναι το σύστημα Νεολάκας/ Διαζωναφθοκινόνης.

Αναμιγνύοντας τη νεολάκα με την υδρόφοβη διαζωναφθοκινόνη, η οποία δρα ως αναστολέας διάλυσης, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου αυξάνοντας την υδροφοβικότητα του υλικού και μειώνοντας σημαντικά τη διαλυτότητά του σε υδατικό διάλυμα βάσης. Κατά την έκθεση του υλικού στο κοντινό υπεριώδες (αρχικά στα 436, 405 και 365nm) γίνεται φωτοχημική μετατροπή του υδρόφοβου παραγωγού διαζωναφθοκινόνης σε υδρόφιλο, αυξάνοντας τη διαλυτότητα του υλικού σε υδατικό διάλυμα βάσης. Η διαζωναφθοκινόνη φωτολύεται αρχικά προς ένα καρβένιο, το οποίο αναδιατάσσεται προς κετένη μέσω της αντίδρασης Wolff. Η κετένη αντιδρά στη συνέχεια με την υγρασία που έχει προσροφηθεί από το υμένιο και παράγει το υδρόφιλο ινδενοκαρβοξυλικό οξύ, οπότε όλο το σύστημα γίνεται υδρόφιλο και διαλυτό σε υδατικό διάλυμα βάσης (εικόνα 16).

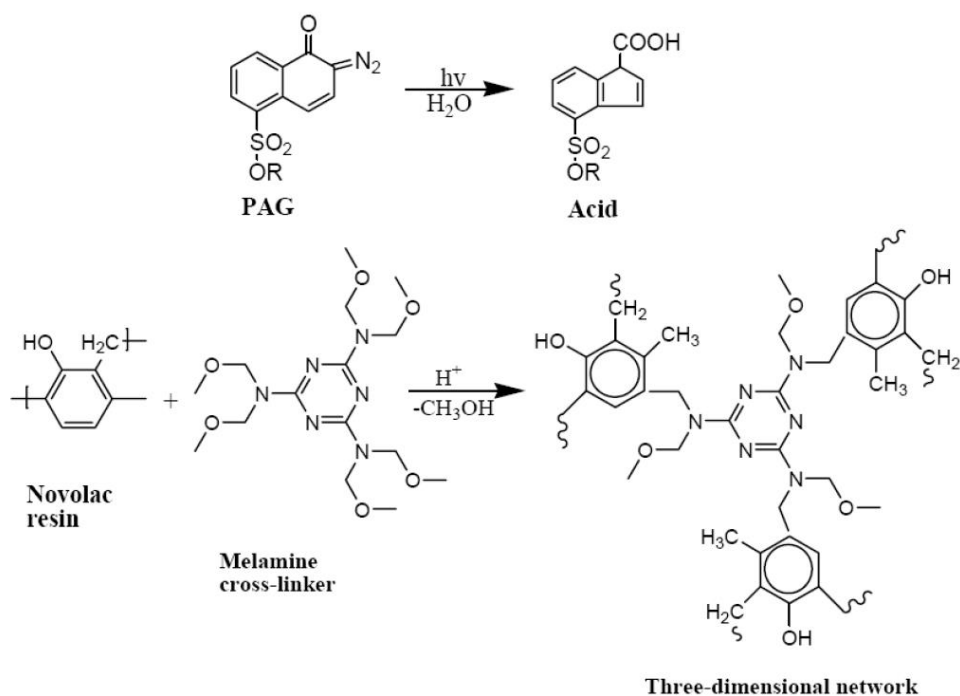


Εικόνα 16: Πορεία αλλαγής διαλυτότητας του πολυμερούς νεολάκας με την προσθήκη διαζωναφθοκινόνης (DNQ) και έκθεση.

2.3.2 Ως υλικό μηχανισμού χημικής ενίσχυσης, αρνητικού τόνου

Υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης ονομάζονται τα υλικά που περιέχουν μία φωτοχημική ουσία η οποία παρουσία υπεριώδους φωτός παράγει συνήθως ένα ισχυρό οξύ, το οποίο στη συνέχεια καταλύει ή εκκινεί αντιδράσεις που οδηγούν σε αλλαγή διαλυτότητας του πολυμερούς.

Το σύστημα αποτελείται από τη νεολάκα ως πολυμερές με δραστικά κέντρα για αντιδράσεις διασταύρωσης, το DNQ ως φωτοευαισθητοποιητή για παραγωγή οξέος και τη μελαμίνη ως παράγοντα διασταύρωσης που ενεργοποιείται με οξύ. Το οξύ καταλύει την αντίδραση ανάμεσα σε πολυμερές και τον παράγοντα διασταύρωσης σχηματίζοντας πολυμερικό δίκτυο το οποίο είναι σε σημαντικό βαθμό αδιάλυτο, συγκρινόμενο με το πολυμερές που δεν έχει αντιδράσει. Στο στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση η αντίδραση συμπύκνωσης ολοκληρώνεται αυξάνοντας την απόδοση του πολυμερικού δικτύου. Με τον τρόπο αυτό αυξάνει η ευαισθησία και βελτιώνεται η αντίθεση της απεικόνισης. Το στάδιο της θέρμανσης είναι επίσης απαραίτητο λόγω του ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης συμπύκνωσης είναι αρκετά μεγάλη (εικόνα 17).



Εικόνα 17: Υλικά πολυμερούς-PAG-διασταυρωτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

3.1 Νανοδομές Οξειδίου του Χαλκού

3.1.1 Το χημικό στοιχείο Χαλκός και η ιστορία του.

Ο χαλκός είναι ένα εξαιρετικό μέταλλο με μεγάλη ιστορία. Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63.546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084.6°C και θερμοκρασία βρασμού 2567°C. Έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι όλκιμος και ελατός και είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες (εικόνα 18) [36]. Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε ζώα και φυτά ενώ έχει σημαντικές αντιμικροβιακές ιδιότητες.



Εικόνα 18: Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Cu).

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, ο χαλκός είναι το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για να κατασκευάσει σκεύη, εργαλεία και όπλα. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 9.000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντάται στην φύση σε κοιτάσματα και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Η χρήση καθαρού χαλκού ήταν γνωστή στη Μικρά Ασία από το 6.500 π.Χ., ενώ από τα μέσα της 4ης χιλιετίας άρχισε να αναπτύσσεται η μεταλλουργία στον χώρο της Εγγύς Ανατολής. Είναι επίσης γνωστό ότι η μεταλλουργία του χαλκού ήταν ενεργή γενικότερα στο χώρο του Αιγαίου κατά την διάρκεια της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού, η οποία θεωρητικά σηματοδοτεί την έναρξη χρήσης του χαλκού για την κατασκευή εργαλείων, όπλων, χρηστικών αγγείων, κοσμημάτων. Ο χαλκός και τα κράματά του (ορείχαλκος, μπρούτζος) χρησιμοποιούνταν εκτενώς μέχρι την 1^η χιλιετία, όπου ακολούθησε η ευρύτερη χρήση του σιδήρου (Fe) (εικόνα 19). [37]



Εικόνα 19: Διάφορα σκεύη μαγειρικής, κατασκευασμένα από χαλκό.

Σήμερα ο χαλκός χρησιμοποιείται στην κατασκευή κτιρίων σε στέγες και σωληνώσεις, σε πόμολα θυρών και φίλτρα σε κλιματιστικά (λόγω των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων του), ενώ είναι βασικό συστατικό στην παρασκευή νομισμάτων. Περίπου 22 εκατομμύρια τόνοι χαλκού τίθενται σε χρήση κάθε έτος σε παγκόσμιο επίπεδο, από τα οποία 18 εκατομμύρια τόνοι προέρχονται από νέα παραγωγή ορυχείων και περίπου 4 εκατομμύρια από ανακύκλωση. [38]

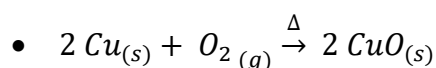
3.1.2 Οξειδία του Χαλκού

Οξειδία ονομάζονται οι δυαδικές ενώσεις των χημικών στοιχείων με το οξυγόνο. Ο χαλκός, παρότι θεωρείται σχετικά αδρανές μέταλλο, αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα αλλά και με ηλεκτρολύτες που περιέχουν οξυγόνο, σχηματίζοντας οξειδία ως προϊόντα σε τρεις διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες, ανάλογα με το δυναμικό του συστήματος. Τα οξειδία αυτά είναι (α) του μονοσθενούς (+1) χαλκού (Cu(I)), (β) το οξείδιο του δισθενούς (+2) χαλκού (Cu(II)) και (γ) του τρισθενούς (+3) χαλκού (Cu(III)).

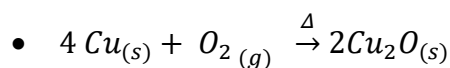
Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν οι νανοδομές που προκύπτουν από το οξείδιο του δισθενούς χαλκού.

3.1.3 Παρασκευές

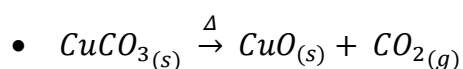
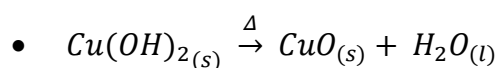
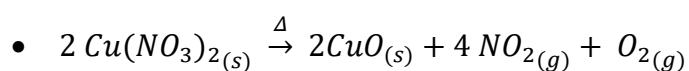
Το οξείδιο του δισθενούς χαλκού μπορεί να σχηματιστεί με θέρμανση του χαλκού στον αέρα, ως εξής:



Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται επίσης οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού:



Για εργαστηριακή χρήση παρασκευάζεται οξείδιο με θέρμανση νιτρικού χαλκού ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), υδροξειδίου του χαλκού ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ή ανθρακικού χαλκού (CuCO_3), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



3.1.4 Αντιδράσεις

Το οξείδιο του δισθενούς χαλκού είναι μέτρια επαμφοτερίζον. Επαμφοτερίζοντα ονομάζονται ορισμένα οξείδια τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες συμπεριφέρονται άλλοτε ως όξινα και άλλοτε ως βασικά οξείδια, δηλαδή όταν αντιδρούν με βάσεις συμπεριφέρονται ως οξέα ενώ όταν αντιδρούν με οξέα συμπεριφέρονται ως βάσεις.

Αντιδρά με ισχυρά οξέα, όπως υδροχλωρικό οξύ (HCl), θειικό οξύ (H₂SO₄) και νιτρικό οξύ (HNO₃) και δίνει τα αντίστοιχα μεταλλικά άλατα:

- $CuO_{(s)} + 2HNO_{3(l)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$
- $CuO_{(s)} + 2HCl_{(l)} \rightarrow CuCl_{2(s)} + H_2O_{(l)}$
- $CuO_{(s)} + 2H_2SO_{4(l)} \rightarrow CuSO_{4(s)} + H_2O_{(l)}$

Αντιδρά με πυκνό υδροξείδιο του καλίου και δίνει το άλας:

- $2KOH_{(l)} + CuO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow K_2[Cu(OH)_4]_{(aq)}$

Τέλος, θερμαίνοντας οξείδιο του χαλκού με υδρογόνο (H₂), άνθρακα (C) ή μονοοξείδιο του άνθρακα (CO) ανάγεται σε μεταλλικό χαλκό:

- $CuO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + H_2O_{(l)}$
- $CuO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + CO_{2(g)}$
- $2CuO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow 2Cu_{(s)} + CO_{2(g)}$

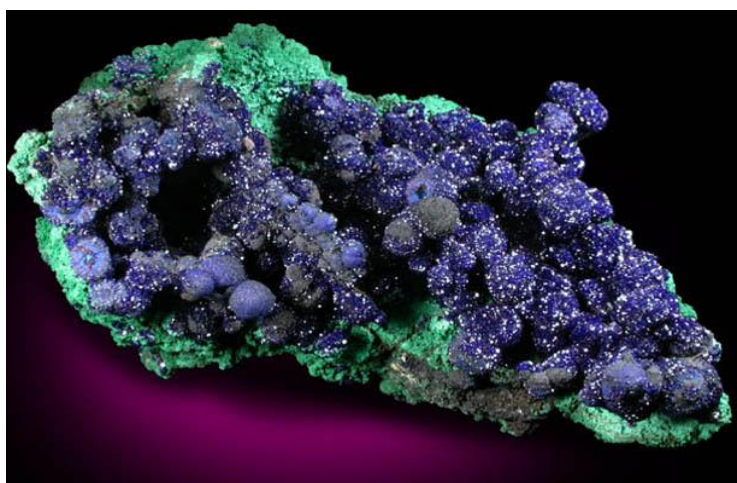
3.1.5 Φυσικές ιδιότητες και Κρυσταλλική Δομή CuO

Το οξείδιο του χαλκού έχει καφέ/μαύρο χρώμα, με πυκνότητα 6.315 g/cm³, σημείο τήξεως 1.326°C και σημείο ζέσεως 2.000°C (εικόνα 20) [39]. Είναι p-τύπου ημιαγωγός μικρού ενεργειακού χάσματος στα 1.2 eV. Είναι αδιάλυτο σε νερό, αλκοόλες, διαλύματα υδροξειδίου του αμμωνίου και ανθρακικού αμμωνίου ενώ διαλύεται σε διαλύματα χλωριούχου αμμωνίου και κυανιούχου καλίου.



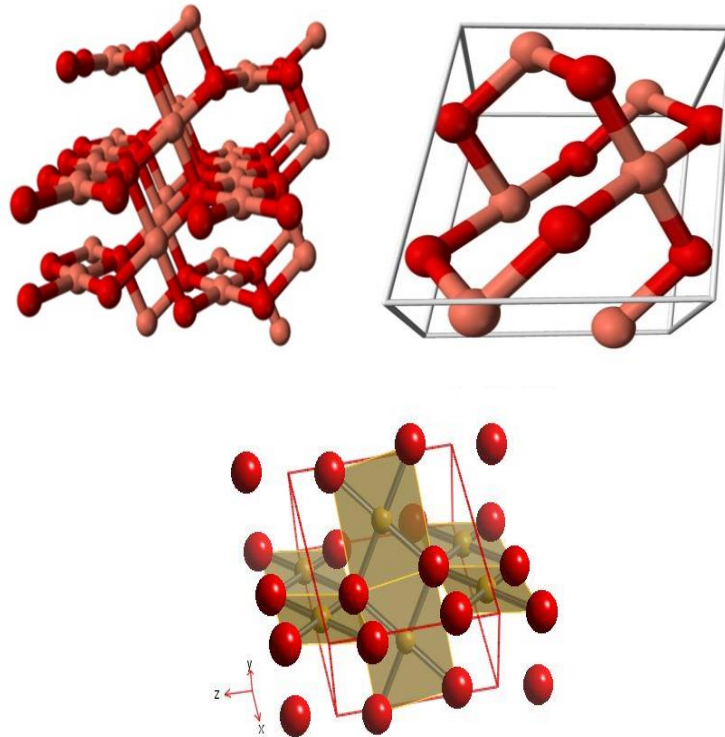
Εικόνα 20: Οξειδίο του χαλκού σε σκόνη.

Ως ορυκτό είναι γνωστό σαν Τενορίτης (tenorite) και η δομή του αποτελείται από γκριζοχάλκινους κρυστάλλους με μεταλλική λάμψη. Κρύσταλλοι του ορυκτού αυτού έχουν εντοπιστεί στα ηφαίστεια Βεζούβιος και Αίτνα στην Ιταλία, στο Λοστούϊδιελ στη Κορνουάλη (Αγγλία), ενώ σε μεγάλη αφθονία απαντάται στην Ουέρτα ντε Αρίμπα του Μπούργκος (Ισπανία) και στο Μπίσμπη της Αριζόνας (ΗΠΑ). Στην Ελλάδα συναντάται στα μεταλλεία του Λαυρίου, στην Άνδρο και τη Μήλο. Η συγκέντρωσή του στο φλοιό της γης είναι πολύ μικρή σε σχέση με άλλα ορυκτά του χαλκού (εικόνα 21). [40]



Εικόνα 21: Τενορίτης (tenorite).

Ο κρύσταλλος του οξειδίου του χαλκού ανήκει στο μονοκλινές σύστημα, με κρυσταλλογραφική ομάδα σημείου $2/m$ ή C_{2h} . Το άτομο του χαλκού συντονίζεται από 4 άτομα οξυγόνου σε μια περίπου τετράγωνη επίπεδη διαμόρφωση (εικόνα 22). [41]



Εικόνα 22: Κρυσταλλική δομή CuO.

Πίνακας 1: Βασικές φυσικές ιδιότητες CuO.

Παράμετροι	Τιμές
Σταθερές πλέγματος	a=0.468 nm, b=0.342 nm, c= 0.513nm $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.54^\circ$, $\gamma=90^\circ$
Κρυσταλλική Δομή	Μονοκλινές
Κρυσταλλογραφική Ομάδα σημείου	2/m ή C2h
Ομάδα Χώρου	C2c
Μοριακή Μάζα	79.545 g/mol
Πυκνότητα	6.315 g/cm ³
Σημείο Βρασμού	2000 °C
Σημείο Τήξης	1326 °C
Δείκτης Διάθλασης	2.63
Ενεργειακό χάσμα	1.2 eV

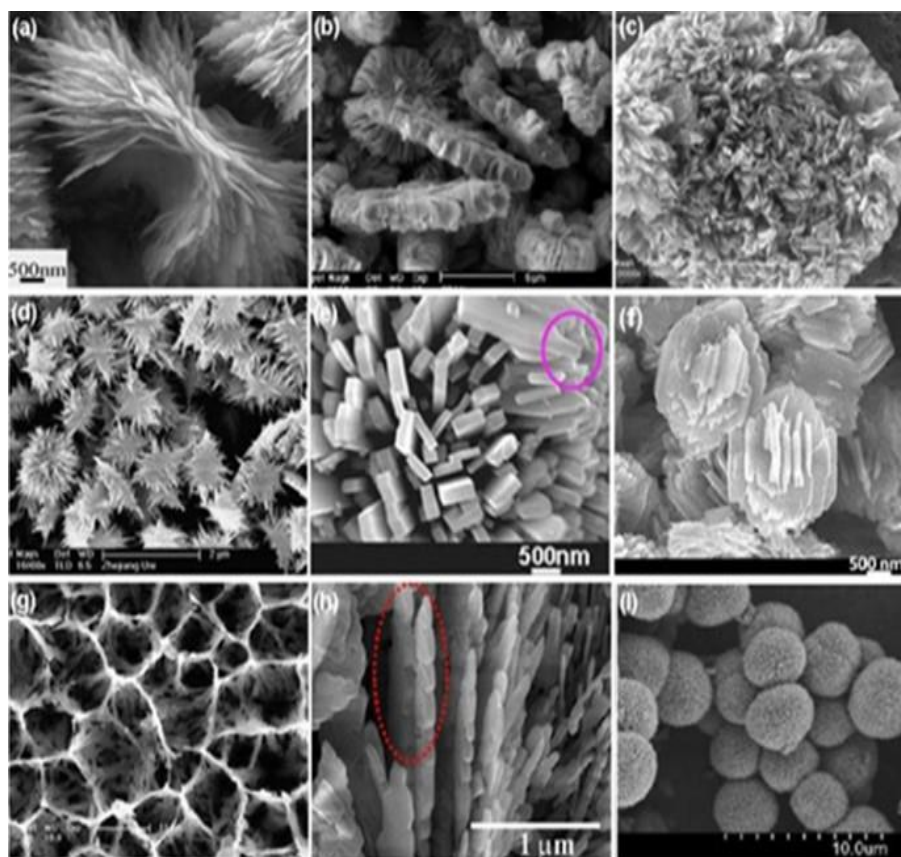
3.1.6 Μορφολογία Νανοδομών CuO

Νανοδομές οξειδίου του χαλκού μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες τεχνικές όπως είναι η θερμική οξείδωση, η παλμική απόθεση με laser, (Pulsed Layer Deposition- PLD), του κolloειδούς πηκτώματος και η υδροθερμική μέθοδος. Η υδροθερμική είναι μια μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον και με πολλά πλεονεκτήματα τα οποία αναλύονται στο παρακάτω κεφάλαιο. Με την υδροθερμική μέθοδο μπορεί να παρασκευασθεί πληθώρα νανοδομών οξειδίου του χαλκού με διαφορετική μορφολογία και ηλεκτροχημικές ιδιότητες.

Κατά την υδροθερμική μέθοδο σχηματίζεται αρχικά υδροξείδιο του χαλκού (Cu(OH)₂) με αντίδραση του άλατος του χαλκού που χρησιμοποιείται ως

πρόδρομη ένωση ιόντων χαλκού με βασικό παράγοντα. Στην συνέχεια γίνεται αφυδάτωση του υδροξειδίου με σταθερή θερμοκρασία και πίεση και λαμβάνεται το τελικό προϊόν οξειδίου του χαλκού. Ελέγχοντας τις πειραματικές παραμέτρους όπως συγκέντρωση, pH, χρόνος ανάπτυξης, καθορίζεται η τελική μορφολογία και μέγεθος των νανοδομών.

Μερικές νανοδομές που έχουν συντεθεί με την υδροθερμική μέθοδο είναι σε μορφή νανολουλουδιών (nanoflowers), νανοφύλλων (nanoleaves), νανοφιλάδων (nanoflakes), νανοσφαιρών (nanospheres), νανοδεσμών (nanobundles) και πολλές άλλες, όπως μπορούμε να δούμε παρακάτω (εικόνα 23). [42]



Εικόνα 23: Εικόνες SEM νανοδομών οξειδίου του χαλκού παρασκευασμένες με την υδροθερμική μέθοδο, σε μορφή: (a) πεταλούδας (2011, Indian Academy) [43], (b) τροχού (2007, American Association of Nanoscience and Technology) [44], (c) λουλουδιού (2007, American Chemical Society) [45], (d) δενδρίτη (2007, Elsevier) [46], (e) ροπάλου (2009, Elsevier) [47], (f) εξαγωνικών δίσκων (2011, Institute of Physics) [48], (g) κερήθρας (2007, American Chemical Society) [49], (h) αυτοδιατεταγμένων φύλλων (2010, Springer) [50] και (i) σφαίρας αχινού (2009, Elsevier) [51].

3.1.7 Εφαρμογές

Τα πλεονεκτήματα των νανοδομών οξειδίου του χαλκού είναι ποικίλα: δεν έχουν τοξικότητα, η παραγωγή τους είναι οικονομική, έχουν υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, έχουν καλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα και μεταφορά ηλεκτρονίων σε χαμηλό δυναμικό, γεγονός που είναι απαραίτητο για εφαρμογές βιοαισθητήρων και χημικών αισθητήρων.

Οι μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και η απλότητα στη σύνθεση διαφορετικών μορφολογιών των νανοδομών οξειδίου του χαλκού με τη χρήση της υδροθερμικής μεθόδου, καθιστούν τις νανοδομές αυτές χρήσιμες σε διάφορες εφαρμογές.

Η πιο γνωστή και ενδιαφέρουσα εφαρμογή του οξειδίου του χαλκού αλλά και γενικότερα των ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων είναι οι χημικοί αισθητήρες. Εκτός από μεγάλη ευαισθησία στο φως και την πίεση, το οξείδιο χαλκού έχει την ικανότητα να ανιχνεύει με υψηλή ευαισθησία μεταβολές στο χημικό περιβάλλον. Το οξείδιο του χαλκού και γενικότερα τα ημιαγώγιμα οξείδια των μετάλλων υπερτερούν έναντι των άλλων αισθητήρων λόγω ευαισθησίας, αξιοπιστίας και αντοχής. [52]

Οι νανοδομές οξειδίου του χαλκού χρησιμοποιούνται επίσης για την κατασκευή διατάξεων μετασχηματισμού ηλιακής ενέργειας (κυψελών), σε φωτοβολταϊκά υλικά και ως άνοδοι σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li) [53] [54]. Λειτουργούν αποτελεσματικά ως υπεραγωγοί υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, ως εκπομποί ηλεκτρονίων πεδίου και στην κατασκευή μαγνητικών μέσων αποθήκευσης [55] [56]. Ακόμη, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση νανοσωματιδίων χαλκού και οξειδίων του στον τομέα της ιατρικής. Για παράδειγμα, είναι δυνατή η χρήση τους στη φαρμακευτική, ως μεταφορείς της δραστικής ουσίας, αλλά και ως αντιμικροβιακοί παράγοντες. Τέλος, είναι δυνατή η εφαρμογή των ιδιοτήτων τους στη δημιουργία βιοαισθητήρων και διαγνωστικών εργαλείων που θα μπορούσαν να προσφέρουν στους ιατρούς άμεση ταυτοποίηση προβλημάτων υγείας. [57]

3.2 Εφαρμογές Νανοδομών Οξειδίου του Χαλκού και «Πράσινη Χημεία»

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, γίνεται επιτακτική η μελέτη της σύνθεσης νανοδομών των ημιαγωγών μεταλλικών οξειδίων και κυρίως του οξειδίου του χαλκού, καθώς ανοίγονται νέοι ορίζοντες σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της βιομηχανικής παραγωγής.

Συγκεκριμένα:

- Στην κατασκευή αισθητήρων ανίχνευσης αερίων.

Αισθητήρες που βασίζονται σε νανοϋλικά έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής και μπορούν να συμβάλλουν ουσιαστικά στη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, επιτρέποντας τη δημιουργία μεγάλων δικτύων αισθητήρων για την παρακολούθηση χωρών και πόλεων, βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής μας. Οι δομές νανοσωλήνων (nanowires) και οι νανοδισκίον (nanoplatelets) των οξειδίων μετάλλων βρίσκονται στην πρώτη γραμμή της έρευνας για τη βελτίωση της ευαισθησίας και τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας στους αισθητήρες αερίων. [58]

- Στην κατασκευή φωτοβολταϊκών.

Εκτεταμένες μελέτες έχουν δείξει ότι τα νανοϋλικά μπορούν να προσφέρουν πολλές ευκαιρίες για μια νέα γενιά φωτοβολταϊκών υψηλής απόδοσης μετατροπής ηλιακής ενέργειας, φιλικής προς το περιβάλλον παραγωγής ενέργειας και χαμηλού κόστους παραγωγής. Συγκεκριμένα, τρισδιάστατες νανοδομές όπως νανοσωλήνες (nanowires), νανοκολόνες (nanopillars) και νανοκώνοι (nanocones) έχουν αποδειχθεί πως παρέχουν σημαντικά βελτιωμένα απορρόφηση φωτονίων. [59]

- Στην κατασκευή ανόδου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Δισδιάστατες νανοδομές, κυρίως νανοφύλλων (nanosheets), έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια στην κατασκευή μπαταριών ιόντων λιθίου, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που προκύπτουν από τη μοναδική μορφολογία τους, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά, όπως μεγάλη χημική δραστηριότητα, εξαιρετική μηχανική αντοχή και εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. [60]

- Βιολογικούς αισθητήρες.

Οι νανοδομές μεταλλικών οξειδίων λόγω των ειδικών μορφολογιών τους και της καλής βιοσυμβατότητας, χημικής σταθερότητας, καθώς και της ικανότητας ταχείας μεταφοράς ηλεκτρονίων έχουν σαν αποτέλεσμα να θεωρούνται ως βασικά υλικά με πολλές δυνατότητες εφαρμογής σε βιολογικούς αισθητήρες. [61]

Άλλες πολύ σημαντικές εφαρμογές των νανοδομών μεταλλικών οξειδίων και κυρίως του οξειδίου του χαλκού είναι η εφαρμογή σε ευπαθή θερμομέτρα, θερμίστορες (thermistors) [62], τρανζίστορες (transistors) [63], βιοϊατρικές συσκευές [64], ανορθωτές (rectifiers) και κυκλώματα σε ηλεκτρονικές συσκευές.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πολλά πλεονεκτήματα των νανοδομών, όπως η απλότητα στην κατασκευή τους, το χαμηλό κόστος πρώτων υλών και η χαμηλή τοξικότητα αποτελούν κομμάτι ενός τομέα που η επιστημονική κοινότητα δίνει μεγάλη σημασία, της φιλικής προς το περιβάλλον χημείας ή αλλιώς «Πράσινης Χημείας». Με τον όρο «πράσινη χημεία» εννοούμε το φιλικό προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, τρόπο παραγωγής υλικών από βιοαποικοδομήσιμα και ασφαλή υλικά, ελαχιστοποιώντας την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών και αντιμετωπίζοντας τυχόν θέματα τοξικότητας με «πράσινες» μεθόδους.

Είναι πολύ σημαντικό λοιπόν να χρησιμοποιούνται τέτοιες μέθοδοι και για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοδομές οξειδίου του χαλκού, με συνδυασμό των μεθόδων πηκτής γέλης και υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, μέθοδοι που υπακούν στις βασικές αρχές της «πράσινης» χημείας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ

4.1 Γενική περιγραφή

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν οι μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού, καθώς παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για τη μελέτη διαφόρων τεχνικών, ανάλογα με την επιδιωκόμενη εφαρμογή.

Όπως έχουμε προαναφέρει, τα μεταλλικά αυτά οξείδια παρουσιάζουν διάφορες μορφολογίες, όπως είναι τα νανοκαλώδια (nanowires), οι νανοκύλινδροι (nanorods), οι νανοσωλήνες (nanotubes), τα νανοφύλλα (nanoleaves), τα νανολουλούδια (nanoflowers), κ.ά., οι οποίες τα καθιστούν χρήσιμα για την κατασκευή.

Η ελεγχόμενη σύνθεση νανოსωματιδίων οξειδίου του χαλκού αποτελεί ένα από τα πιο αναπτυσσόμενα πεδία έρευνας της νανοτεχνολογίας. Αυτό οφείλεται και στο θεωρητικό ενδιαφέρον που προσφέρουν τα συγκεκριμένα υλικά εξαιτίας των "ιδιαίτερων" ιδιοτήτων που εμφανίζουν, αλλά κυρίως στο ευρύ φάσμα εφαρμογών που μπορούν να καλύψουν, ξεκινώντας από την ηλεκτρονική και φτάνοντας μέχρι την ιατρική και τη βιολογία.

Αξίζει να αναφερθούν μερικές από τις πιο σημαντικές τεχνικές, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την ανάπτυξη νανοδομών του οξειδίου του χαλκού. Οι τεχνικές αυτές είναι (α) η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrochemical decomposition), (β) η θερμική οξείδωση (thermal oxidation) και (γ) οι μέθοδοι υγρής χημείας. Στην τελευταία κατηγορία, δηλαδή αυτή των μεθόδων υγρής χημείας, περιλαμβάνονται (i) η μέθοδος κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel), (ii) η υδροθερμική σύνθεση (hydrothermal synthesis), (iii) η θερμική διάσπαση (thermal decomposition) καθώς και (iv) τα μικρογαλακτώματα (microemulsions).

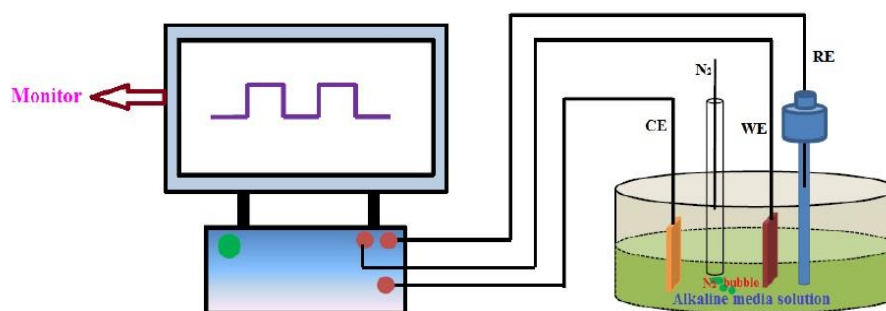
Τέλος, στις τεχνικές μελέτης και χαρακτηρισμού των παραγόμενων νανοδομών αναφέρονται η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) καθώς και η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η μελέτη ανάπτυξης νανοδομών μέσω της μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος και της υδροθερμικής μεθόδου. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει συνοπτική περιγραφή των διαφόρων τεχνικών ανάπτυξης νανοδομών, υγρής φύσεως και μη.

4.2 Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού

4.2.1 Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical Decomposition)

Μια απλή και αποτελεσματική τεχνική για την κατασκευή νανοσυρμάτων (nanowires) και νανοσωλήνων (nanotubes) με μεγάλη αναλογία μήκους προς διάμετρο, είναι η ηλεκτροχημική εναπόθεση μετάλλου μέσα στους πόρους κατάλληλου υλικού το οποίο λειτουργεί σαν μήτρα. Η ηλεκτροχημική εναπόθεση βασίζεται στην αναγωγή μεταλλικών ιόντων από υδατικούς ή οργανικούς ηλεκτρολύτες. Σε αυτήν τη μέθοδο ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα και η αντίδραση της εναπόθεσης είναι μια αντίδραση φορτισμένων σωματιδίων στην διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού στερεού ηλεκτροδίου και του διαλύματος. Τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τα ιόντα μπορούν να διασχίσουν τη διεπιφάνεια (εικόνα 24). [65]



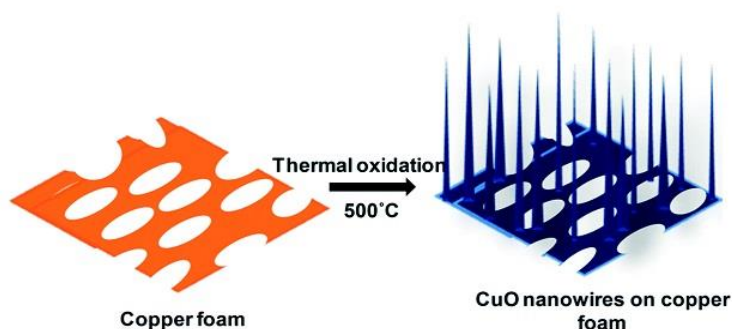
Εικόνα 24: Σχηματική παράσταση μιας τυπικής διάταξης ηλεκτροχημικής εναπόθεσης για σύνθεση νανοδομών CuO.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλότητά της, το γεγονός ότι απαιτεί χαμηλή θερμοκρασία χειρισμού και η βιωσιμότητα του τελικού προϊόντος.

Επιπλέον, έχει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς είναι εφικτός ο έλεγχος της διεύθυνσης δομής, της μορφολογίας και του μεγέθους του τελικού προϊόντος, αλλάζοντας τις παραμέτρους της εναπόθεσης (τάση εναπόθεσης, πυκνότητα, θερμοκρασία κ.ά.). [66]

4.2.2 Θερμική Οξείδωση (Thermal Oxidation)

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανάπτυξης νανοδομών οξειδίου του χαλκού είναι η απευθείας θέρμανση μεταλλικού χαλκού σε υψηλή θερμοκρασία, παρουσία αέρα. Η αντίδραση της καύσης του μετάλλου και του οξυγόνου προκαλεί τη δημιουργία νανοδομών οξειδίου του μετάλλου με μορφολογία κυρίως νανοσυρμάτων (nanowires) [67]. Η διαδικασία της θερμικής οξείδωσης είναι απλή και περιλαμβάνει την θερμική επεξεργασία καθαρού μετάλλου σε αέρα περιβάλλοντος ή σε καθαρό οξυγόνο σε θερμοκρασία 400°C έως 700°C (εικόνα 25).



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση θερμικής οξείδωσης αφρού από χαλκό και σχηματισμός νανοσυρμάτων του οξειδίου του χαλκού (CuO).

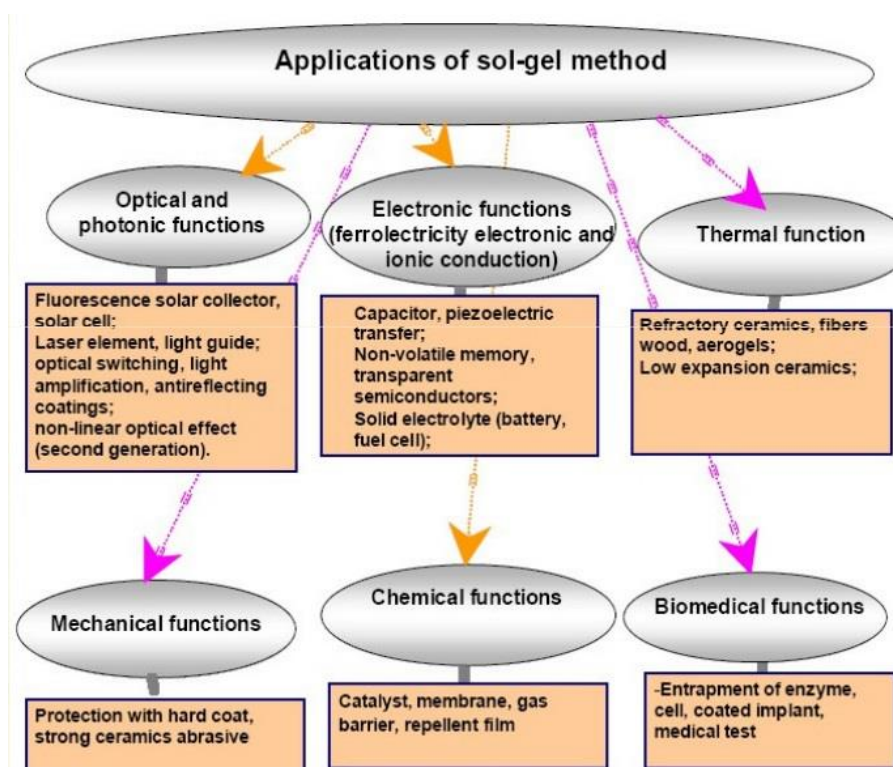
Η μορφολογία των νανοδομών που συντίθεται με αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από τη θερμοκρασία οξείδωσης, το χρόνο ανάπτυξής τους και τη ροή του αέρα. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι η απλή εφαρμογή της, το χαμηλό κόστος και η καταλληλότητά της στη μαζική παραγωγή και τη βιομηχανία.

4.2.3 Μέθοδοι υγρής χημείας

Η υγρή σύνθεση αποτελεί τη bottom-up προσέγγιση, δηλαδή από την ατομική διάσταση πηγαίνουμε στη νανο-διάσταση. Αρκετές μέθοδοι εφαρμόζονται, αναλυτικότερα παρουσιάζονται παρακάτω οι βασικές αρχές ορισμένων μεθόδων.

4.2.3.1 Μέθοδος Κολλοειδούς Πηκτώματος ή Μέθοδος Πηκτώματος Γέλης (Sol-gel)

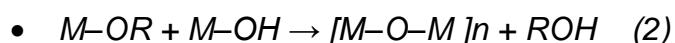
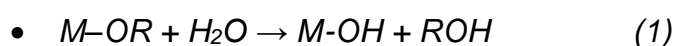
Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά απλή στην εφαρμογή της και περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε κάποιο πολικό διαλύτη που συνήθως είναι το νερό, παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου [68]. Επειδή χρησιμοποιείται πολικός διαλύτης, ως πρόδρομες επιλέγονται ιοντικές ενώσεις όπως τα άλατα των μετάλλων. Μετά την αναγωγή των μετάλλων σχηματίζονται οι πυρήνες των νανοσωματιδίων, οι οποίοι εφόσον αναπτυχθούν, κατακάθονται στο διάλυμα ως ίζημα, το οποίο συλλέγεται με φυγοκέντρηση (εικόνα 26).



Εικόνα 26: Εφαρμογές της μεθόδου κολλοειδούς πηκτώματος (sol-gel).

Σε αυτή την τεχνική υπάρχουν δύο παρούσες φάσεις: (α) ένα ομοιογενές διάλυμα (υγρή φάση) και (β) ένα κολλοειδές-πήκτωμα (gel) (στερεά φάση). Το ομοιογενές διάλυμα με την πάροδο του χρόνου μετατρέπεται σε πήκτωμα, ενώ ο όγκος του παραμένει σταθερός. Με απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται μετασχηματισμός του πηκτώματος με ανάλογη μείωση του όγκου, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την επιθυμητή φάση.

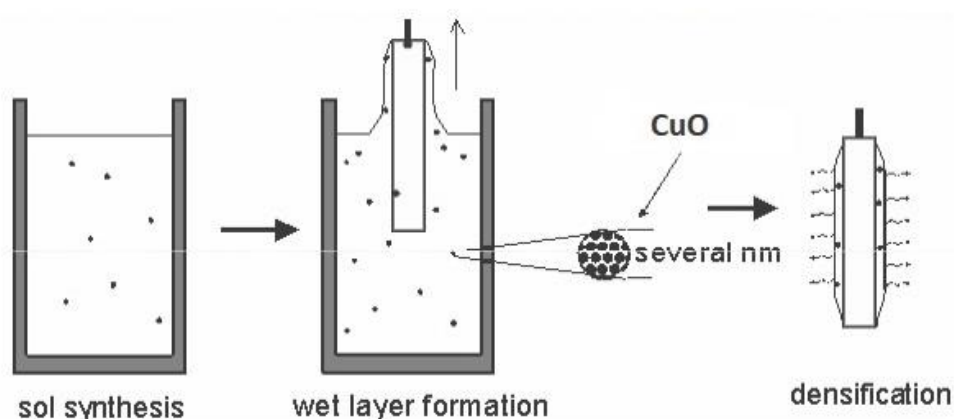
Οι συνθέσεις κολλοειδούς-πηκτώματος τυπικά διεξάγονται παρουσία πολικών διαλυτών, όπως αλκοόλη ή νερό, οι οποίοι διευκολύνουν τις δύο κύριες αντιδράσεις της υδρόλυσης (1) και της συμπύκνωσης (2):



Ανάλογα με τη μετεπεξεργασία που χρησιμοποιείται, είναι εφικτό να συντεθεί μια ευρεία ποικιλία υλικών: εξαιρετικά λεπτές σκόνες, λεπτές επιστρώσεις υμενίων, κεραμικές ίνες, ανόργανες μικροπορώδεις μεμβράνες, κεραμικά και γυαλιά, ή εξαιρετικά πορώδη υλικά. [69]

Η κυριότερη εφαρμογή της τεχνικής κολλοειδούς πηκτώματος είναι η δημιουργία υμενίου νανοϋλικού πάνω σε αδρανές υπόστρωμα (π.χ. πυριτίου (Si), χρυσού (Au)) με σκοπό τη δημιουργία στρώματος πυρήνωσης και περαιτέρω ανάπτυξης των νανοδομών. Τρεις είναι οι κύριες τεχνικές:

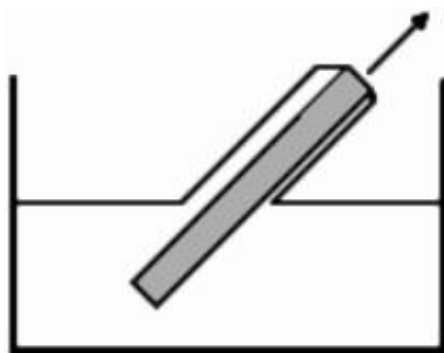
4.2.3.2 Μέθοδος Επικάλυψης με εμβάπτιση (Dip-coating)



Εικόνα 27: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση.

Κατά τη διαδικασία επικάλυψης με εμβάπτιση, το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα και στη συνέχεια αποσύρεται με μια καλά καθορισμένη ταχύτητα, υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το κολλοειδές υλικό που αποτίθεται στο υπόστρωμα σχηματίζει μια μεμβράνη με πάχος που καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα απόσυρσης, την περιεκτικότητα στερεού υλικού και το ιξώδες του υγρού. Το επόμενο στάδιο είναι η συμπύκνωση του υμενίου με εξάτμιση του διαλύτη και τέλος ξήρανση με θέρμανση για να ληφθεί η επιθυμητή κρυσταλλική φάση (εικόνα 27).

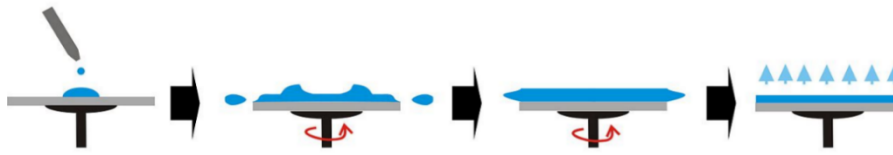
4.2.3.2.1 Μέθοδος Επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτωμένη από την γωνία (angle-dependent dip-coating)



Εικόνα 28: Τεχνική επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτωμένη από γωνία.

Κατά τη διαδικασία επικάλυψης με εμβάπτιση εξαρτώμενη από τη γωνία, το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται και από την γωνία μεταξύ του υποστρώματος και της επιφάνειας του υγρού, με αποτέλεσμα να μπορεί να ληφθεί διαφορετικό πάχος υμενίου στην πάνω και κάτω πλευρά του υποστρώματος (εικόνα 28).

4.2.3.2.2 Μέθοδος Επικάλυσης με περιστροφή (Spin-Coating)

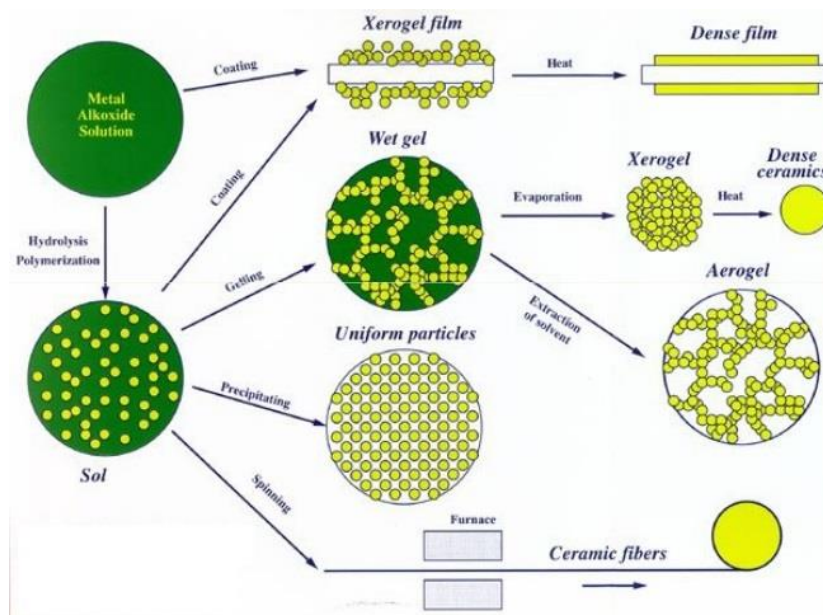


Εικόνα 29: Τεχνική επικάλυψης με περιστροφή.

Η επίστρωση με περιστροφή χρησιμοποιείται για την δημιουργία ενός πολύ λεπτού και επίπεδου υμενίου. Το υλικό που πρόκειται να γίνει η επικάλυψη διαλύεται ή διασπείρεται σε διαλύτη, εναποτίθεται στάγδην επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος και περιστρέφεται σε spinner. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα ομοιόμορφο στρώμα νανοϋλικού για να χρησιμοποιηθεί στα επόμενα στάδια επεξεργασίας (εικόνα 29). [70]

Η μέθοδος κολλοειδούς πηκτώματος είναι μία καλά μελετημένη και εδραιωμένη τεχνική για την παρασκευή νανοϋλικών και χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη διαδικασία υγρής φάσης, διότι προσφέρει την δυνατότητα να παραχθεί πλήθος νανοϋλικών με καινοτόμες, προμελετημένες ιδιότητες με μια απλή εργαστηριακή διαδικασία και σχετικά χαμηλό κόστος (εικόνα 30).

Το «κλειδί» για την εξασφάλιση νανοδομημένων υλικών κατά τη χρησιμοποίηση αυτής της διαδικασίας, είναι ο έλεγχος των διαφόρων παραμέτρων.

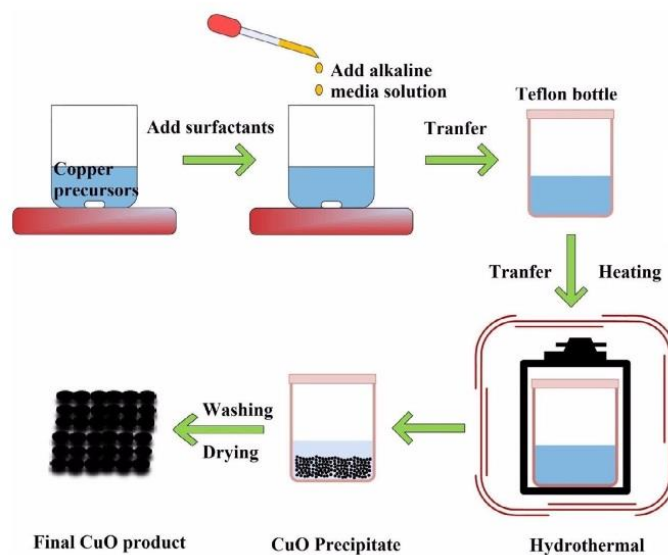


Εικόνα 30: Τεχνικές sol-gel και τα προϊόντα τους.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η επίτευξη μιας πολύ ομοιογενούς σύνθεσης, μέσω του ελέγχου της χημικής σύστασης του διαλύματος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η υψηλή της απόδοση στο τελικό προϊόν, αφού μεγάλες ποσότητες νανοσωματιδίων μπορούν να παραχθούν κατά αυτόν τον τρόπο. Όμως, είναι δύσκολο να υπάρξει έλεγχος στο σχήμα, γιατί μόνο κινητικοί παράγοντες μπορούν να τροποποιηθούν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες θα οδηγούσαν σε θρόμβωση του κολλοειδούς και τελικά σε καταστροφή της νανοδομής. Παράγοντες που μπορούν να ρυθμιστούν έτσι ώστε να βελτιωθεί η κατανομή στο μέγεθος είναι το pH, η συγκέντρωση των πρόδρομων και το είδος του αναγωγικού. Ένα ακόμη μειονέκτημα της μεθόδου είναι και οι παραπάνω φάσεις που εμφανίζει στα τελικά προϊόντα, κυρίως διάφορα οξειδία των μετάλλων διαφορετικού σθένους. [71]

4.2.3.3 Υδροθερμική - Σολβοθερμική σύνθεση (Hydrothermal-Solvothermal Synthesis).

Ο όρος υδροθερμία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο γεωλόγο Roderick Murchison (1792-1871) για να περιγράψει τη δράση του νερού σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν στο φλοιό της γης και που οδηγούν στο σχηματισμό διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών [72]. Σήμερα, ως υδροθερμική σύνθεση θεωρούνται οι αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα σε διαλύτη νερό, σε κλειστό σύστημα (autoclave), όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από το κρίσιμο σημείο του υγρού (πάνω από 100°C για το νερό) και η πίεση πάνω από 1 bar (εικόνα 31). [73]



Εικόνα 31: Σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής σύνθεσης νανοδομών οξειδίου του χαλκού με την υδροθερμική μέθοδο.

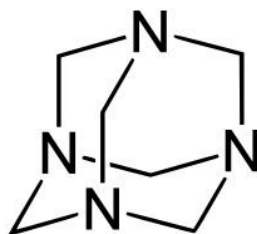
Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ο μεγάλος βαθμός κρυσταλλικότητας που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια, γεγονός που ενισχύει τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Οι υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται ευνοούν το σχηματισμό πολύπλοκων δομών με την επιθυμητή κρυσταλλική δομή, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Και όλα αυτά μέσα από μία ιδιαίτερα απλή διαδικασία, με μικρό κόστος και με χρήση φιλικών, προς το περιβάλλον, αντιδραστηρίων. Επιπλέον:

- Πολλά ανόργανα άλατα έχουν καλή διαλυτότητα στο νερό, επιτρέποντας μια πολύ ευέλικτη ρύθμιση της πηγής των μεταλλικών ιόντων, ανάλογα με τις απαιτήσεις της πειραματικής διαδικασίας.
- Το νερό ως διαλύτης είναι χαμηλού κόστους, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον.
- Μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν στο διάλυμα μικρά μόρια συντονισμού για τη ρύθμιση της ανάπτυξης των τελικών νανοκρυστάλλων.
- Η ισχυρή πολικότητα του νερού μπορεί να είναι ευνοϊκή για την προσανατολισμένη ανάπτυξη νανοκρυστάλλων. [74]

Επίσης, η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι ικανοποιητική, αν και οι αποδόσεις που κατορθώνει δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Η υδροθερμική σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίου του χαλκού βασίζεται σε μια διαδικασία δύο σταδίων. Πρώτον, σχηματίζονται σωματίδια υδροξειδίου του μετάλλου $\text{Cu}(\text{OH})_2$ με την αντίδραση ενός προδρόμου άλατος του μετάλλου με ένα βασικό διάλυμα, όπως το υδροξείδιο του νατρίου ή το υδροξείδιο του αμμωνίου (NH_4OH).

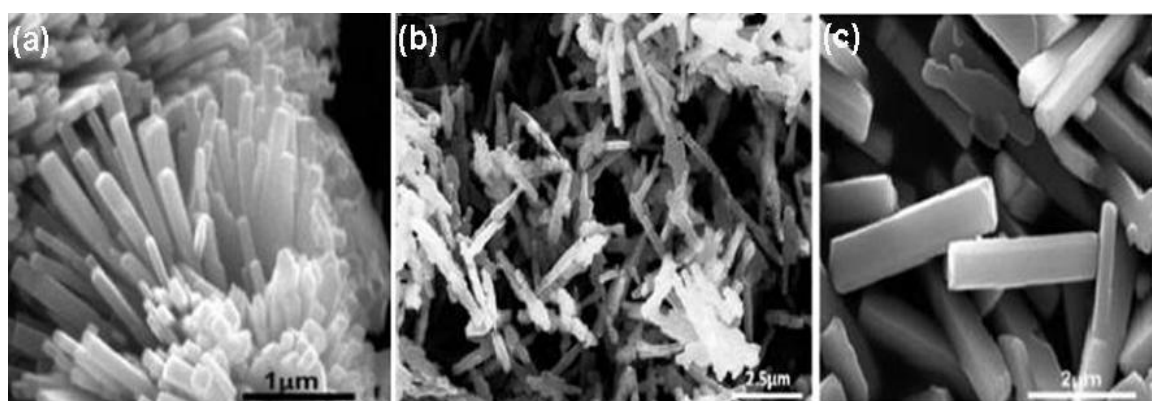
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε εξαμεθυλενοτετραμίνη ή εξαμίνη (HMTA), καθώς έχει προταθεί από εργαστηριακές μελέτες ότι λειτουργεί ως ρυθμιστικός παράγοντας στην μοριακή δόμηση, ειδικά αν υπάρχουν πολικά κρυσταλλικά επίπεδα, ευνοώντας την ανάπτυξη κρυστάλλων σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (εικόνα 32). [75] [76]



Εικόνα 32: Εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA).

Τα νανοσωματίδια υδροξειδίου του μετάλλου στη συνέχεια, αφυδατώνονται θερμικά σε κλειστό σύστημα (autoclave) με σταθερή θερμοκρασία, για να ληφθούν τα τελικά νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου.

Όπως αναφέραμε τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια εντατική ενασχόληση παρασκευής νανοδομών οξειδίου του χαλκού, κυρίως με την υδροθερμική μέθοδο. Με αυτήν την μέθοδο έχουν παρασκευαστεί διάφορες μορφές οξειδίου του χαλκού: νανονιφάδες (nanoflakes) [77], νανολουλούδια (nanoflowers) [78], νανοβελόνες (nanoneedles) [79], νανοσωλήνες (nanotubes) [80] και νανοκύλινδροι (nanorods) [81] (εικόνα 33).



Εικόνα 33: Νανοκύλινδροι CuO παρασκευασμένοι με την υδροθερμική μέθοδο (Elsevier, 2014) [82].

Στην περίπτωση που αντί για νερό χρησιμοποιηθεί κάποιος οργανικός διαλύτης, η μέθοδος αναφέρεται ως σολβοθερμική [83]. Μία βασική διαφορά των δύο μεθόδων αφορά στην πίεση που αναπτύσσεται. Στην υδροθερμική σύνθεση η πίεση του συστήματος καθορίζεται εξωτερικά, ενώ στη σολβοθερμική είναι αυτογενής και δε μπορεί να μεταβληθεί.

Βασικό πλεονέκτημα των δύο μεθόδων είναι ότι τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται μέσα σε διαλύτη και αυτό επιταχύνει την αντίδραση μεταξύ τους, αφού αυξάνεται η διαλυτότητά τους και μειώνεται η μέση απόσταση μεταξύ τους. Επίσης, οι ιδιότητες του διαλύτη [84] [85] (πυκνότητα, επιφανειακή τάση, ιξώδες, διηλεκτρική σταθερά) αλλάζουν δραστικά, ώστε να διευκολύνει σημαντικά τις αντιδράσεις επιτρέποντας το σχηματισμό ακόμα και περίπλοκων δομών. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να αντιδρά ο διαλύτης με τις πρόδρομες ενώσεις, σχηματίζοντας σύμπλοκα ως ενδιάμεσο στάδιο για τη

σύνθεση του τελικού υλικού. Πιθανός είναι και ο σχηματισμός μικκυλίων μέσα στο διάλυμα, αποτελώντας κέντρα σύνθεσης των αρχικών πυρήνων. Αν και η ακριβής γνώση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την υδροθερμική-σολβοθερμική σύνθεση είναι πολύ δύσκολη, σε πρώτη προσέγγιση μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες: [86]

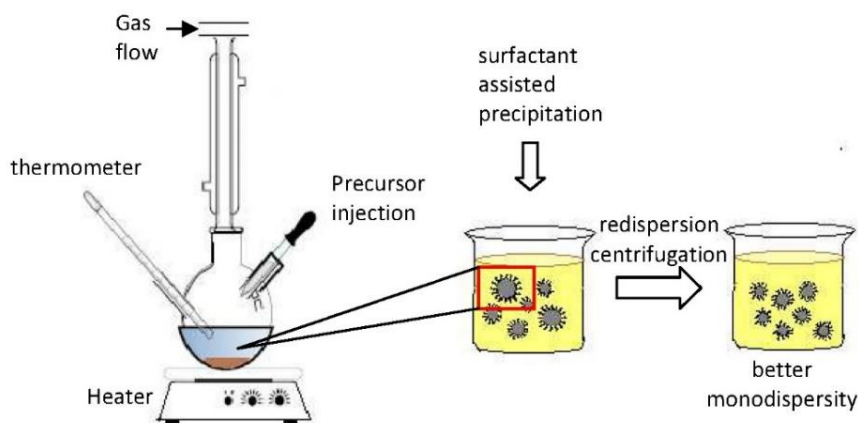
- αντιδράσεις οξειδοαναγωγής
- υδρόλυση
- θερμόλυση
- αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκου
- αντιδράσεις μετάθεσης

Με την υδροθερμική τεχνική, οι πειραματικές παράμετροι όπως η συγκέντρωση του αντιδρώντος, το pH, ο χρόνος ανάπτυξης ή η θερμοκρασία ανάπτυξης, καθορίζουν την τελική διάσταση, το μέγεθος και την ποιότητα των νανοσωματιδίων. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη σύνθεση μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: **(α)** σε χημικές και **(β)** σε θερμοδυναμικές. Οι χημικές παράμετροι έχουν να κάνουν με τη φύση των αντιδρώντων και του διαλύτη. Η χημική σύνθεση των αρχικών ενώσεων θα πρέπει αρχικά να είναι η κατάλληλη σύμφωνα με την τελική ένωση που θέλουμε να σχηματιστεί, όπως και η συγκέντρωσή τους, η οποία πιστεύεται ότι επηρεάζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η επιλογή του διαλύτη καθορίζεται από το μοριακό του βάρος, το σημείο βρασμού του, τη διηλεκτρική του σταθερά, τη διπολική του ροπή και από την πολικότητά του. Υπάρχει ακόμα η περίπτωση να φτάσει σε υπερκρίσιμη κατάσταση, όπου εκεί οι ιδιότητές του κυμαίνονται μεταξύ των αερίων και των υγρών. Τέλος, οι θερμοδυναμικές παράμετροι αφορούν στη θερμοκρασία, την πίεση και το χρόνο αντίδρασης και η μεταβολή τους επηρεάζει τη μορφολογία αλλά και τη σύσταση των προϊόντων.

4.2.3.4 Θερμική διάσπαση (Thermal decomposition)

Με την μέθοδο αυτή γίνεται διάσπαση σε υψηλή θερμοκρασία πρόδρομων ενώσεων, όπως άλατα και σύμπλοκα μετάλλων, καθώς και οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι αντιδράσεις γίνονται μέσα σε οργανικούς διαλύτες παρουσία επιφανειοδραστικών, που πολύ συχνά είναι κάποιο λιπαρό οξύ, σαν το ελαϊκό

ή κάποια αμίνη. Απαιτούνται πολύπλοκες διατάξεις που λειτουργούν υποχρεωτικά σε αδρανή ατμόσφαιρα, πράγμα που αυξάνει το τελικό κόστος. Από την άλλη, τα νανοσωματίδια που παράγονται είναι υδρόφοβα, οπότε για να χρησιμοποιηθούν για βιοεφαρμογές χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία. Παρόλα αυτά επιτυγχάνεται πολύ καλή μονοδιασπορά στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, ομοιογένεια στο σχήμα και καλές μαγνητικές ιδιότητες (εικόνα 34).



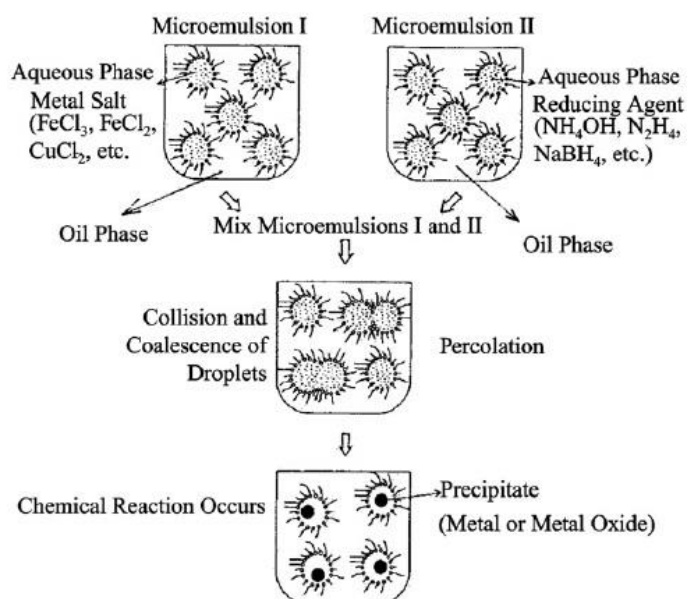
Εικόνα 34: Σύνθεση νανοδομών με την μέθοδο της θερμικής διάσπαση.

Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η τελική μορφολογία των νανοδομών, είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και του διαλύτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μικρή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων της, επειδή εξαρτάται από πολλές παραμέτρους που δυσκολεύουν έτσι τη σύνθεση. [87] [88]

4.2.3.5 Μικρογαλακτώματα (Microemulsions)

Το μικρογαλακτώμα είναι μία θερμοδυναμικά σταθερή διασπορά δύο μη αναμίξιμων υγρών. Η διεπιφάνεια μεταξύ τους σταθεροποιείται από κάποιο επιφανειοδραστικό. Στην περίπτωση μικρογαλακτωμάτων νερού σε λάδι, η υδάτινη φάση είναι διασκορπισμένη σε μικροσταγόνες, με διάμετρο 1-50nm, που περιβάλλονται από ένα στρώμα μορίων του επιφανειοδραστικού, το οποίο τις διαχωρίζει από την οργανική φάση. Αυτό συμβαίνει ώστε το υδρόφιλο μέρος του επιφανειοδραστικού να βρίσκεται στο περιβάλλον του νερού, ενώ το

υδρόφοβο στο οργανικό μέρος, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικκυλίων (εικόνα 35).



Εικόνα 35: Μηχανισμός σχηματισμού νανοδομών με την μέθοδο των μικρογαλακτωμάτων.

Το μέγεθος του μικκυλίου καθορίζεται από το μοριακό κλάσμα του νερού προς το επιφανειοδραστικό. Τα μικκύλια αποτελούν εξαιρετικά μέσα αντίδρασης, αφού είναι ικανά να αυξήσουν τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και να τα οργανώσουν στο εσωτερικό τους. Αυτό το πετυχαίνουν με τη συνεχή κινητικότητα που παρουσιάζουν, όταν συγκρούονται μεταξύ τους, ενώνονται και επαναδιαλύονται. Έτσι, τελικά σχηματίζεται ίζημα στο εσωτερικό τους που στη συνέχεια απομονώνεται με φυγοκέντρηση.

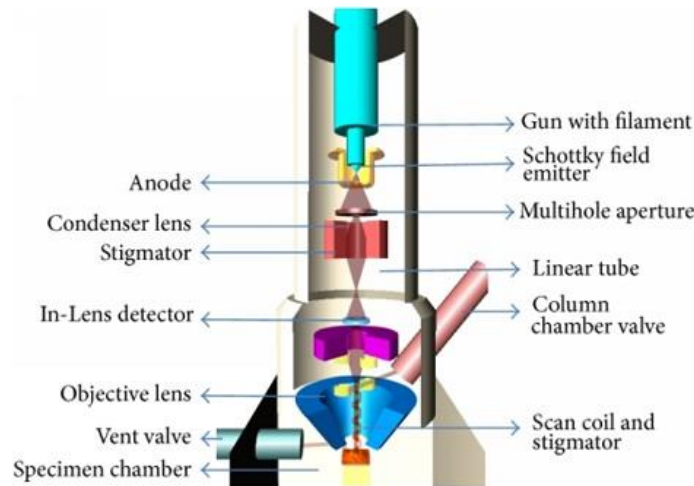
Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι είναι μια απλή μέθοδος, καθότι: δε χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία ή πίεση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές αντιδράσεις και δε χρειάζεται κάποιο ειδικό και ακριβό εξοπλισμό. Αν και πολλά είδη νανοσωματιδίων έχουν συντεθεί με αυτήν τη μέθοδο, τα μικρογαλακτώματα δεν προσφέρουν καλό έλεγχο στο σχήμα και στο μέγεθος, όπως επίσης μειονέκτημα αποτελεί και η μικρή απόδοση που επιτυγχάνεται με αυτή τη μέθοδο. [89]

4.3 Μελέτη και χαρακτηρισμός νανοδομών οξειδίου του χαλκού

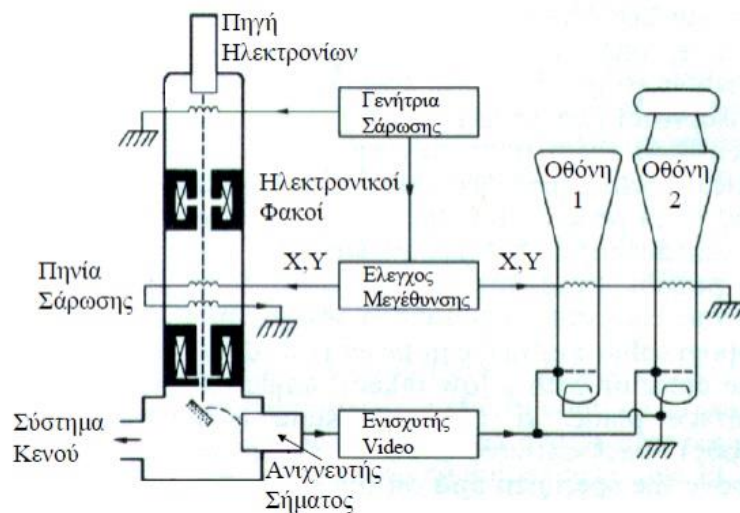
Για τη μελέτη της μορφολογίας των οξειδίων των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier. Με την μικροσκοπία σάρωσης παρατηρούμε την μορφή των νανοδομών που συντέθηκαν σε κλίμακα μερικών νανομέτρων, ενώ με την υπέρυθρη φασματοσκοπία πιστοποιούμε την ταυτότητα της ένωσής μας. Και οι δύο τεχνικές περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

4.3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μία πολύ διαδεδομένη στον τομέα του χαρακτηρισμού δομών μέθοδος, λόγω της ευκολίας που παρουσιάζει στη χρήση της, αλλά και της καλής μεγέθυνσης που μπορεί να προσφέρει. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργείται είτε από την εκπομπή ηλεκτρονίων λόγω θέρμανσης κάποιου μεταλλικού ελάσματος, είτε με την εκπομπή ηλεκτρονίων από μια αιχμηρή ακίδα, λόγω εφαρμογής υψηλής διαφοράς δυναμικού και με την ευθυγράμμισή τους με τη χρήση φακών. Στη συνέχεια, η δέσμη οδηγείται με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών στην επιφάνεια προς μελέτη. Η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης δημιουργεί εκπομπή, τόσο ηλεκτρονίων όσο και φωτονίων, η συλλογή των οποίων με κατάλληλους ανιχνευτές μπορεί να δώσει πληροφορίες για την τοπολογία αλλά και για τη σύσταση του δείγματος (εικόνα 36, 37).



Εικόνα 36: Αρχή λειτουργίας FE-SEM.



Εικόνα 37: Σχηματική παράσταση λειτουργίας SEM.

Για τη μελέτη των νανοδομών χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δευτερογενών ηλεκτρονίων. Όταν τα ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας προσπίπτουν στην επιφάνεια στερεών σωμάτων στο κενό, τότε από την επιφάνεια του σώματος ανακλώνται πρωτογενή ή εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια, τα οποία υποβλήθηκαν σε ελαστική κρούση μικρής ενεργού διατομής ή και μετωπικής φύσης με τους πυρήνες των ατόμων. Τα εκπεμπόμενα ή δευτερογενή

ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρότερης ενέργειας σε σχέση με τα ανακλώμενα και προέρχονται από το εσωτερικό του δείγματος, μετά τη διείσδυση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και είναι αποτέλεσμα ιονισμού των ατόμων του δείγματος. Αυτά τα ανακλώμενα ή δευτερογενή, μπορούν να ανιχνευθούν κατάλληλα, να ενισχυθεί το σήμα τους και να ληφθεί μία εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 1-50 keV, η οποία, αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης (συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα) καταλήγει να έχει μία διάμετρο 2-10nm. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την υπό μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X, αλλά προκαλείται και φωταύγεια. Όλα τα σήματα, αλλά κυρίως των δευτεροταγών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στην συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση της δέσμης η οποία προσπίπτει στην φθορίζουσα οθόνη, ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί την δέσμη του μικροσκοπίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι να εμφανίζεται μεγεθυμένη εικόνα στην φθορίζουσα οθόνη της επιφάνειας που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου (εικόνα 38). [90]



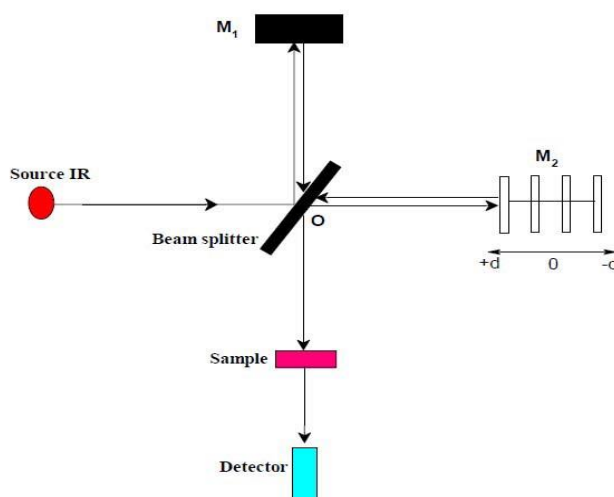
Εικόνα 38: Μοντέλο JSM-7401f της εταιρείας JEOL που χρησιμοποιεί το τμήμα μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.

4.3.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FT-IR)

Την επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία έφερε η ανάπτυξη των φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς. Η χρήση των οργάνων αυτών αναπτύχθηκε βαθμιαία, και τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί σημαντικότερα σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών, λόγω της υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν.

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από το δείγμα, συναρτήσει της συχνότητας. Το μόριο απορροφά ενέργεια $\Delta E = h\nu$ από την IR πηγή (που εκπέμπει ακτινοβολία έντασης I) σε κάθε δονητική μετάβαση και τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR. Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα και η μαθηματική επεξεργασία του συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR.

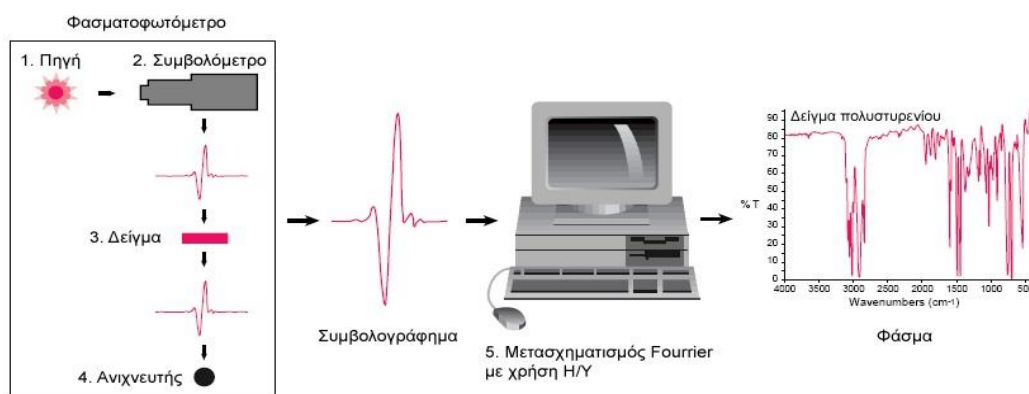
Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά το σχεδίασε ο Michelson το 1891. Είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος (εικόνα 39).



Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson.

Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών, καταγράφονται από έναν ανιχνευτή. Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη, στέλνοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M1 και το άλλο τμήμα στο M2. Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή, ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με τη διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής, μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο επιτυγχάνεται επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή (εικόνα 40).



Εικόνα 40: Διαδικασία λειτουργίας του FT-IR.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα. Η υπεροχή των FT-IR φασματοφωτόμετρων οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους, που έχουν ως αποτέλεσμα: (α) όλες οι συχνότητες που εκπέμπονται από την πηγή να φθάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή, (β) ένα μεγάλο εμβαδόν της δέσμης να περνά μέσα από το δείγμα και (γ) η θέση του κινούμενου καθρέπτη να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια. Η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων και συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος. Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μίγματος. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγάλη ευαισθησία της στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολόμετρου Michelson, σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα που δίνουν χαμηλής ποιότητας, αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα. [91] [92]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ CuO ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

5.1 Γενικά για το κρυσταλλικό Πυρίτιο

Το πυρίτιο (γνωστό και ως silicium ή silicon) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Si, ατομικό αριθμό 14 και ατομική μάζα 28.0855 amu. Είναι τετρασθενές μεταλλοειδές, ανήκει στην ομάδα 14 (πρώην IVA) του περιοδικού πίνακα, μαζί με τον άνθρακα (C), το γερμάνιο (Ge), τον κασσίτερο (Sn) και το μόλυβδο (Pb). Αυτό σημαίνει ότι έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα και είναι ηλεκτροθετικότερο και λιγότερο δραστικό από ότι ο άνθρακας, πιο δραστικό δε από το γερμάνιο (εικόνα 41).



Εικόνα 41: Το κρυσταλλικό Πυρίτιο (Si).

Η αμφισβήτηση γύρω από τη φύση του πυριτίου χρονολογείται από την ανακάλυψή του. Παράχθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά σε καθαρή μορφή το 1823. Το 1808 του δόθηκε το λατινικό όνομα silicium (στα ελληνικά μεταφράζεται ως «πυρόλιθος») και το 1817 προτάθηκε και υιοθετήθηκε το

όνομα silicon, στην αγγλική γλώσσα. Η ονομασία αυτή παραμένει σε χρήση σε αρκετές γλώσσες.

Το πυρίτιο είναι το όγδοο κατά μάζα, σε αφθονία χημικό στοιχείο στο σύμπαν, αλλά σπανίως βρίσκεται σε χημικά καθαρή στοιχειακή μορφή στη φύση. Η πιο συνηθισμένη μορφή του, τόσο στη διαστρική σκόνη, όσο και σε αστεροειδείς, δορυφόρους και πλανήτες είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και διάφορες άλλες πυριτικές ενώσεις. Πάνω από το 90% του φλοιού της Γης αποτελείται από πυριτιούχα ορυκτά, γεγονός που το καθιστά το δεύτερο κατά μάζα σε αφθονία, χημικό στοιχείο στον πλανήτη μας (περίπου 28%), μετά από το οξυγόνο (O).

Το πυρίτιο και οι ενώσεις του έχουν πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Το περισσότερο πυρίτιο χρησιμοποιείται εμπορικά χωρίς να διαχωριστεί και συχνά με λίγη επεξεργασία των ενώσεών του που λαμβάνονται από τη φύση. Αυτό περιλαμβάνει την απευθείας χρήση πυριτιούχων ενώσεων με τη μορφή πηλού, άμμου και πετρωμάτων. Τα πυριτικά άλατα χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή τσιμέντου και στόκου, και όταν συνδυάζεται με άμμο και χαλίκια, παράγεται μπετόν. Πυριτικά άλατα παράγουν επίσης λευκά κεραμικά, όπως είναι η πορσελάνη και συνδυασμός άμμου, σόδας ή και ασβέστη παράγει διάφορα παραδοσιακά είδη γυαλιού.

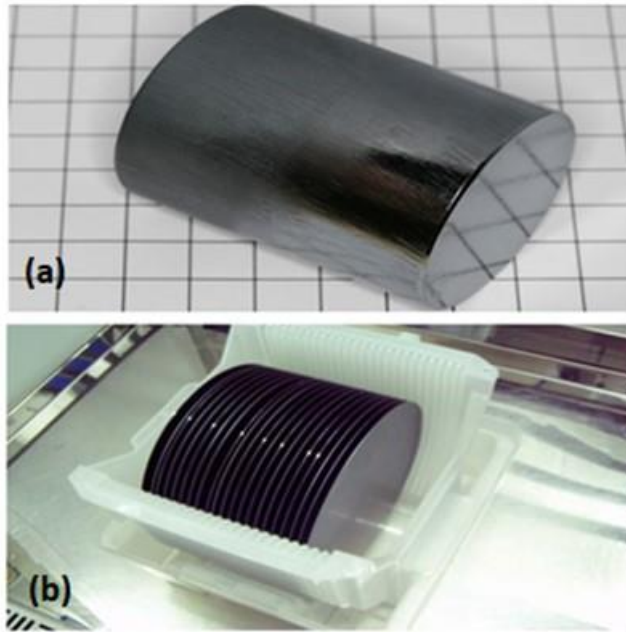
Πιο σύγχρονες πυριτιούχες ενώσεις, όπως το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) παράγουν λειαντικά και υψηλής αντοχής κεραμικά. Ακόμη, το πυρίτιο είναι η βάση διαφόρων συνθετικών πολυμερών, όπως οι σιλικόνες, που είναι μια τάξη πολυμερών που περιέχουν πυρίτιο, άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο (με γενικό τύπο $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, όπου τα R δεν είναι πάντα τα ίδια και είναι μονοσθενής οργανική ρίζα και όχι αποκλειστικά αλκύλιο).

Το ίδιο το στοιχειακό πυρίτιο έχει επίσης τεράστια σημασία για τη σύγχρονη παγκόσμια οικονομία. Το περισσότερο στοιχειακό πυρίτιο χρησιμοποιείται στην κατεργασία του χάλυβα, στη «βαφή» αλουμινίου και σημαντικές χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν πολύ το καθαρό πυρίτιο για την παραγωγή ημιαγωγών για ηλεκτρονικές συσκευές.

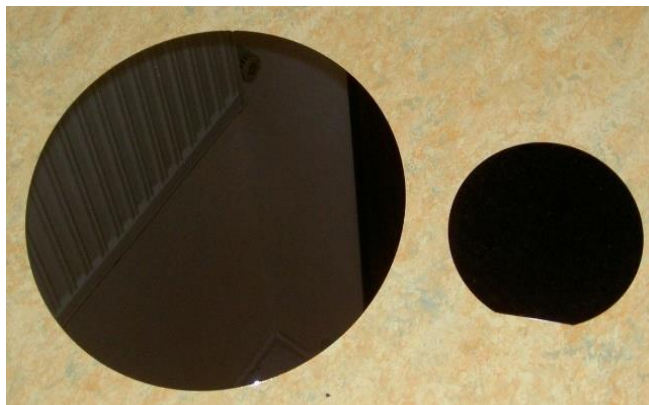
Το πυρίτιο είναι κύριο συστατικό των περισσότερων ημιαγωγικών συστημάτων. Οι ημιαγωγικές ιδιότητες των ημιαγωγών πυριτίου παραμένουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του γερμανίου. Επιπλέον, το φυσικό του οξείδιο (SiO_2) είναι πιο εύχρηστο και έτσι σχηματίζεται καλύτερο ζεύγος ημιαγωγών-διηλεκτρικών, σε σχέση με κάθε άλλο γνωστό υλικό. Το ποσοστό του εμπορικά αξιοποιούμενου πυριτίου που χρησιμοποιείται σε τέτοιες εφαρμογές είναι σχετικά μικρό (< 10%), αλλά ίσως είναι το πλέον χρήσιμο για τη σύγχρονη οικονομία. Αυτό, διότι αποτελεί τη βάση των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και ιδιαίτερα των μικροσίπ, που αποτελούν με τη σειρά τους τη βάση των ηλεκτρονικών υπολογιστών, σε όλες τους τις μορφές, που απαιτεί σε μεγάλο βαθμό η σύγχρονη τεχνολογία και ο σύγχρονος τρόπος ζωής.

Το πυρίτιο είναι απαραίτητο στοιχείο στη βιολογία, αν και φαίνεται ότι ειδικά για τα περισσότερα ζώα αποτελεί απλά ιχνοστοιχείο. Ωστόσο, αρκετά είδη θαλάσσιων σπόγγων καθώς και μικροοργανισμών, όπως τα διάτομα και τα ακτινόζωα, χρησιμοποιούν σκελετικές δομές που περιέχουν πυρίτιο. Επιπροσθέτως, το πυρίτιο συχνά αποτελεί συστατικό των φυτικών ιστών, όπως στο φλοιό και στο ξύλο (δηλαδή στον ξυλώδη ιστό) του *Chrysobalanaceae* και τα πυριτιούχα κύτταρα και πυριτιούχα τριχώματα του *Cannabis sativa*, του *Equisetum* και πολλών άλλων ποωδών φυτών. [93]

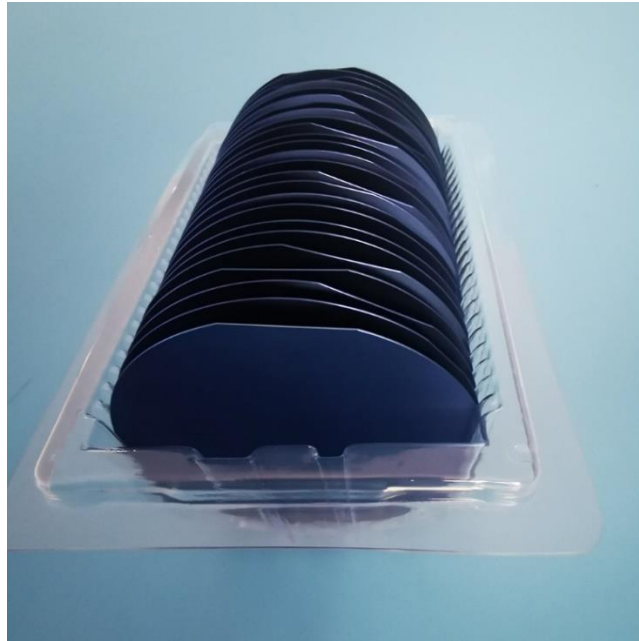
Σε διάφορες επιστήμες το πυρίτιο χρησιμοποιείται ευρέως ως υπόστρωμα σε μορφή δισκίου, λόγω της ιδιότητάς του να είναι ημιαγωγίμο. Τα δισκία αυτά χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα για την παραγωγή των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οι διαστάσεις τους ποικίλουν. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δισκία πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου με διάμετρο 3 ίντσες και πάχος 375 μm (εικόνα 42, 43, 44).



Εικόνα 42: Δισκία πυριτίου πριν (a) και μετά (b) τον τεμαχισμό τους.



**Εικόνα 43: Δισκία πυριτίου σε διαφορετικά μεγέθη
(αριστερά: 4 ίντσες, δεξιά: 2 ίντσες).**



Εικόνα 44: Δισκία θερμικού οξειδίου του πυριτίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

6.1 Στάδια Υδροθερμικής Ανάπτυξης Νανοδομών Οξειδίου του Χαλκού

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη νανοδομών οξειδίου του χαλκού είναι η υδροθερμική και διακρίνεται σε δύο στάδια.

Το πρώτο περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός υμενίου (seeding layer) στην επιφάνεια του υποστρώματος δισκίων φυσικού οξειδίου του πυριτίου/θερμικού οξειδίου του πυριτίου (Si/SiO₂-wafers) με πηκτώματα γέλης, δηλαδή σημείων πυρήνωσης αποτελούμενων από νανοσωματίδια CuO. Τα πηκτώματα γέλης χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες. Στην **1^η κατηγορία** παρασκευάστηκαν διαλύματα αιθανόλης (EtOH – C₂H₅OH) με σκόνη οξικού χαλκού [Copper(II) Acetate Monohydrate - Cu(CH₃COO)₂*H₂O] παρουσία βάσης, με τελική συγκέντρωση C=10mM. Για ευκολία τα διαλύματα αυτά ονομάστηκαν C*-gels. Στη **2^η κατηγορία** παρασκευάστηκαν διαλύματα αιθανόλης με σκόνη οξικού χαλκού παρουσία βάσης και προστέθηκε αιθυλενογλυκόλη [Ethylene Glycol ή EG - (CH₂OH)₂], με τελική συγκέντρωση C=10mM. Τα διαλύματα αυτά ονομάστηκαν CEG*-gels. Στην **3^η κατηγορία** παρασκευάστηκε διάλυμα αιθανόλης με σκόνη οξικού χαλκού και προσθέσαμε αιθανολαμίνη (Ethanolamine ή EA - HOCH₂CH₂NH₂), με τελική συγκέντρωση C=40mM. Το διάλυμα αυτό ονομάστηκε CEA-gel.

Η βάση που χρησιμοποιήθηκε στις δύο πρώτες κατηγορίες ήταν πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σε αιθανόλη (Potassium Hydroxide in Ethanol ή KOH in EtOH) διαφορετικής συγκέντρωσης για κάθε πήκτωμα γέλης (C=30mM και C=250mM), το οποίο προστέθηκε σε άλας χαλκού σε διαφορετικές αναλογίες [1:3, 1:6 και 1:8 (v/v)], με τελική συγκέντρωση πηκτωμάτων γέλης C=10mM [94].

Το δεύτερο στάδιο της μεθόδου περιλαμβάνει την υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών οξειδίου του χαλκού επάνω στο επιστρωμένο υπόστρωμα. Το διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO αποτελείτο από απιοντισμένο νερό (anionic water), σκόνη ενυδατωμένου νιτρικού χαλκού [copper(II) nitrate hemi-pentahydrate - Cu(NO₃)₂*3H₂O], κρυστάλλους εξαμεθυλενοτετραμίνης [Hexamethylenetetramine ή HMTA – (CH₂)₆N₄] και

σκόνη ουρίας [urea – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], τελικής συγκέντρωσης $C=40\text{mM}$ (εικόνα 45). Η θερμοκρασία υδροθερμικής ανάπτυξης διατηρήθηκε μεταξύ $83\text{-}87^\circ\text{C}$ και ο χρόνος ανάπτυξης για τα δείγματα των πειραμάτων που έλαβαν χώρα κυμάνθηκε μεταξύ 1h-4h.



Εικόνα 45: Διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO .

(Αριστερά: πριν την τοποθέτηση των επικαλυμμένων δισκίων Si/SiO_2 στο υδρόλουτρο, δεξιά: κατόπιν τοποθέτησής τους στο υδρόλουτρο). Παρατηρούμε ότι το διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών μετατρέπεται από γαλανό χρώμα σε μαύρο (συνθήκη καταβύθισης οξειδίου του χαλκού).

Ο σχηματισμός νανοδομών μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μια πηγή ιόντων χαλκού (Cu^+) και μία ουσία που να λειτουργεί ως παράγοντας υποβοήθησης της καταβύθισης. Ο συνδυασμός αυτών βοηθά ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση και ο σχηματισμός νανοδομών CuO . Συνήθως ως πηγή ιόντων χαλκού χρησιμοποιούνται οι εξής ενώσεις: νιτρικός χαλκός [copper nitrate- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$], χλωριούχος χαλκός [copper chloride- CuCl_2] και οξικός χαλκός [copper acetate- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. Για να ολοκληρωθεί η καταβύθιση του οξειδίου χρησιμοποιείται συνήθως ουρία και HMTA γιατί έχουν χαμηλή θερμοκρασία υδρόλυσης ($<100^\circ\text{C}$) και σχετικά ρυθμιζόμενο ρυθμό υδρόλυσης. Η χρήση ισχυρών βάσεων (π.χ. NaOH) για την καταβύθιση αποφεύγεται, διότι αφενός μεν περίσσεια ισχυρής βάσης επαναδιαλυτοποιεί το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ με

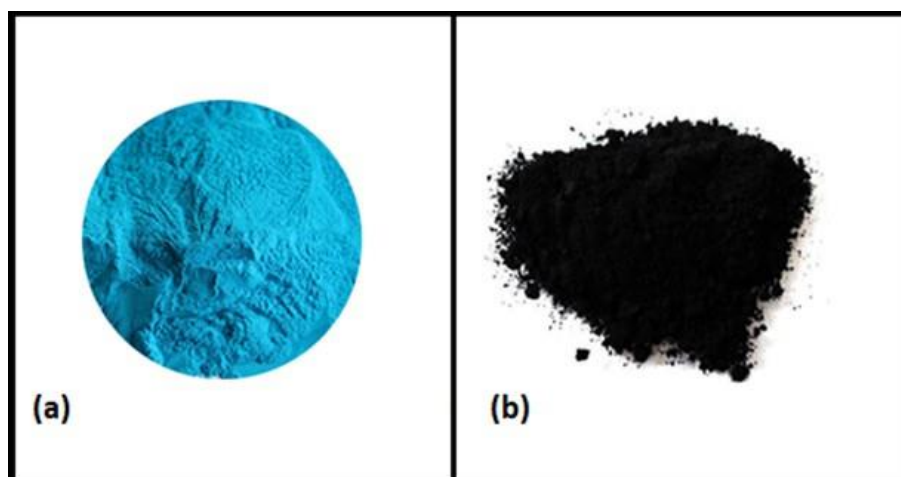
σχηματισμό διαλυτών υδροξυ-συμπλόκων του χαλκού, αφετέρου δε το ίζημα $\text{Cu}(\text{OH})_2$ προσροφά σχετικώς μεγάλες ποσότητες νατρίου από τις οποίες είναι δύσκολο να απαλλαγεί με εκπλύσεις. [95]

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ με ΗΜΤΑ και ουρία για την υδροθερμική ανάπτυξη.

Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα:

- $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCHO} + 4\text{OH}^- + 4\text{NH}_4^+$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2(\text{NO}_3)^-$
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

Το υδροξείδιο του χαλκού είναι μία στερεή ουσία χρώματος ανοιχτό γαλάζιο. Υγρά διαλύματα παρουσία υδροξειδίου του χαλκού μετατρέπονται αργά κατόπιν θέρμανσης σε μαύρα λόγω του σχηματισμού οξειδίου του χαλκού. Το οξείδιο του χαλκού είναι μία ανόργανη ένωση που βρίσκεται σε μαύρη στερεά μορφή (εικόνα 46). [96]



Εικόνα 46: Σκόνες υδροξειδίου του χαλκού (a) και οξειδίου του χαλκού (b).

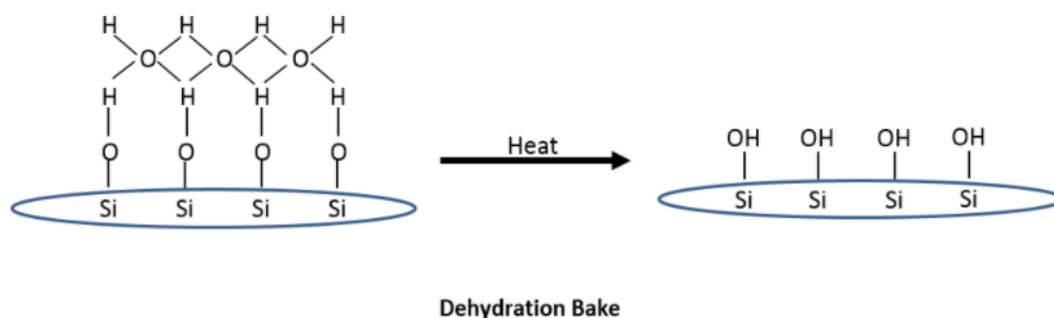
Σύμφωνα με έρευνες, με τη χρήση ΗΜΤΑ η μοναδική δομή νανοδομών οξειδίου του χαλκού που μπορεί να σχηματιστεί είναι νανοφύλλα. [97]

6.2 Στόχος της Εργασίας

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι κατ' αρχάς ο προσδιορισμός του καταλλήλου πηκτώματος γέλης και η μελέτη του τρόπου επίδρασης των διαφορετικών συνθηκών κατά τη διαδικασία των επιστρώσεων στην τελική μορφολογία των νανοδομών CuO, και εν συνεχεία η μελέτη της συμβατότητας των διαδικασιών αυτών με την οπτική λιθογραφία θετικού και αρνητικού τόνου.

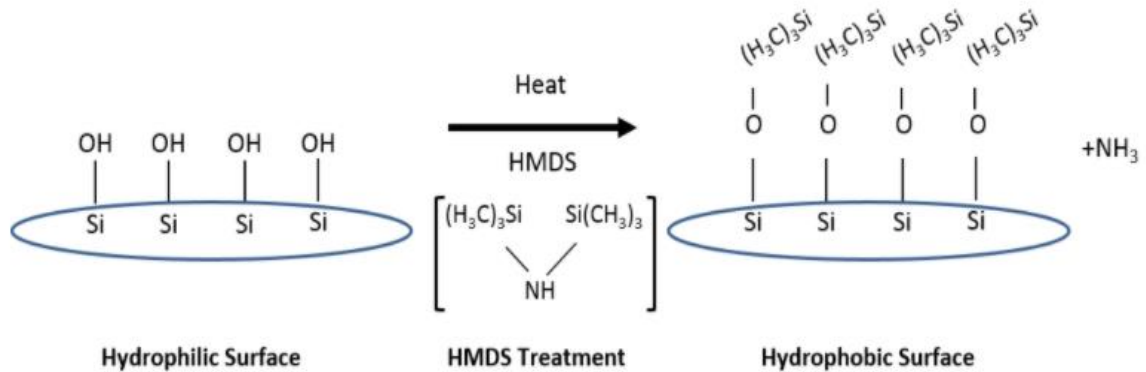
Συγκεκριμένα, οι παράγοντες που μελετήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία ήταν: (α) το είδος του υποστρώματος, (β) το είδος του πηκτώματος γέλης, (γ) η παλαιότητα του πηκτώματος γέλης, (δ) η θερμοκρασία ανόπτησης (annealing) του στρώματος πυρήνωσης, (ε) η ταχύτητα περιστροφής του περιστροφικού επιστρωτή, (στ) η χρήση HMDS πριν την επίστρωση με sol-gel και (ζ) ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα της υδροθερμικής ανάπτυξης.

Ορισμένες επιφάνειες ημιαγωγών, όπως είναι το SiO₂, SiN, κ.ά. είναι από τη φύση τους υδρόφιλες λόγω της απορρόφησης στρώματος νερού από την υγρασία του περιβάλλοντος. Αυτό το στρώμα νερού μπορεί να προκαλέσει πλήρη αποκόλληση του φωτοπολυμερικού υμενίου. Για να διασφαλιστεί η πρόσφυση κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής ανάπτυξης των νανοδομών, αυτές οι υδρόφιλες επιφάνειες πρέπει να μετατρέπονται σε υδρόφοβες. Η εφαρμογή HMDS είναι μια κοινή μέθοδος για την επίτευξη της επιφανειακής υδροφοβικότητας που απαιτείται για την καλύτερη πρόσφυση του φωτοπολυμερικού υμενίου. [98]



Εικόνα 47: Επαρκής εκρόφηση του νερού μπορεί συνήθως να επιτευχθεί με τη θέρμανση του υποστρώματος στους 140-160°C. Στην επιφάνεια εξακολουθούν να υπάρχουν ομάδες OH, επομένως η επιφάνεια είναι ακόμη υδρόφιλη.

(1^ο στάδιο αφυδάτωσης)



Εικόνα 48: Η επιφάνεια εκτίθεται σε ατμούς HMDS.

(2^ο στάδιο αφυδάτωσης)

6.3 Αποτελέσματα και χαρακτηρισμός

Για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών των νανοδομών CuO χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι χαρακτηρισμού: (α) η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και (β) η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier. Η 1^η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη εικόνων, ώστε να μελετηθούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοδομών. Η 2^η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων των υμενίων πυρήνωσης, ώστε να επιβεβαιωθεί η δημιουργία νανοδομών CuO.

Η αναλυτική παρουσίαση της πειραματικής διαδικασίας, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα στα οποία οδηγηθήκαμε, παρατίθενται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

6.4 Πειραματική Διαδικασία

6.4.1 Μελέτη καταλληλότητας του στρώματος πυρήνωσης για υποστρώματα Si και SiO₂ μέσω της μεταβολής του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης

Αρχικά παρασκευάστηκε το πρώτο είδος πηκτώματος γέλης (εν συντομία C^{1*}-gel), με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού παρουσία βάσης, τελικής συγκέντρωσης C=10mM. Το διάλυμα αυτό θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού.



Εικόνα 49: Πήκτωμα γέλης C^{1*}

Ακολούθως, σε υπόστρωμα δισκίου πυριτίου πραγματοποιήθηκαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις σε περιστροφικό επιστρωτή, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική απόπτωση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

Το δισκίο πυριτίου κόπηκε σε τεταρτημόρια επωνομαζόμενα C8-A,B,C,D όπου τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 1h, 2h, 3h και 4h αντιστοίχως.

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας αυτής, ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

Την ίδια διαδικασία ακολουθήσαμε και για τα δείγματα C9-A,B,C,D με τη μοναδική διαφορά να εντοπίζεται στο είδος υποστρώματος το οποίο ήταν θερμικό οξειδίο του πυριτίου.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Στο τελικό στάδιο της ξήρασης τα δείγματα C8-D και C9-D απορρίφθηκαν λόγω αποκόλλησης του σχηματιζόμενου υμενίου από τα αντίστοιχα υποστρώματα. Συμπερασματικά, ανεξαρτήτως υποστρώματος δεν ευνοείται η ανάπτυξη νανοδομών CuO σε 4h growth πιθανότητα λόγω υψηλών διεπιφανειακών τάσεων.

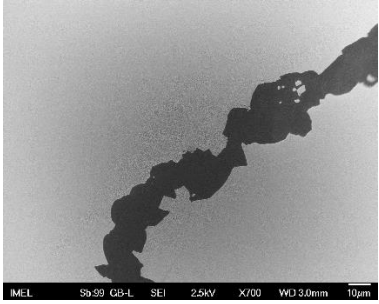
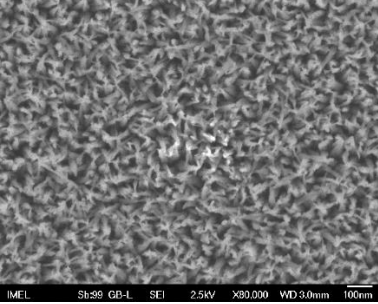
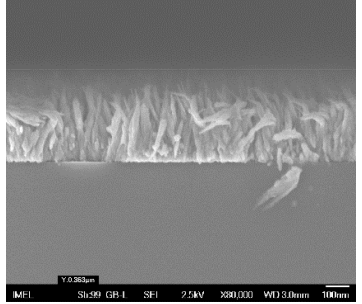
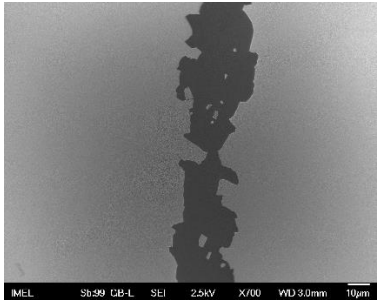
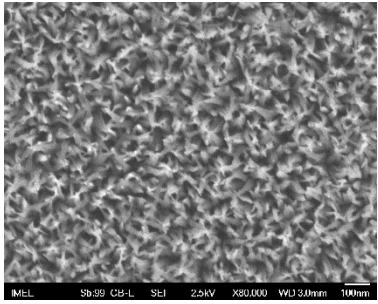
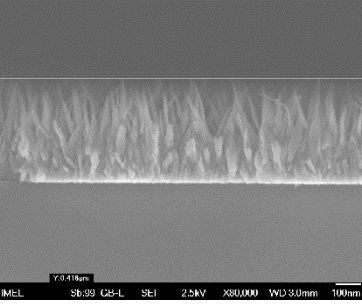
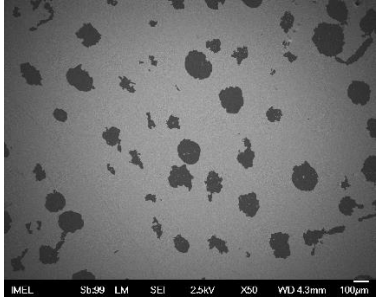
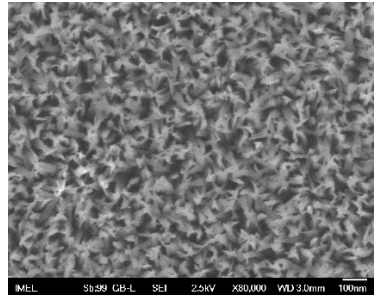
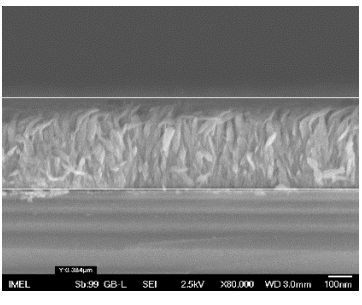
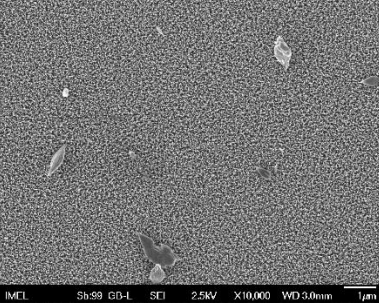
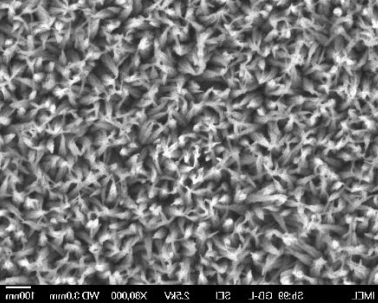
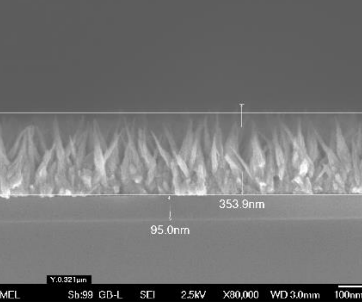
Πίνακας 2: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C8-A,B,C,D.

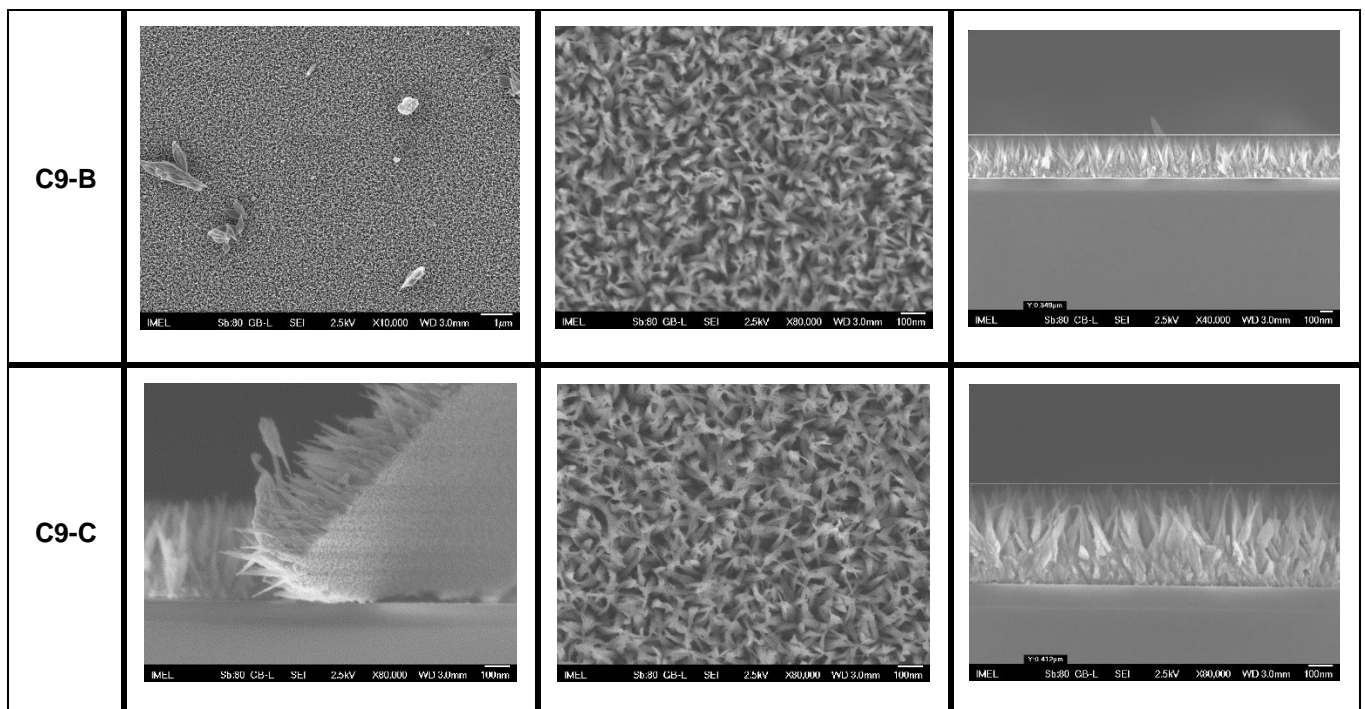
Δείγμα (Si)		Πήκτωμα γέλης (pH=7)			Επιστρώσεις				Υδροθερμική ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C8	A	C ₁ *	10	1/3	3000	350	5	10	40	0.1%	1
	B										2
	C										3
	D										4

Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C9-A,B,C,D.

Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα γέλης (pH=7)			Επιστρώσεις				Υδροθερμική ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C9	A	C ₁ *	10	1/3	3000	350	5	10	40	0.1%	1
	B										2
	C										3
	D										4

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C8-A,B,C και C9-A,B,C στο SEM.

Δείγμα	Χαρακτηριστική εικόνα	x80.000	Κάθετη τομή
C8-A			
C8-B			
C8-C			
C9-A			



Παρατηρήσεις:

Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες ευνοείται ο σχηματισμός νανοφύλλων (nanoleaves) παρόμοιας αρχιτεκτονικής μεταξύ των 6 δειγμάτων. Περαιτέρω, σε αντίθεση με τα δείγματα C8, στα δείγματα C9 έγινε υπερανάπτυξη νανοδομών σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας.

- **C8-A,B,C:** Σε υπόστρωμα πυριτίου, ανεξαρτήτως χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO, το σχηματιζόμενο υμένιο αποκολλήθηκε μερικώς σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας των δειγμάτων. Η αποκόλληση του στρώματος πυρήνωσης είναι περισσότερο εμφανής στα δείγματα εκείνα των οποίων η διάρκεια παραμονής στο διάλυμα της υδροθερμικής ανάπτυξης ξεπέρασε τις 2h. Αναφορά γίνεται στο δείγμα C8-C (3h growth) το οποίο φαίνεται στις εικόνες SEM, καθώς επίσης και στο δείγμα C8-D (4h growth) του οποίου το σχηματιζόμενο υμένιο νανοδομών αποκολλήθηκε πλήρως κατά την ξήρανση, λόγω υψηλών διεπιφανειακών τάσεων.
- **C9-A,B,C:** Σε αντίθεση με το υπόστρωμα πυριτίου, στο υπόστρωμα θερμικού οξειδίου του πυριτίου τα υμένια νανοδομών είχαν καλύτερη

πρόσφυση και δεν παρατηρήθηκε αποκόλληση των σχηματιζόμενων υμενίων CuO ακόμα και για διάρκεια υδροθερμικής ανάπτυξης μέχρι και 2h. Στις 3h υδροθερμικής ανάπτυξης (C9-C) μέρος του στρώματος πυρήνωσης αποκολλήθηκε και στις 4h υδροθερμικής ανάπτυξης (C9-D) το υμένιο νανοδομών αποκολλήθηκε πλήρως κατά το στάδιο της ξήρανσης.

Συμπερασματικά, καλύτερη πρόσφυση του στρώματος πυρήνωσης για την παρούσα πειραματική μελέτη ευνοείται σε υπόστρωμα θερμικού οξειδίου του πυριτίου σε χρόνους παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης CuO: 1h και 2h.

Στο γραφήμα 1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα μέσα ύψη των νανοδομών και για τα δύο υποστρώματα συναρτήσει της διάρκειας της υδροθερμικής ανάπτυξης. Παρατηρείται ότι στο μεν υπόστρωμα θερμικού οξειδίου υπάρχει συνεχής αύξηση των μέσων υψών, ενώ στο υπόστρωμα πυριτίου φαίνεται να αγγίζει ένα είδος plateau. Πιθανότατα μετά το πέρας των 3h να ευνοείται περαιτέρω η ανάπτυξη κατά την οριζόντια διεύθυνση και η πλήρωση των ενδιάμεσων πόρων.

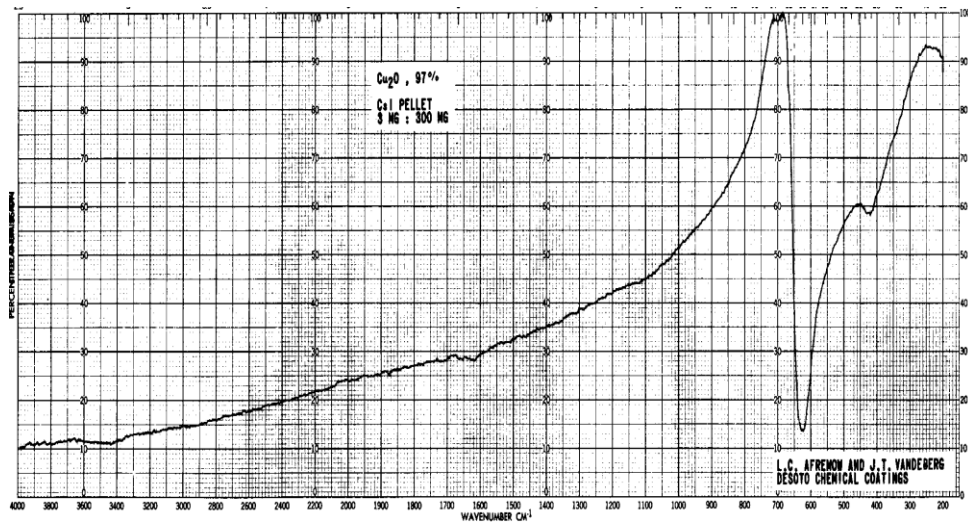


Γράφημα 1: Μήκος των νανοδομών CuO υποστρώματος Si (μπλε χρώμα) και SiO₂ (κόκκινο χρώμα) σε διαφορετικούς χρόνους υδροθερμικής ανάπτυξης.

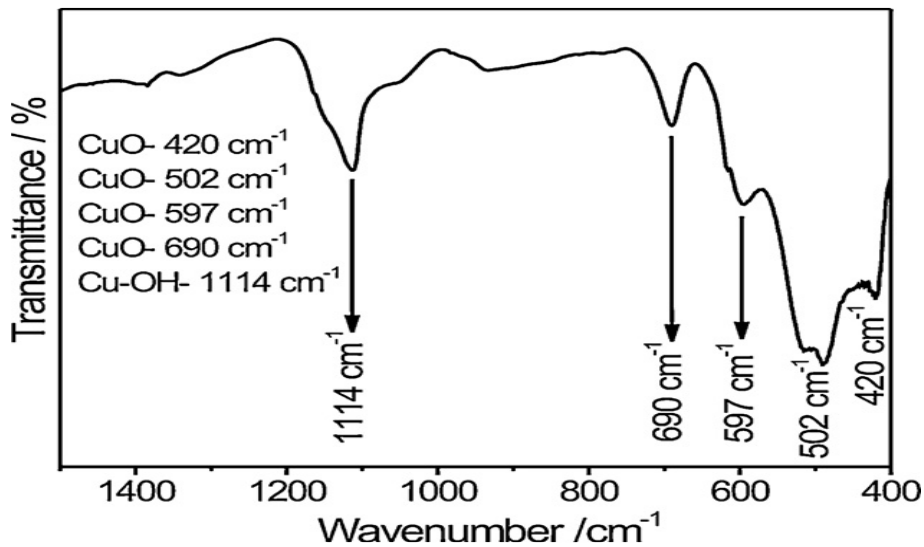
Χαρακτηρισμός με FT-IR

Η Υπέρυθη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη ενός υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης, όπως αναφέρθηκε αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 4. Το φάσμα το οποίο επιλέχθηκε ως πρότυπο, είναι αυτό του γραφήματος 2 και λήφθηκε από την τράπεζα δεδομένων «webbooks.nist». [99] Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία και με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για το χαρακτηρισμό των νανοδομών οξειδίου του χαλκού με φασματοσκοπία FT-IR, έχει παρατηρηθεί ότι οι κύριες καμπύλες απορρόφησης λαμβάνονται στους $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$, $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, $\sim 590\text{ cm}^{-1}$, $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 420\text{ cm}^{-1}$ κυματαριθμούς (γράφημα 3) (2013, Materials Research Bulletin). [100] Στους $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μία κορυφή που οφείλεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Cu–OH, λόγω υγρασίας. Οι ζώνες απορρόφησης που παρατηρήθηκαν μεταξύ 490 cm^{-1} και 690 cm^{-1} αποδίδονται στο «τέντωμα» του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου του οξειδίου του χαλκού (Cu–O). Παρατηρήθηκαν επίσης ισχυρές διπλές κορυφές στους 590 cm^{-1} και 500 cm^{-1} που αποδίδονται στη χαρακτηριστική επιμήκυνση των δονήσεων στο μονοκλινικό κρυσταλλικό CuO. Ως εκ τούτου, η ανάλυση FT-IR αποκάλυψε την ανόργανη συνιστώσα στο δείγμα, δηλαδή το μονοκλινικό CuO με την κρυσταλλική του δομή. Οι χαμηλής εντάσεως κορυφές στα $\sim 420\text{ cm}^{-1}$, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν επίσης στο CuO. Ωστόσο, το μέγεθός τους που βρίσκεται στα όρια θορύβου του οργάνου, δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. [101] [102] [103] [104] [105]

Σύμφωνα με τα φάσματα των γραφημάτων 3 και 4 ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι η καμπύλη απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών $\sim 450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, η οποία φαίνεται να αποτελείται από δύο (στο φάσμα του γραφήματος 3) και τρεις (στο φάσμα του γραφήματος 4) διαφορετικές κορυφές, που εντοπίζονται στους $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 510\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ και βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.



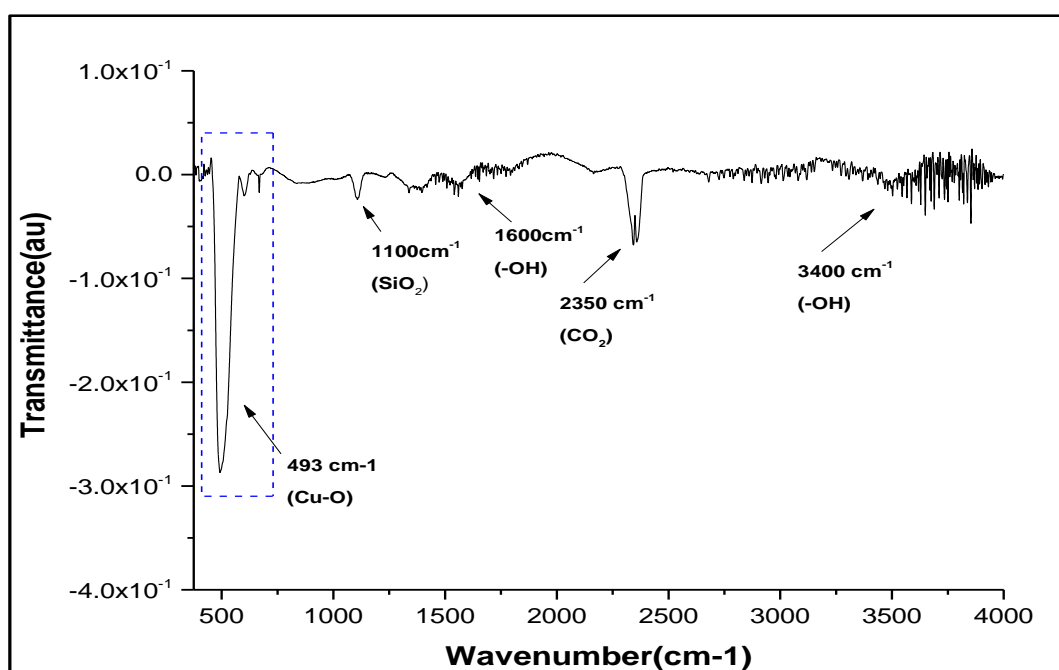
Γράφημα 2: Φάσμα FT-IR CuO από τράπεζα δεδομένων («webbooks.nist»). [99]



Γράφημα 3: Φάσμα FT-IR δείγματος νανοδομών CuO (2013, Materials Research Bulletin). [100]

Χαρακτηριστικό φάσμα που λήφθηκε από τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν είναι αυτό του Γραφήματος 4. Όπως παρατηρείται στο γράφημα αυτό, χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές των καμπυλών απορρόφησης στους ~490-500 cm⁻¹, ~1100 cm⁻¹, ~1600 cm⁻¹, ~2350 cm⁻¹ και ~3400 cm⁻¹. Στους ~1100 cm⁻¹ εμφανίζεται μία κορυφή που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμού πυριτίου-οξυγόνου (Si-O). Οι ζώνες απορρόφησης που παρατηρήθηκαν μεταξύ ~490 cm⁻¹ και ~500 cm⁻¹ (διπλή κορυφή) αποδίδονται στο «τέντωμα»

μετάλλου-οξυγόνου του οξειδίου του χαλκού. Επιπλέον, στους $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται ασθενείς κορυφές που οφείλονται στην υγρασία. Ως εκ τούτου, η ανάλυση FT-IR αποκάλυψε την παρουσία του μονοκλινικού οξειδίου του χαλκού με την κρυσταλλική δομή του. Οι κορυφές πριν τους $\sim 490\text{ cm}^{-1}$, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν επίσης στο CuO . Ωστόσο το μέγεθός τους που βρίσκεται στα όρια θορύβου του οργάνου, δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



Γράφημα 4: Χαρακτηριστικό φάσμα FT-IR οξειδίου του χαλκού.

6.4.2 Μελέτη της επίδρασης της παρουσίας HMDS σε υπόστρωμα SiO₂

Σε συνέχεια του 1^{ου} πειράματος και δεδομένου ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα τα ανέδειξε το υπόστρωμα θερμικού οξειδίου του πυριτίου, επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία με εκείνη των δειγμάτων C9-A,B,C,D στα δείγματα C10-A,B,C,D με μοναδική διαφορά την παρουσία του HMDS που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη της επιφανειακής υδροφοβικότητας που απαιτείται για την καλύτερη πρόσφυση του υμενίου.

Πιο συγκεκριμένα, σε επιφάνεια SiO₂ πραγματοποιήθηκε 1 επίστρωση με HMDS υπό κενό με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 1min με μετέπειτα θέρμανση σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 10min. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις με το C₁*-gel, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

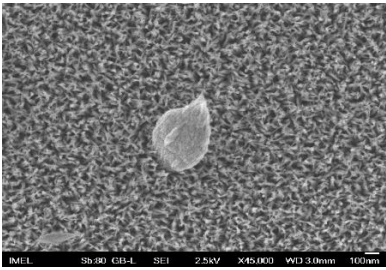
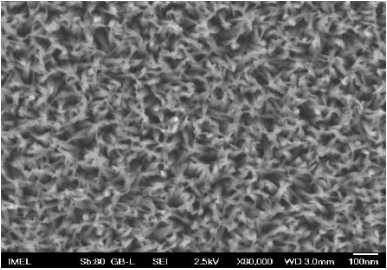
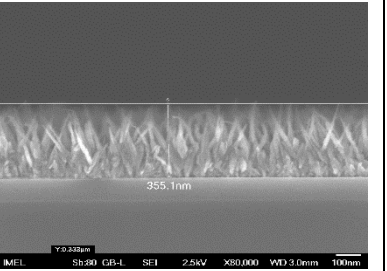
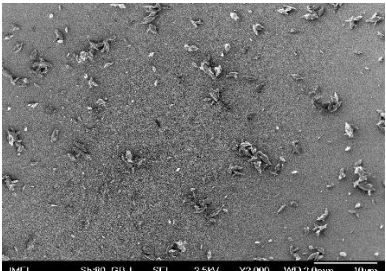
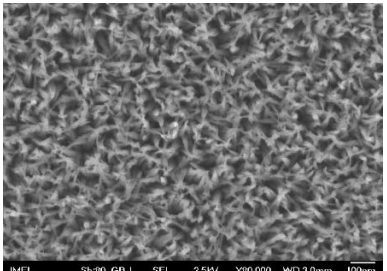
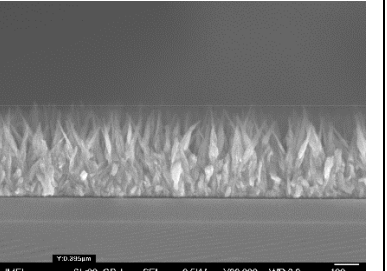
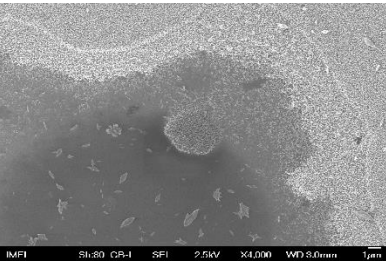
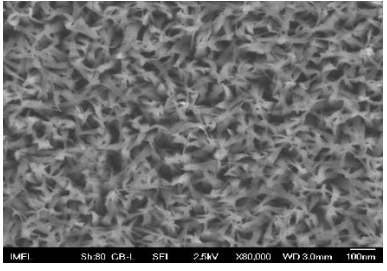
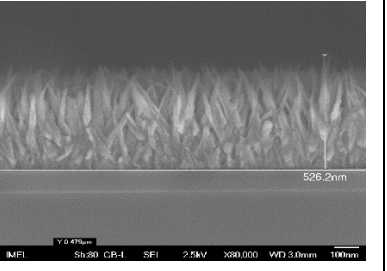
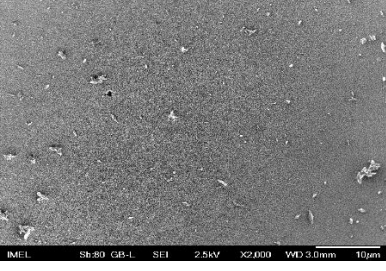
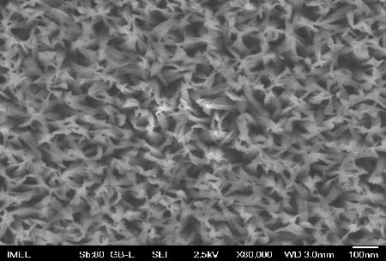
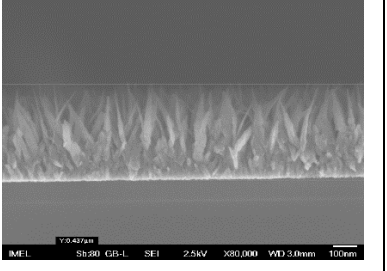
Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 1h, 2h, 3h και 4h αντιστοίχως.

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας αυτής, ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

Πίνακας 5: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C10-A,B,C,D.

Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα γέλης (pH=7)			Επιστρώσεις					Υδροθερμική ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	HMDS	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C10	A	C ₁ *	10	1/3	3000	x1 90°C/ 1min	350	5	10	40	0.1%	1
	B											2
	C											3
	D											4

Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C10-A,B,C,D στο SEM.

Δείγμα	Χαρακτηριστική εικόνα	x80.000	Κάθετη τομή
C10-A			
C10-B			
C10-C			
C10-D			

Παρατηρήσεις:

Είναι εμφανές ότι και σε αυτά τα δείγματα δημιουργήθηκε ένα υμένιο νανοφύλλων τα οποία είναι παρόμοια μεταξύ τους και μεταξύ των δειγμάτων του προηγούμενου πειράματος, ως προς τη μορφολογία.

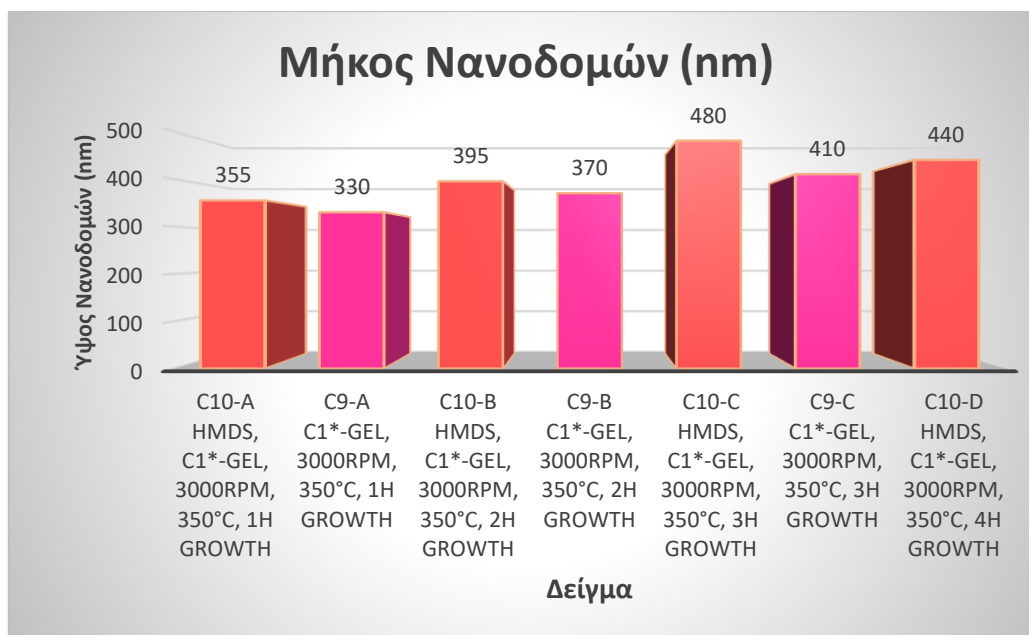
Ως προς την κάθετη τομή, παρατηρείται αύξηση στο μήκος των νανοδομών με την πάροδο του χρόνου στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης, εκτός από το τελευταίο δείγμα C10-D το οποίο στις 4h υδροθερμικής ανάπτυξης τα νανοφύλλα του μειώνονται ελαφρώς, ως προς το μήκος (Γράφημα 2). Είναι πιθανό να μην ευνοείται η κάθετη ανάπτυξη νανοδομών CuO στις 4h υδροθερμικής ανάπτυξης και για το λόγο αυτό να μην αυξάνεται εκθετικά το μήκος των νανοφύλλων.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε υπερανάπτυξη σε όλα τα δείγματα C10, όπως συνέβη και στα C9 με τη μεγαλύτερη έκταση υπερανάπτυξης να εντοπίζεται στο δείγμα C10-B. Στο δείγμα C10-C φαίνεται εμφανώς η αποκόλληση του υμενίου των νανοδομών CuO καθώς το ίδιο συνέβη και στο C10-D, το οποίο δε φαίνεται στις εικόνες SEM αλλά παρατηρήθηκε με οπτικό μικροσκόπιο (Εικόνα 50).

Φαίνεται λοιπόν ότι η παρουσία HMDS στο υπόστρωμα θερμικού οξειδίου του πυριτίου δεν έφερε θεαματικές διαφορές στα δείγματα C10 συγκριτικά με τα C9, τα οποία επιστρώθηκαν απουσία HMDS. Ίσως βελτιώθηκε ελαφρώς η πρόσφυση καθότι το δείγμα που παρέμεινε 4h στο διάλυμα growth του 1^{ου} πειράματος (C9-D) αποκολλήθηκε πλήρως το υμένιό του ενώ το αντίστοιχο δείγμα του πειράματος αυτού (C10-D) κατάφερε να παρατηρηθεί στο SEM.

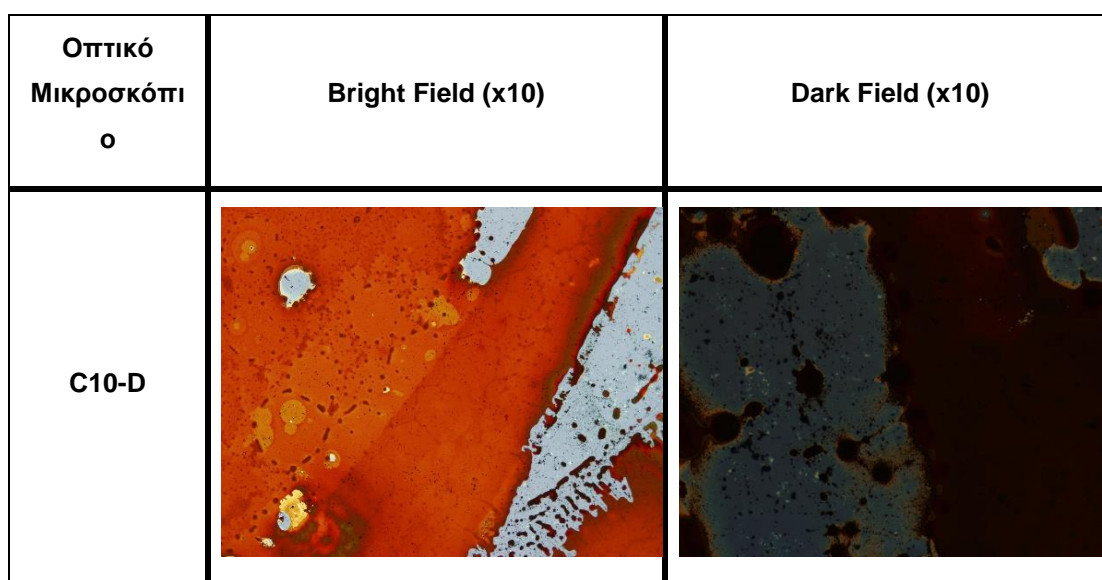
Το σίγουρο είναι ότι επιβεβαιώνεται πως ο βέλτιστος χρόνος υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO είναι 1h και 2h. Σε αυτή τη χρονική διάρκεια δεν παρατηρείται αποκόλληση του υμενίου των νανοφύλλων, αντιθέτως υπάρχει ομοιομορφία.

Στο Γράφημα 2 φαίνεται η διαφορά στο μήκος των νανοφύλλων για τα δείγματα C9 απουσία HMDS και C10 παρουσία HMDS σε υπόστρωμα θερμικού οξειδίου του πυριτίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσία HMDS η κάθετη ανάπτυξη των νανοδομών CuO ευνοείται περισσότερο από ότι απουσία αυτού.



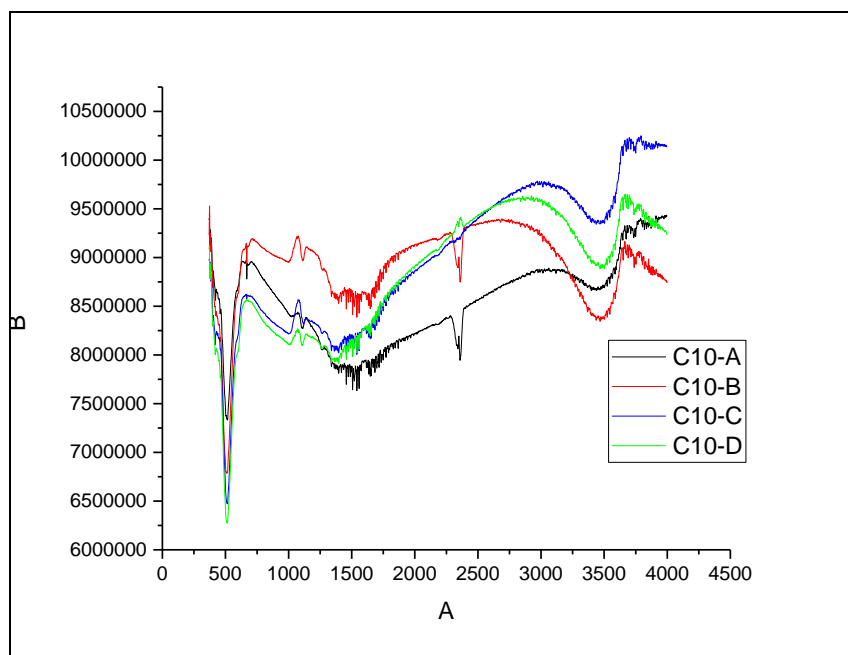
Γράφημα 5: Μήκος των νανοδομών CuO υποστρώματος SiO₂ σε διαφορετικούς χρόνους υδροθερμικής ανάπτυξης παρουσία (δείγματα C10) και απουσία (δείγματα C9) HMDS.

Απεικόνιση του δείγματος C10-D στο οποίο παρατηρείται μερική αποκόλληση του στρώματος πυρήνωσης στις εικόνες που λήφθηκαν με bright και dark field.



Εικόνα 50: Χαρακτηρισμός του δείγματος C10-D στο οπτικό μικροσκόπιο.

Χαρακτηρισμός με FT-IR



Γράφημα 6: Φάσματα FT-IR των δειγμάτων C10-A,B,C,D όπου εντοπίζεται η χαρακτηριστική δόνηση τάσης δεσμού Cu-O $\sim 500\text{ cm}^{-1}$.

Μέσω χαρακτηρισμού FT-IR παρατηρείται μία χαρακτηριστική κορυφή $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, η οποία καταδεικνύει την ύπαρξη οξειδίου του χαλκού, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

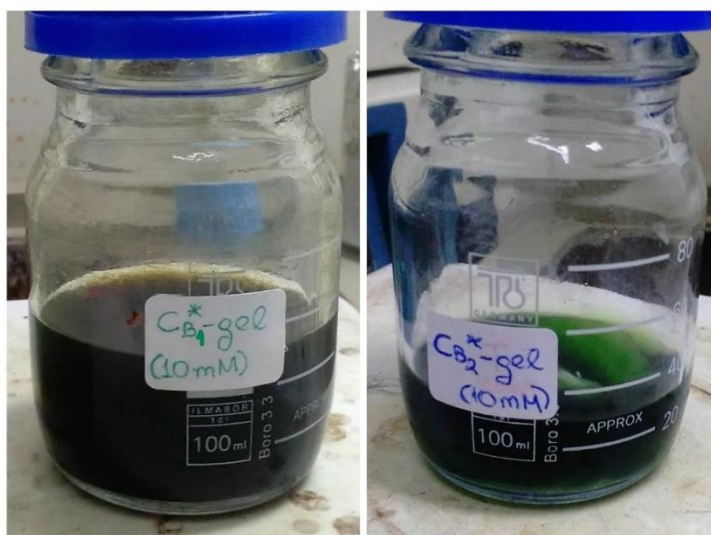
Όλα τα φάσματα των δειγμάτων που λήφθηκαν για την εργασία αυτή έχουν την ίδια χαρακτηριστική κορυφή, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη CuO.

6.4.3 Μελέτη διαφορετικών πηκτωμάτων γέλης σε δύο υποστρώματα

Στο πείραμα αυτό εξετάσθηκαν διάφορες παράμετροι παράλληλα, όπως είναι αυτή των διαφορετικών πηκτωμάτων γέλης τα οποία επιστρώθηκαν σε δύο υποστρώματα, σε δισκία πυριτίου με φυσικό οξείδιο, δείγματα C11-A,B,C και σε δισκία πυριτίου με θερμικό οξείδιο, δείγματα C12-A,B,C. Το κάθε δείγμα επιστρώθηκε με διαφορετικό πήκτωμα γέλης με τις ίδιες συνθήκες επίστρωσης και υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών για όλα τα δείγματα.

Το 1^ο sol-gel ήταν το C_{B1}^* με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού παρουσία βάσης, δηλαδή πυκνό διάλυμα KOH σε EtOH συγκέντρωσης $C=250\text{mM}$, το οποίο προστέθηκε στο άλας χαλκού σε αναλογία 1:6 (v/v), με τελική συγκέντρωση πηκτώματος γέλης $C=10\text{mM}$ και $\text{pH}=10$. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού. Με το gel αυτό επιστρώθηκαν τα δείγματα **C11-A** και **C12-A**.

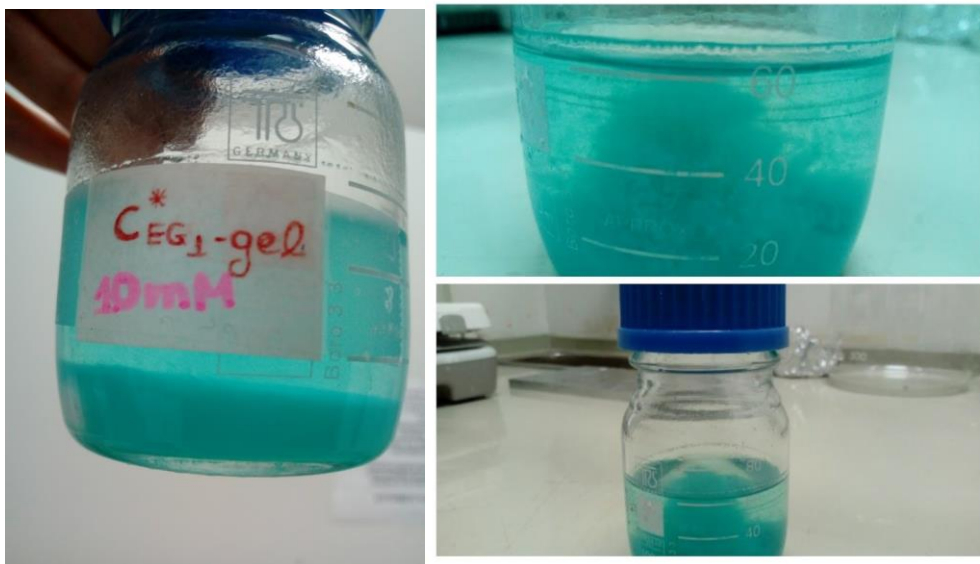
Το 2^ο sol-gel ήταν το C_{B2}^* στο οποίο ακολουθήθηκε η ίδια πορεία παρασκευής με το προηγούμενο με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στην αναλογία βάσης προς άλας χαλκού που ήταν 1:8 (v/v), με τελική συγκέντρωση πηκτώματος γέλης $C=10\text{mM}$ και $\text{pH}=9$. Με το gel αυτό επιστρώθηκαν τα δείγματα **C11-B** και **C12-B**. (Εικόνα 51)



Εικόνα 51: Πηκτώματα γέλης με διαφορετικό pH (αριστερά: C_{B1}^* -gel, δεξιά: C_{B2}^* -gel).

Το 3^ο sol-gel ήταν το C_{EG1}^* με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού και EG παρουσία βάσης, δηλαδή πυκνό διάλυμα KOH σε EtOH συγκέντρωσης

C=30mM, το οποίο προστέθηκε στο άλας χαλκού σε αναλογία 1:3 (v/v), με τελική συγκέντρωση πηκτώματος γέλης C=10mM και pH=7,5. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού. Με το gel αυτό επιστρώθηκαν τα δείγματα **C11-C** και **C12-C**. (Εικόνα 52)



Εικόνα 52: Πήκτωμα γέλης CEG1* παρουσία αιθυλενογλυκόλης.

Οι επιστρώσεις με τα C_{B1}*-gel, C_{B2}*-gel και C_{EG1}*-gel έγιναν ως εξής: 5 διαδοχικές επιστρώσεις σε περιστροφικό επιστρωτή, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

Όλα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 2h.

Μετά το στάδιο της υδροθερμικής ανάπτυξης ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, στη συνέχεια τοποθέτηση των δειγμάτων σε ποτήρι ζέσεως με απιοντισμένο H₂O σε λουτρό υπερήχων για 10min και τέλος απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

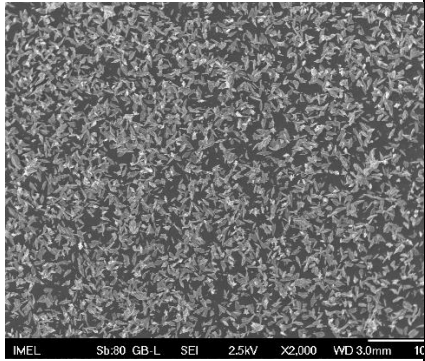
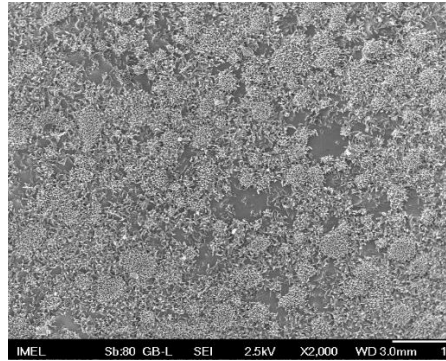
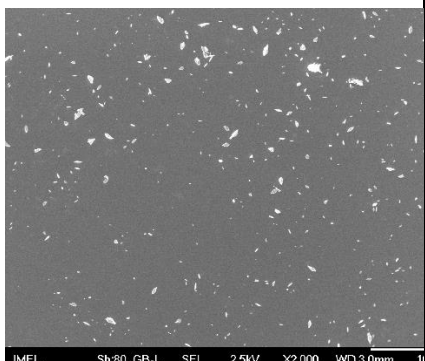
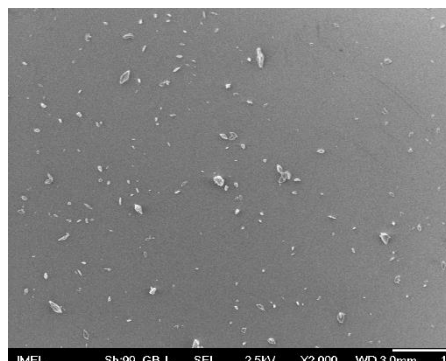
Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C11-A,B,C.

Δείγμα (Si)		Πήκτωμα γέλης				Επιστρώσεις				Υδροθερμική ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG	KOH σε EtOH	RPM (30s)	T(°C)	Επιστρώσεις	Χρόνος απόπτωσης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C11	A	C _{B1} *-gel (pH=10)	10	-	250 mM (1/6)	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	B	C _{B2} *-gel (pH=9)		-	250 mM (1/8)							
	C	C _{EG1} *-gel (pH=7.5)		10ml	30 mM (1/3)							

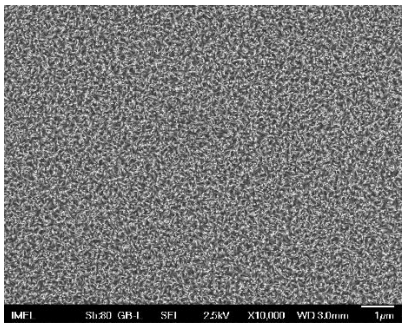
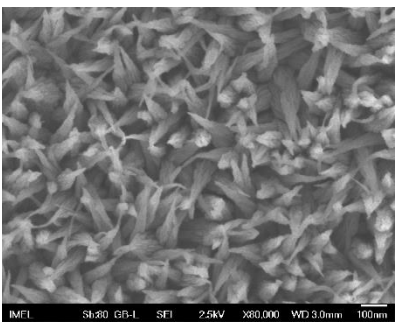
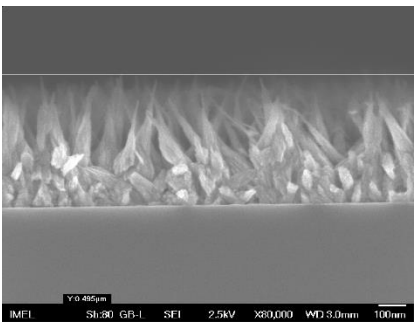
Πίνακας 8: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C12-A,B,C.

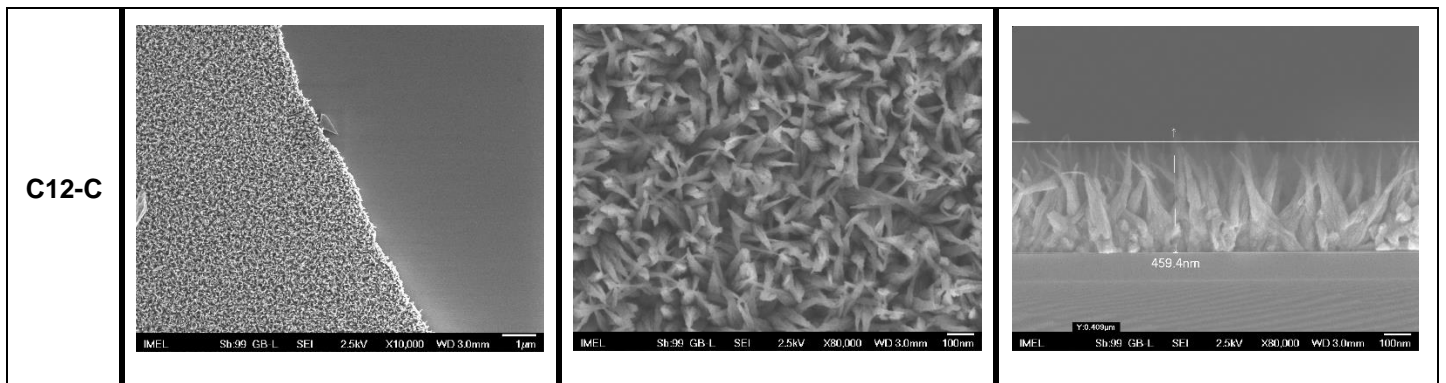
Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα γέλης				Επιστρώσεις				Υδροθερμική ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG	KOH σε EtOH	RPM (30s)	T(°C)	Επιστρώσεις	Χρόνος απόπτωσης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C12	A	C _{B1} *-gel (pH=10)	10	-	250 mM (1/6)	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	B	C _{B2} *-gel (pH=9)		-	250 mM (1/8)							
	C	C _{EG1} *-gel (pH=7.5)		10ml	30 mM (1/3)							

Πίνακας 9: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C11-A,B και C12-A,B στο SEM.

Δείγμα	x2.000	Δείγμα	x2.000
C11-A		C12-A	
C11-B		C12-B	

Πίνακας 10: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C11-C και C12-C στο SEM.

Δείγμα	x10.000	x80.000	Κάθετη τομή
C11-C			



Παρατηρήσεις:

Στα δείγματα C11-A,B (υπόστρωμα Si) και C12-A,B (υπόστρωμα SiO₂) δεν ήταν επιτυχής η ανάπτυξη νανοδομών CuO. Στα C11-A και C12-A, τα οποία επιστρώθηκαν με το ίδιο sol-gel (C_{B1}*-gel, pH=10), παρατηρείται μεγαλύτερη έκταση νανοφύλλων στην επιφάνεια από ότι στα δείγματα C11-B και C12-B (επίστρωση με C_{B2}*-gel, pH=9), στα οποία έχουν δημιουργηθεί φυλλώδη συσσωματώματα σε μικρότερο μέρος της επιφάνειας. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι αλκαλικά πηκτώματα γέλης παρουσία βάσης δεν είναι κατάλληλα για τη δημιουργία στρώματος πυρήνωσης τόσο σε υπόστρωμα Si όσο και SiO₂.

Εν αντιθέσει, παρατηρώντας τα δείγματα C11-C (υπόστρωμα Si) και C12-C (υπόστρωμα SiO₂) τα οποία επιστρώθηκαν με το ίδιο πήκτωμα γέλης ουδέτερου pH (C_{EG1}*-gel, pH=7.5), εύκολα διακρίνεται ο σχηματισμός νανοφύλλων με παρόμοια αρχιτεκτονική. Στην κάθετη τομή, αν και η διαφορά στο μήκος των νανοδομών είναι μικρή (της τάξης των ~50nm), φαίνεται να ευνοείται περισσότερο η κάθετη ανάπτυξη των νανοδομών στο δείγμα C11-C, δηλαδή σε υπόστρωμα πυριτίου. Στο δείγμα C12-C παρατηρείται η δημιουργία δύο περιοχών. Στην πρώτη έχει σχηματιστεί υμένιο νανοδομών CuO με φυλλώδη αρχιτεκτονική ενώ στη δεύτερη περιοχή φαίνεται να έχει αποκολληθεί το υμένιο νανοδομών.

Κρίνοντας από όλα τα παραπάνω, το καταλληλότερο πήκτωμα γέλης για την επιτυχή δημιουργία νανοδομών CuO είναι εκείνο με το ουδέτερο pH παρουσία βάσης (C_{EG1}*-gel, pH=7.5) σε υπόστρωμα πυριτίου. Αναφορά γίνεται στο δείγμα **C11-C** του οποίου τα αποτελέσματα είναι τα πιο ικανοποιητικά.

6.4.4 Μελέτη παλαιότητας πηκτωμάτων γέλης – Μελέτη επιστρώσεων με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε το C_{EG1Aged*}-gel το οποίο είχε παρασκευασθεί σε προηγούμενη πειραματική μελέτη, περίπου ένα μήνα πριν. Μελετήθηκε η επίδραση που έχει η παλαιότητα ενός πηκτώματος γέλης στο στάδιο των επιστρώσεων αλλά και της υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO. Με το C_{EG1Aged*}-gel (ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού και EG παρουσία βάσης) επιστρώθηκαν τα C13-B,C,D (υπόστρωμα SiO₂) και C14-B,C,D (υπόστρωμα Si).

Οι επιστρώσεις έγιναν ως εξής: 5 διαδοχικές επιστρώσεις σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής

(α) 3000rpm για τα C13-B, C14-B

(β) 1500rpm για τα C13-C, C14-C

(γ) 6000rpm για τα C13-D, C14-D, διάρκειας 30s και θερμική απόπτωση στους 350°C για 10 min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 2h.

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας αυτής, ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Στο τελικό στάδιο της ξήρανσης τα δείγματα C13-C, C14-B και C14-C απορρίφθηκαν λόγω αποκόλλησης του σχηματιζόμενου υμενίου από τα αντίστοιχα υποστρώματα. Επομένως δεν ευνοείται η ανάπτυξη νανοδομών CuO σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής (1500rpm), ανεξαρτήτως υποστρώματος και σε υπόστρωμα Si στα 3000rpm. Αναλυτικότερα θα εξετασθούν τα δείγματα παρακάτω.

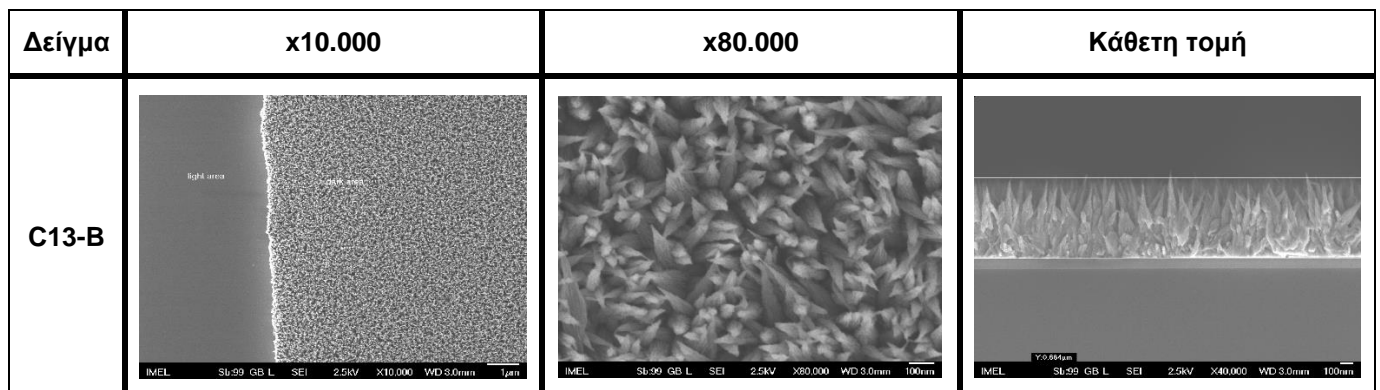
Πίνακας 11: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C13-B,C,D.

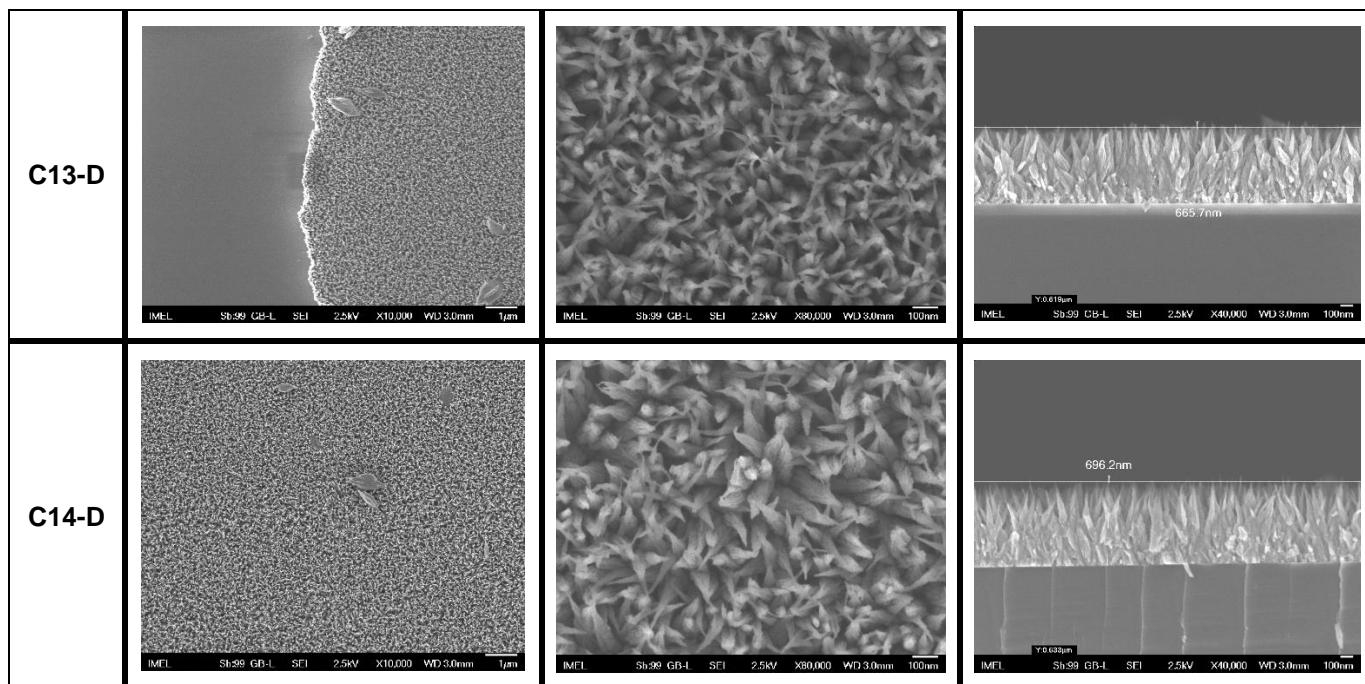
Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα Γέλης				Επιστρώσεις				Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG (ml)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος απόκτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C13	B	CEG1Aged*-gel	10	10	1/3	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	C					1500						
	D					6000						

Πίνακας 12: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C14-B,C,D.

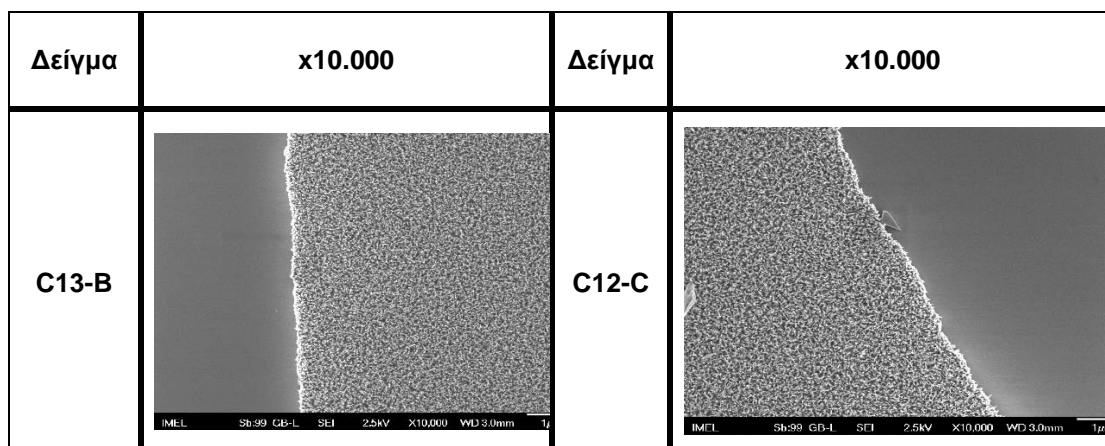
Δείγμα (Si)		Πήκτωμα Γέλης				Επιστρώσεις				Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG (ml)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος απόκτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C14	B	CEG1Aged*-gel	10	10	1/3	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	C					1500						
	D					6000						

Πίνακας 13: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C13-B,D και C14-D στο SEM.





Πίνακας 14: Εικόνες SEM των δειγμάτων C13-B και C12-C , με ίδιες πειραματικές συνθήκες με διαφορά στην παλαιότητα του sol-gel στο δείγμα C13-B.

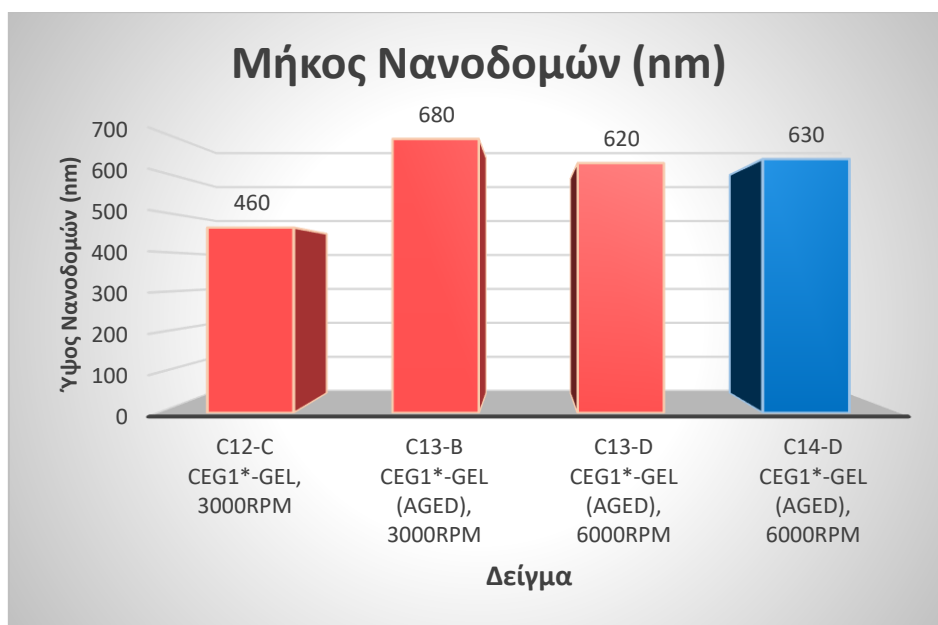


Παρατηρήσεις:

Είναι φανερό το γεγονός ότι στα δείγματα C13-B,D ενώ έχουν σχηματισθεί νανοδομές CuO παρόμοιας αρχιτεκτονικής, υπάρχουν περιοχές στις οποίες το σχηματιζόμενο υμένιο νανοδομών έχει αποκολληθεί από το υπόστρωμα SiO₂. Σε σύγκριση των δύο δειγμάτων παρατηρείται μικρή διαφορά στο μέσο μήκος των νανοφύλλων.

Στο C14-D δεν παρουσιάστηκε αποκόλληση του υμενίου νανοδομών με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι σε υποστρώματα πυριτίου ευνοείται η ανάπτυξη νανοδομών CuO με επιστρώσεις σε ταχύτητα περιστροφής στα 6000rpm με τη χρήση του αντίστοιχου sol-gel. Εν αντιθέσει, στο δείγμα C13-D υποστρώματος SiO₂ δεν ευνοούνται οι αντίστοιχες συνθήκες (μερική αποκόλληση υμενίου νανοδομών).

Επίσης, σύγκριση θα γίνει και στα δείγματα C13-B με το C12-C (προηγούμενης μελέτης) καθότι το υπόστρωμα και οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν ήταν ίδιες με διαφορά στην παλαιότητα του sol-gel στο δείγμα C13-B (Πίνακας 17). Παρατηρούμε ότι και στα δύο δείγματα αποκολλήθηκε μέρος του υμενίου νανοδομών, αλλά οι σχηματιζόμενες νανοδομές παρουσίασαν διαφορές στο ύψος των νανοφύλλων όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα.



Γράφημα 7: Μήκος νανοδομών των δειγμάτων C12-C (CEG1*-gel, 3000rpm), C13-B (CEG1Aged*-gel, 3000rpm), C13-D(CEG1Aged*-gel, 6000rpm) και C14-D (CEG1Aged*-gel, 6000rpm)

(κόκκινο χρώμα: υπόστρωμα SiO₂, μπλε χρώμα: υπόστρωμα Si)

6.4.5 Μελέτη της θερμοκρασίας ανόπτησης του στρώματος πυρήνωσης – Μελέτη παλαιότητας πηκτωμάτων γέλης – Μελέτη επίδρασης HMDS

Στο πείραμα αυτό παρασκευάστηκε το C_{EG2}*-gel με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνη οξικού χαλκού και EG παρουσία βάσης, δηλαδή πυκνό διάλυμα KOH σε EtOH συγκέντρωσης C=30mM, το οποίο προστέθηκε στο άλας χαλκού σε αναλογία 1:3 (v/v), με τελική συγκέντρωση πηκτώματος γέλης C=10mM και pH=7,5. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού (ίδιο πήκτωμα γέλης με C_{EG1}*, προηγούμενου πειράματος).



Εικόνα 53: Πήκτωμα γέλης C_{EG2}* παρουσία αιθυλενογλυκόλης.

Με το C_{EG1Aged}*-gel (1 μήνας παλαίωσης) επιστρώθηκαν τα C15-A,B και C16-A,B ενώ με το C_{EG2}*-gel επιστρώθηκαν τα C15-C,D και C16-C,D. Τα C15 είχαν ως υπόστρωμα Si ενώ τα C16 είχαν ως υπόστρωμα SiO₂.

Πιο συγκεκριμένα, οι επιστρώσεις έγιναν ως εξής:

- **C15-A, C16-A:** επίστρωση με HMDS σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 1min και θερμική ανόπτηση στους 90°C σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στη

συνέχεια ακολούθησαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις με το CEG1Aged*-gel, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 90°C για 10min σε θερμαντική πλάκα.

- **C15-B, C16-B:** επιστρωση με HMDS σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 1min και θερμική ανόπτηση στους 90°C σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια ακολούθησαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις με το CEG1Aged*-gel, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα.
- **C15-C, C16-C:** 5 διαδοχικές επιστρώσεις με το CEG2*-gel, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα.
- **C15-D, C16-D:** επιστρωση με HMDS σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 1min και θερμική ανόπτηση στους 90°C σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια ακολούθησαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις με το CEG2*-gel, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 2h.

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας αυτής, ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

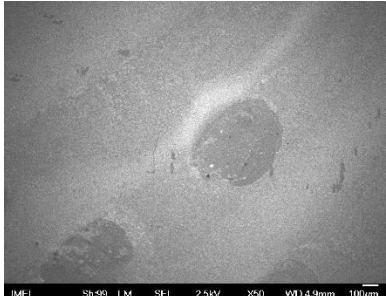
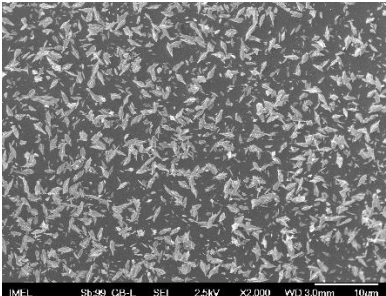
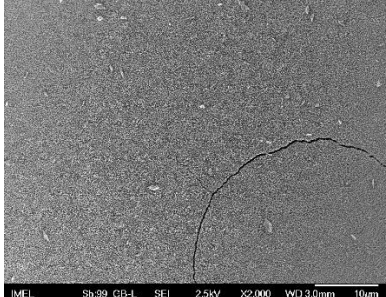
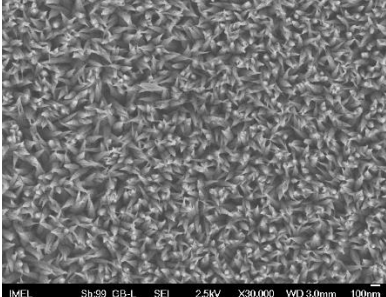
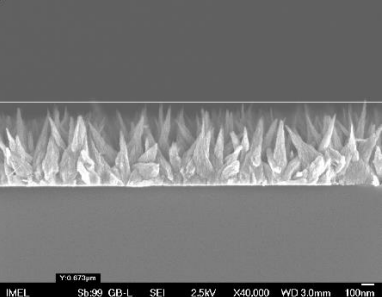

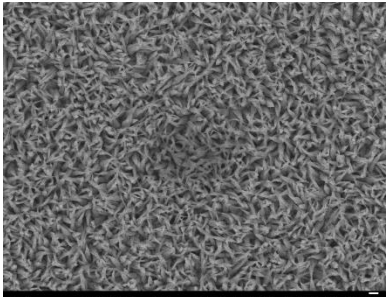
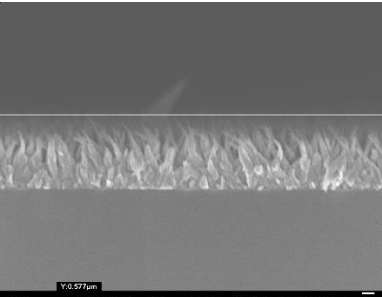
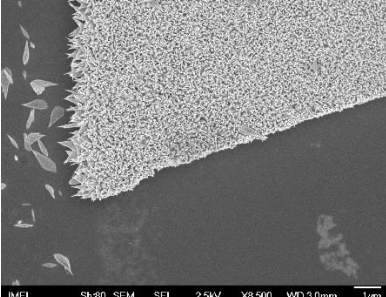
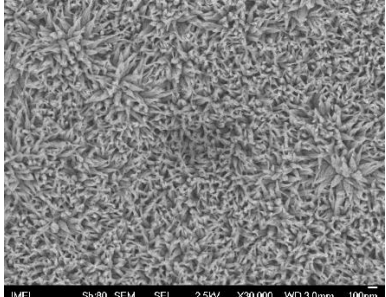
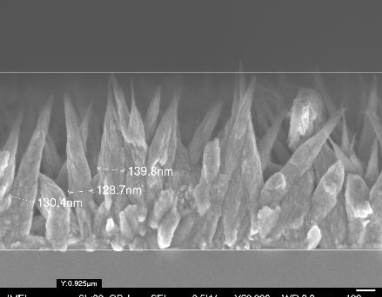
Πίνακας 15: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C15-A,B,C,D.

Δείγμα (Si)		Πήκτωμα Γέλης				Επιστρώσεις					Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG (ml)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	HMDS @90°C για 1min	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος απόπτωσης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C15	A	CEG1Aged*-gel	10	10	1/3	3000	1	90	5	10	40	0.1%	2
	B						-	350					
	C	CEG2*-gel					-	350					
	D						1	350					

Πίνακας 16: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C16-A,B,C,D.

Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα Γέλης				Επιστρώσεις					Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EG (ml)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	HMDS @90°C για 1min	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος απόπτωσης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C16	A	CEG1Aged*-gel	10	10	1/3	3000	1	90	5	10	40	0.1%	2
	B						-	350					
	C	CEG2*-gel					-	350					
	D						1	350					

Πίνακας 17: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C15-A,B,C,D

Δείγμα	Χαρακτηριστικές εικόνες		
C15-A	 <p>IMEL Sb:99 LM SEI 2.5kV X50 WD:4.9mm 10µm</p>	 <p>IMEL Sb:99 CB-L SEI 2.5kV X2,000 WD:3.0mm 10µm</p>	
C15-B	Χαρακτηριστική εικόνα	X30.000	Κάθετη τομή
	 <p>IMEL Sb:99 CB-L SEI 2.5kV X2,000 WD:3.0mm 10µm</p>	 <p>IMEL Sb:99 CB-L SEI 2.5kV X30,000 WD:3.0mm 100nm</p>	 <p>Y:0.673µm IMEL Sb:99 CB-L SEI 2.5kV X40,000 WD:3.0mm 100nm</p>
C15-C	 <p>IMEL Sb:80 SEM SEI 2.5kV X2,000 WD:3.0mm 10µm</p>	 <p>IMEL Sb:80 SEM SEI 2.5kV X30,000 WD:3.0mm 100nm</p>	 <p>Y:0.577µm IMEL Sb:80 CB-L SEI 2.5kV X40,000 WD:3.0mm 100nm</p>
C15-D	 <p>IMEL Sb:80 SEM SEI 2.5kV X8,500 WD:3.0mm 1µm</p>	 <p>IMEL Sb:80 SEM SEI 2.5kV X30,000 WD:3.0mm 100nm</p>	 <p>Y:0.925µm IMEL Sb:80 CB-L SEI 2.5kV X60,000 WD:3.0mm 100nm</p>

Πίνακας 18: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C16-A,B,C,D στο SEM.

Δείγμα	Χαρακτηριστικές εικόνες		
C16-A			
C16-B	Χαρακτηριστική εικόνα	X30.000	Κάθετη τομή
C16-C			
C16-D			

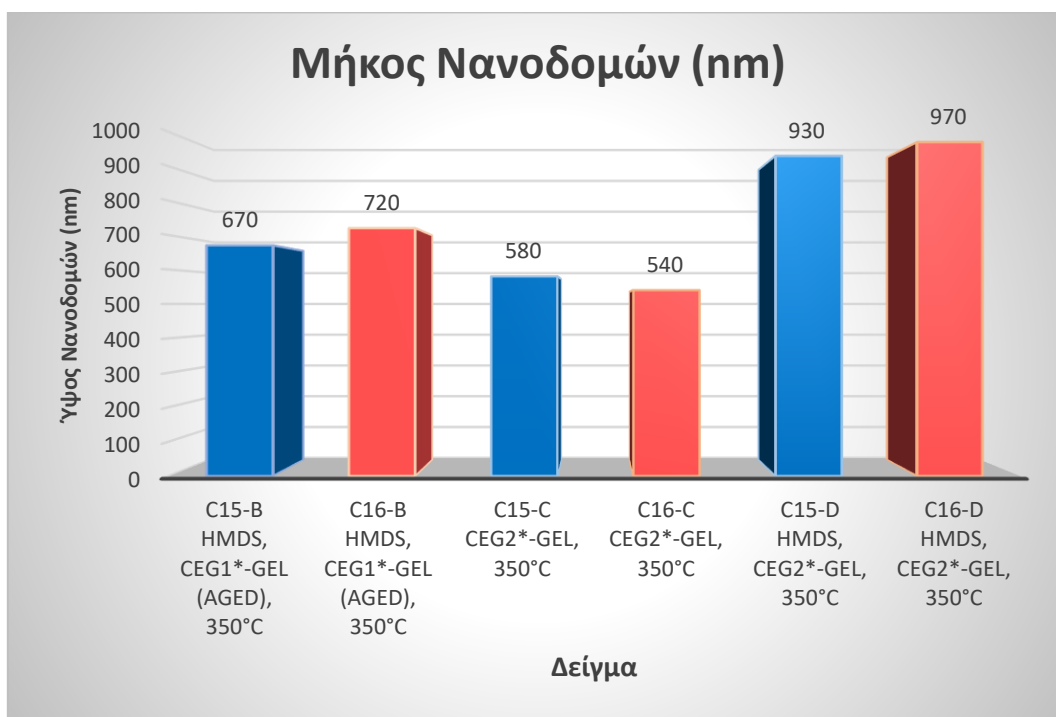
Παρατηρήσεις:

Παρατηρώντας τα δείγματα C15-A, C16-A φαίνεται η αδυναμία σχηματισμού υμενίου νανοδομών, καθότι δεν υπάρχει καμία ομοιομορφία στην επιφάνεια παρά μόνο κάποιες νανοδομές σε διάσπαρτα σημεία. Επομένως η θερμοκρασία ανόπτησης των 90°C δεν οδηγεί στη δημιουργία κατάλληλου στρώματος πυρήνωσης. Προχωρώντας στα δείγματα C15-B και C16-B παρατηρείται ανάπτυξη νανοδομών όμοιας αρχιτεκτονικής, με ογκώδη πυκνά νανοφύλλα στη βάση τους και με ελάχιστη διαφορά στο μέσο μήκος τους (της τάξης των ~50nm). Κοιτώντας όμως συνολικά κατά μήκος την επιφάνειάς τους εντοπίζονται σημεία όπου έχουν πραγματοποιηθεί «σπασίματα» (cracks) στο σχηματιζόμενο υμένιο νανοδομών για το C15-B, ενώ στο C16-B φαίνεται ξεκάθαρα ότι το υμένιο νανοδομών έχει την τάση να αποκολλάται. Συμπερασματικά η παρουσία HMDS δε βοηθά στην πρόσφυση του στρώματος πυρήνωσης όταν χρησιμοποιείται πήκτωμα γέλης το οποίο έχει υποστεί παλαίωση.

Σχολιασμός ακολουθεί για τα δείγματα C15-D, C16-D τα οποία έχουν όμοιες συνθήκες με τα C15-B και C16-B των οποίων το πήκτωμα γέλης είχε υποστεί παλαίωση ενός μήνα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι σχηματιζόμενες νανοδομές CuO στα δείγματα αυτά θυμίζουν λουλούδια (nanoflowers), δομές που δεν έχουν παρατηρηθεί ξανά στις προηγούμενες μελέτες της εργασίας αυτής. Επίσης, δύο ακόμη στοιχεία που δεν έχουν εντοπισθεί ξανά είναι το μεγάλο μήκος των nanoflowers τα οποία πλησιάζουν το ~1μm καθώς επίσης και το πλάτος τους που ανέρχεται στα ~135nm. Παρατηρείται επιπλέον ότι και στα δύο δείγματα υπάρχουν περιοχές όπου το σχηματιζόμενο υμένιο έχει αποκολληθεί μερικώς. Επομένως, ούτε με «φρέσκο» πήκτωμα γέλης παρουσία HMDS δεν υποβοηθάται η πρόσφυση στο στρώμα πυρήνωσης σε πυριτικά υποστρώματα.

Τέλος, για τα δείγματα C15-C και C16-C τα οποία είναι επιτυχής επανάληψη των C11-C και C12-C (προγενέστερου πειράματος) αντίστοιχα, είναι εμφανής η ομοιομορφία στην ανάπτυξη νανοδομών CuO όμοιας αρχιτεκτονικής και μήκους νανοφύλλων καθόλη την επιφάνεια των υποστρωμάτων Si και SiO₂.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι σε όλα τα «σετ» δειγμάτων, δηλαδή δείγματα που είχαν επιστρωθεί με το ίδιο πήκτωμα γέλης, υπό ίδιες συνθήκες επίστρωσης και υδροθερμικής ανάπτυξης αλλά με μοναδική διαφορά στο είδος του υποστρώματος (δηλαδή Si σε σύγκριση με SiO₂), τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού ήταν παρόμοια μεταξύ τους.



Γράφημα 8: Μήκος νανοδομών των δειγμάτων C15-B,C,D και C16-B,C,D διαφορετικών sol-gels, παρουσία και απουσία HMDS (μπλε χρώμα: υπόστρωμα Si, κόκκινο χρώμα: υπόστρωμα SiO₂)

6.4.6 Μελέτη επιστρώσεων με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής

Συνεχίζοντας σε μία ακόμη πειραματική μελέτη, παρασκευάστηκε ένας διαφορετικός τύπος πηκτώματος γέλης παρουσία αιθανολαμίνης. Το διάλυμα αυτό περιείχε σκόνη οξικού χαλκού σε διάλυμα αιθανόλης και προστέθηκε ΕΑ, με τελική συγκέντρωση $C=40\text{mM}$. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού και ονομάστηκε CEA-gel. Τα δείγματα που επιστρώθηκαν με το sol-gel αυτό ήταν τα C17-A,B σε υπόστρωμα Si και τα C18-A,B σε υπόστρωμα SiO_2 .



Εικόνα 54: Πήκτωμα γέλης CEA παρουσία αιθανολαμίνης

Οι επιστρώσεις έγιναν σε διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής, ως εξής:

(α) 5 διαδοχικές επιστρώσεις σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα για τα C17-A και C18-A.

(β) 5 διαδοχικές επιστρώσεις σε περιστροφικό επιστρωτή με ταχύτητα περιστροφής 6000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα για τα C17-B και C18-B.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης $C=40\text{mM}$ για 2h.

Κατόπιν ολοκλήρωσης της διαδικασίας αυτής, ακολούθησε έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

Πίνακας 19: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C17-A,B.

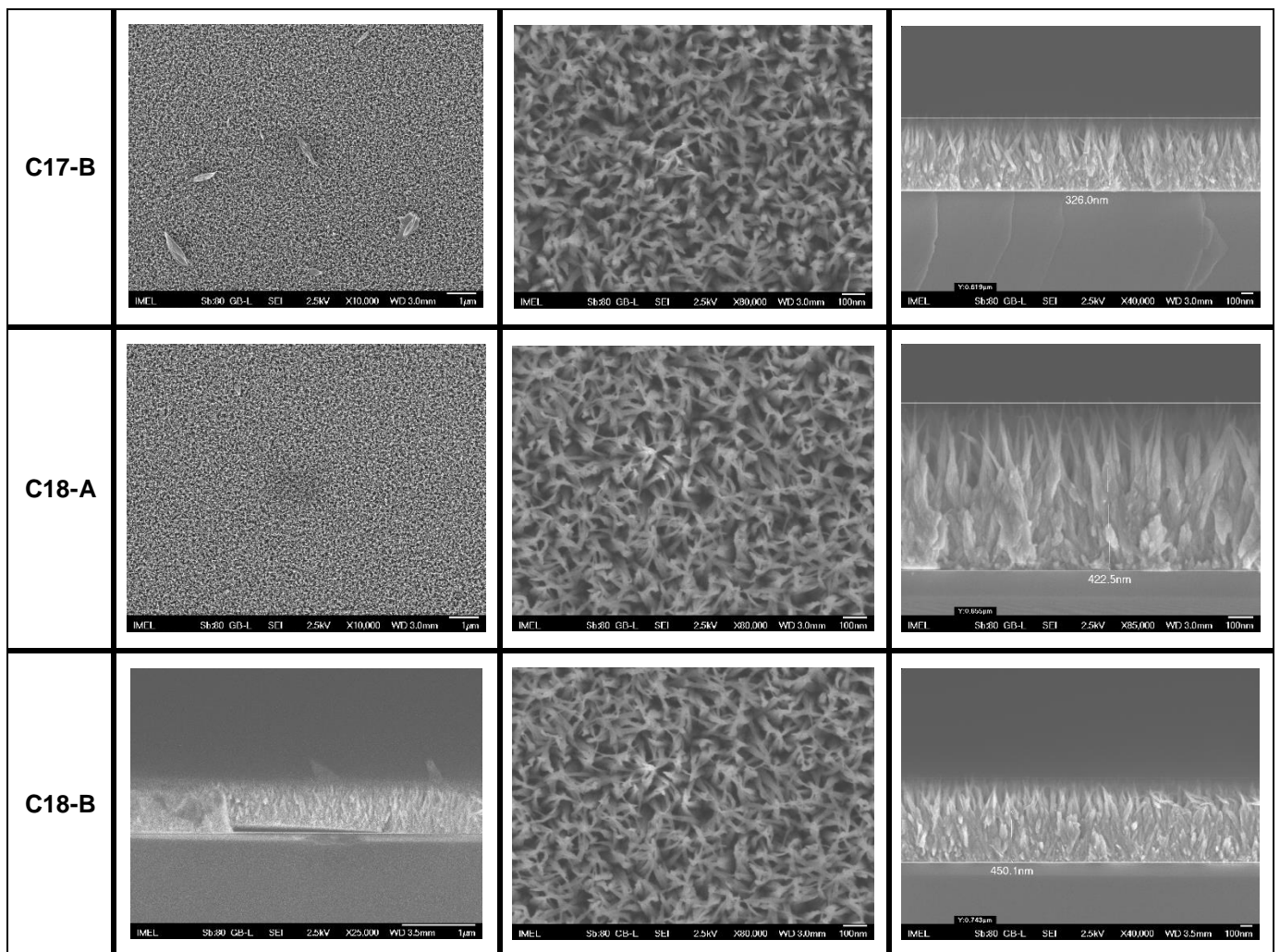
Δείγμα (Si)		Πήκτωμα Γέλης			Επιστρώσεις				Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EA (ml)	RPM (30 s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C17	A	CEA-gel	40	2	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	B				6000						

Πίνακας 20: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C18-A,B.

Δείγμα (SiO ₂)		Πήκτωμα Γέλης			Επιστρώσεις				Υδροθερμική Ανάπτυξη		
		Τύπος γέλης	C (mM)	EA (ml)	RPM (30 s)	T(°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C18	A	CEA-gel	40	2	3000	350	5	10	40	0.1%	2
	B				6000						

Πίνακας 21: Χαρακτηρισμός των δειγμάτων C17-A,B και C18-A,B στο SEM.

Δείγμα	Χαρακτηριστική εικόνα	x80.000	Κάθετη τομή
C17-A			



Παρατηρήσεις:

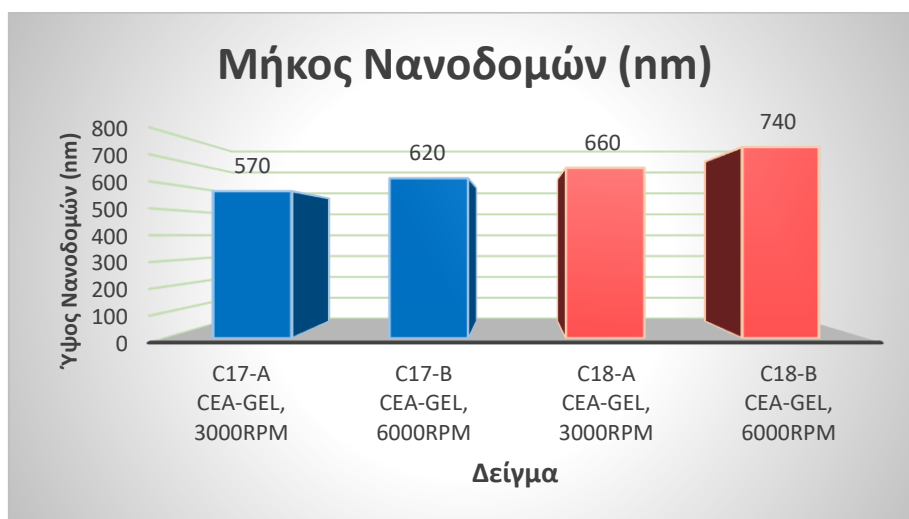
Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες είναι εμφανές ότι ευνοείται ο σχηματισμός νανοδομών CuO παρόμοιας αρχιτεκτονικής και με μικρές διαφορές στα μήκη των νανοφύλλων με το νέο τύπο πηκτώματος γέλης και στα τέσσερα δείγματα.

Ξεκινώντας από τα δείγματα που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή τα C17-A, C18-A διαφορετικών υποστρωμάτων αλλά ίδιας ταχύτητας περιστροφής (3000rpm), είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι καθόλη την έκταση της επιφάνειάς τους στα δείγματα αυτά δημιουργήθηκε ένα ομοιόμορφο και πιθανόν ανθεκτικό υμένιο νανοφύλλων. Ο όρος «ανθεκτικό υμένιο» χρησιμοποιήθηκε διότι για πρώτη φορά παρατηρήθηκε στην κάθετη τομή η δημιουργία συμπαγούς υμενίου από τη βάση των νανοδομών. Στο C17-A το συμπαγές υμένιο μετράται στο $\sim 1/2$ (260nm) επί του συνολικού μήκους των

νανοφύλλων (570nm), ενώ στο C18-A το συμπαγές υμένιο μετράται στα $\sim 2/3$ (420nm) επί του συνολικού μήκους των νανοφύλλων (650nm).

Συνεχίζοντας με τα δείγματα C17-B, C18-B διαφορετικών υποστρωμάτων αλλά ίδιας ταχύτητας περιστροφής (6000rpm), φαίνονται κάποιες διαφορές σε σύγκριση με τα C17-A, C18-A. Στο C18-B στη χαρακτηριστική εικόνα φαίνεται ξεκάθαρα η μερική αποκόλληση του υμενίου νανοδομών. Επίσης και σε αυτά τα δείγματα δημιουργείται συμπαγές υμένιο στη βάση τους και πιο συγκεκριμένα, στο C17-B το συμπαγές υμένιο μετράται στο $\sim 1/2$ (330nm) επί του συνολικού μήκους των νανοφύλλων (620nm) ενώ στο C18-B το συμπαγές υμένιο μετράται στα $\sim 2/3$ (450nm) επί του συνολικού μήκους των νανοφύλλων (740nm).

Συμπερασματικά, επιστρώσεις με το CEA-gel σε ταχύτητα περιστροφής 3000rpm, είτε σε υπόστρωμα Si είτε σε SiO₂ ευνοούν το σχηματισμό σταθερού και ομοιόμορφου υμενίου νανοδομών CuO το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση για λιθογραφία σε επόμενη μελέτη.



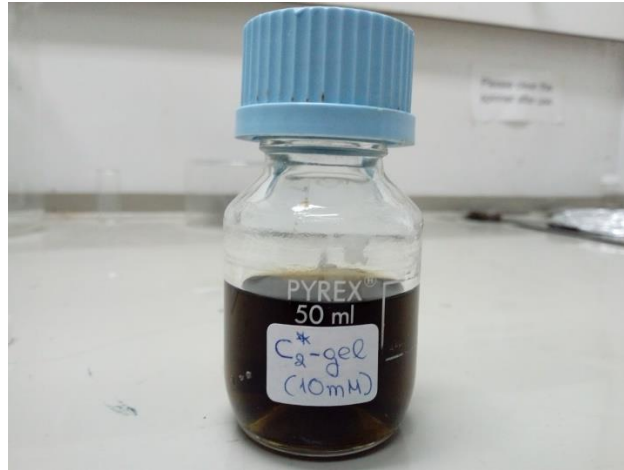
Γράφημα 9: Μήκος των νανοδομών των δειγμάτων C17-A,B και C18-A,B με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής (μπλε χρώμα: υπόστρωμα Si, κόκκινο χρώμα: υπόστρωμα SiO₂).

6.4.7 Μελέτη Συμβατότητας με την Οπτική Λιθογραφία Θετικού και Αρνητικού τόνου σε Υποστρώματα Si/SiO₂

Σε αυτό το πείραμα μελετήθηκε η δυνατότητα δημιουργίας δομών με νανοδομές CuO σε υποστρώματα πυριτίου μέσω της τεχνικής της φωτολιθογραφίας. Αρχικά σε δισκία πυριτίου επιστρώθηκε το υμένιο πυρήνωσης του CuO και στη συνέχεια επιστρώθηκε το φωτοπολυμερικό υμένιο. Ακολούθησαν όλα τα στάδια της φωτολιθογραφίας μέχρι την εμφάνιση και τη σκλήρυνση του φωτοπολυμερικού υμενίου, στη συνέχεια έγινε υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών του CuO στις περιοχές όπου είχε απομακρυνθεί το φωτοπολυμερικό υμένιο και τέλος έγινε αφαίρεση του εναπομείναντος φωτοπολυμερικού υμενίου με τη μέθοδο lift-off. Μελετήθηκε η δημιουργία νανοδομών CuO τόσο με θετικού όσο και με αρνητικού τόνου λιθογραφία σε υποστρώματα πυριτίου και θερμικού οξειδίου του πυριτίου. Επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες, σύμφωνα με τα πειράματα που παρατίθενται παραπάνω, τόσο για τις επιστρώσεις των δειγμάτων όσο και της υδροθερμικής ανάπτυξης των νανοδομών CuO αλλά και για τη σύνθεση του πηκτώματος γέλης. Στόχος ήταν να λιθογραφηθούν δείγματα των οποίων το σχηματιζόμενο υμένιο νανοδομών να είναι ανθεκτικό και ομοιογενές.

Για τη λιθογραφία χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα C13-A (υπόστρωμα SiO₂) και C14-A (υπόστρωμα Si) και σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά βημάτων.

Παρασκευάστηκε το C₂*-gel, με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού παρουσία βάσης, τελικής συγκέντρωσης C=10mM. Το διάλυμα αυτό αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 60°C για 2h προς σχηματισμό οξειδίου του χαλκού (ίδιο πήκτωμα γέλης με C₁*, 1^{ου} πειράματος).



Εικόνα 55: Πήκτωμα γέλης C₂*

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν 5 διαδοχικές επιστρώσεις στο κάθε δείγμα σε περιστροφικό επιστρωτή, με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s και θερμική ανόπτηση στους 350°C για 10min σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Δύο 3' δισκία, ένα με υπόστρωμα Si (C13) και ένα με SiO₂ (C14), επιστρώθηκαν με το υμένιο πυρήνωσης του CuO. Τα δισκία αυτά στη συνέχεια κόπηκαν στη μέση ώστε να λιθογραφηθούν τόσο με θετικού (C13-A1 και C14-A1) όσο και με αρνητικού (C13-A2 και C14-A2) τόνου λιθογραφία.

Θετικού τόνου λιθογραφία:

Παρακάτω δίνονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη λιθογραφία θετικού τόνου.

- Επίστρωση με HMDS προς απομάκρυνση υγρασίας στα 3000rpm/30s
- Επίστρωση του φωτοπολυμερούς στα 3000rpm/30s (πάχος υμενίου 1,3μm)
- Θέρμανση στους 95°C/10min σε φουρνάκι προς απομάκρυνση του διαλύτη
- Έκθεση σε UV στα 356nm με λιθογραφική μάσκα για 15s
- Εμφάνιση για 1min σε TMAH
- Θέρμανση στους 120°C/15min σε hot plate προς σκλήρυνση του εναπομείναντος πολυμερικού υμενίου

Αρνητικού τόνου λιθογραφία:

Παρακάτω δίνονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη λιθογραφία αρνητικού τόνου.

- Επίστρωση με HMDS προς απομάκρυνση υγρασίας στα 3000rpm/30s
- Επίστρωση του φωτοπολυμερούς στα 3000rpm/30s (πάχος υμενίου 1,3μm)
- Θέρμανση στους 110°C/2min σε φουρνάκι προς απομάκρυνση του διαλύτη
- Έκθεση σε UV στα 365nm με λιθογραφική μάσκα για 3s
- Θέρμανση στους 120°C/90s σε hot plate προς δημιουργία σταυροδεσμών
- Έκθεση για 3min (χωρίς λιθογραφική μάσκα) προς αλλαγή διαλυτότητας του προηγούμενως ανέκθετου υμενίου
- Εμφάνιση των περιοχών που έχουν εκτεθεί για 40s
- Θέρμανση στους 120°C/15min σε hot plate προς σκλήρυνση της ρητίνης

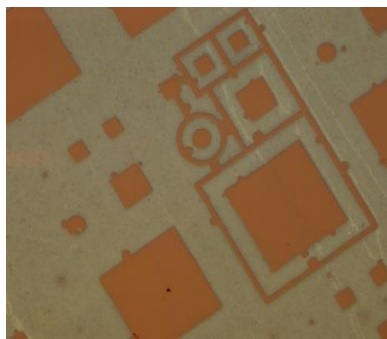
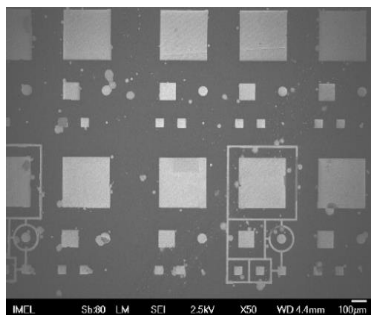
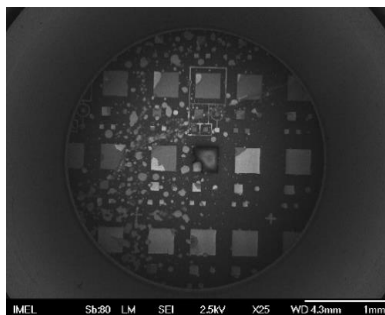

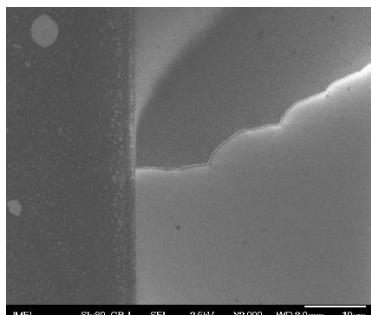
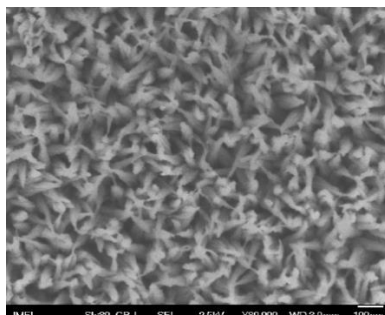
Ακολούθησε υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών CuO σε διάλυμα που περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 2h και έκπλυση των δειγμάτων με απιοντισμένο H₂O, με χρήση λουτρού υπερήχων για 10min και απομάκρυνση της υγρασίας σε θερμαντική πλάκα στους 90°C για 20min.

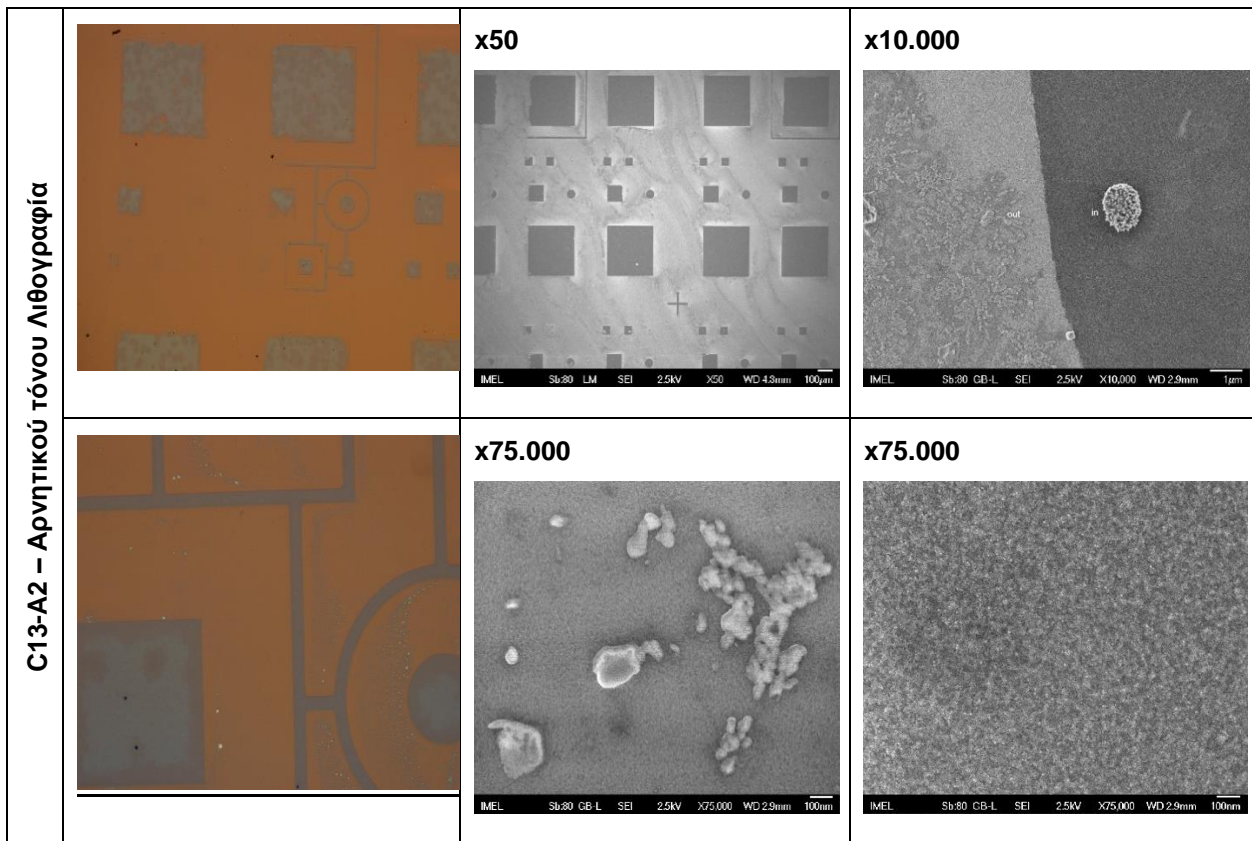
Τέλος, πραγματοποιήθηκε lift-off στα δείγματα προς απομάκρυνση του εναπομείναντος φωτοπολυμερικού υμενίου. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ακετόνη για 5min και χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων για την πλήρη αφαίρεση του εναπομείναντος πολυμερικού υλικού. Στη συνέχεια τα δισκία εκπλύθηκαν σε προπανόλη επίσης με την χρήση λουτρού υπερήχων για 5min, ενώ η διαδικασία ολοκληρώθηκε με την έκπλυση σε απιοντισμένο νερό επίσης με την χρήση λουτρού υπερήχων για 5min. Ακολούθησε θέρμανση στους 90°C για 20min σε θερμαντική πλάκα.

Πίνακας 22: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C13-A1,A2 και C14-A1,A2.

Δείγματα		Πήκτωμα γέλης		Επιστρώσεις				Λιθογραφία	Growth		
		Τύπος γέλης (10mM)	KOH σε EtOH (30mM)	RPM (30s)	T (°C)	Αριθμός επιστρώσεων	Χρόνος ανόπτησης (min)	Θετική (+) Αρνητική (-)	C (mM)	Ουρία (w/v)	Χρόνος (h)
C13 SiO ₂	A1	C2*-gel	1/3	3000	350	5	10	(+)	40	0.1%	2
	A2							(-)			
C14 Si	A1							(+)			
	A2							(-)			

Πίνακας 23: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C13-A1 και C13-A2 (υπόστρωμα SiO₂).

	Οπτικό Μικροσκόπιο	SEM	
C13-A1 – Θετικού τόνου Λιθογραφία		x50 	x25 
		x2.000 	x80.000 



Παρατηρήσεις:

Χρησιμοποιώντας ένα τύπο πηκτώματος γέλης που εξετάσθηκε επιτυχώς στο σχηματισμό νανοδομών CuO, πραγματοποιήθηκε θετικού και αρνητικού τόνου λιθογραφία με τη χρήση μίας μάσκας dark field με δομές τετράγωνες. Θεωρώντας λοιπόν δεδομένη την ανάπτυξη νανοδομών CuO στα παραπάνω δείγματα, των οποίων οι συνθήκες επιστρώσεων και υδροθερμικής ανάπτυξης ήταν ήδη δοκιμασμένες σε προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες, στόχος ήταν να διερευνηθεί αν η ανάπτυξή τους μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε καθορισμένες περιοχές, μέσω της τεχνικής της λιθογραφίας. Το φωτοπολυμερικό υμένιο λειτούργησε σαν «κάλυψη» των περιοχών που δεν ήταν επιθυμητό να γίνει ανάπτυξη των νανοδομών CuO, αφήνοντας τις υπόλοιπες περιοχές εκτεθειμένες προς υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών.

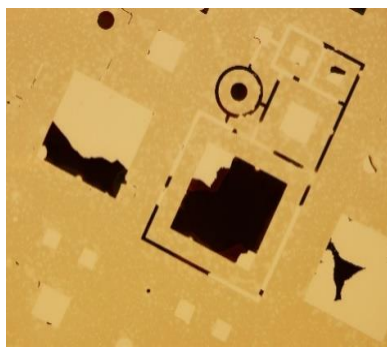
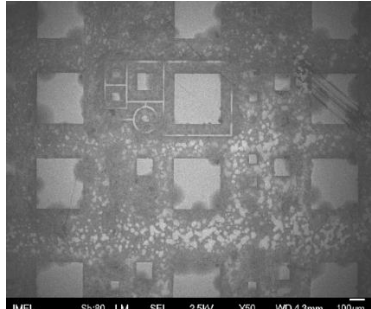
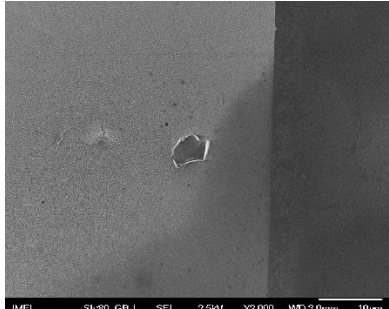

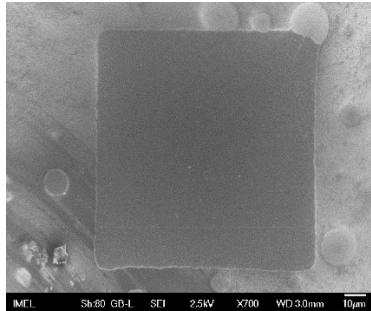
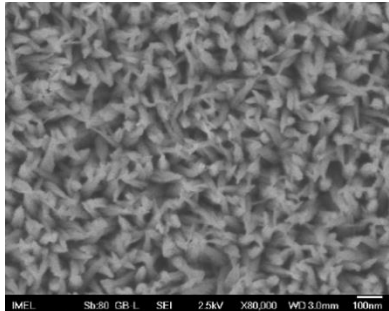
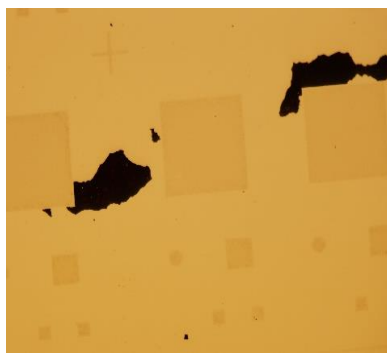
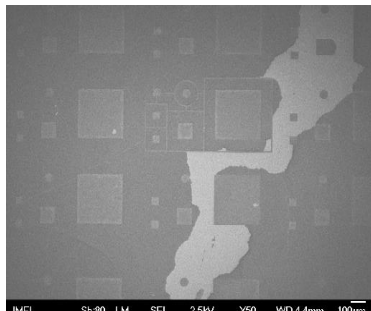
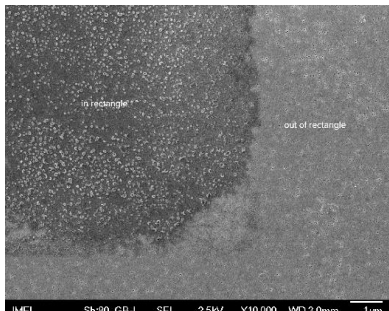
Πιο συγκεκριμένα, μετά την εμφάνιση του φωτοπολυμερικού υμενίου στην περιοχή εσωτερικά των τετραγώνων «αποκαλύφτηκε» το στρώμα πυρήνωσης, ενώ εκτός των τετραγώνων παρέμεινε το ανέκθετο πολυμερικό υμένιο για τη

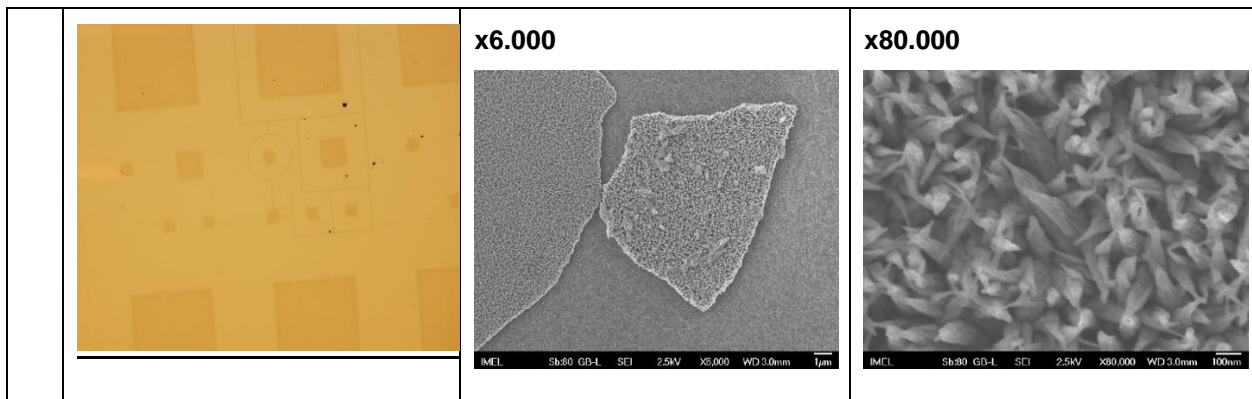
θετικού τόνου λιθογραφία. Αντίθετα, στην αρνητικού τόνου λιθογραφία μετά την εμφάνιση του φωτοπολυμερικού υμενίου εξωτερικά των τετραγώνων «αποκαλύφθηκε» το στρώμα πυρήνωσης ενώ στην περιοχή εσωτερικά των τετραγώνων παρέμεινε το ανέκθετο πολυμερικό υμένιο. Οι παραπάνω εικόνες του SEM και του οπτικού μικροσκοπίου λήφθηκαν μετά την υδροθερμική ανάπτυξη.

Στο πρώτο δείγμα της λιθογραφικής μελέτης θετικού τόνου σε υπόστρωμα SiO₂ (C13-A1) σχηματίστηκαν νανοδομές CuO εντός των δομών της μάσκας, όπως ήταν αναμενόμενο. Μετά την αφαίρεση του φωτοπολυμερούς όμως δεν αποκαλύφθηκαν επιτυχώς οι δομές της μάσκας, καθότι παρατηρήθηκε μερική αποκόλληση του σχηματιζόμενου υμενίου νανοδομών (περιοχή εντός των τετραγώνων) αλλά και του στρώματος πυρήνωσης (περιοχή εκτός των τετραγώνων).

Προχωρώντας στο επόμενο δείγμα όπου μελετήθηκε η λιθογραφία αρνητικού τόνου σε υπόστρωμα SiO₂ (C13-A2) παρατηρήθηκε στις εικόνες SEM μετά την υδροθερμική ανάπτυξη ο σχηματισμός μίας άμορφης μάζας νανοδομών CuO αντί νανοφύλλων, όπως είχαν χαρακτηριστεί σε όλες τις προηγούμενες μελέτες. Από τη δεύτερη εικόνα του SEM (εικόνα x10.000) φαίνεται να «αποσαθρώνει» μερικώς (τρύπες, pinholes) το υποκείμενο στρώμα πυρήνωσης από ένα μέρος της επιφάνειας του δείγματος, κυρίως σε περιοχές στις οποίες είχε πραγματοποιηθεί ανάπτυξη νανοδομών. Αποκόλληση του στρώματος πυρήνωσης παρατηρήθηκε και σε περιοχές που ήταν καλυμμένες με το φωτοπολυμερικό υμένιο (μετά το στάδιο του lift-off), κυρίως γύρω από τις δομές τις μάσκας.

Πίνακας 24: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C14-A1 και C14-A2 (υπόστρωμα Si).

	Οπτικό Μικροσκόπιο	SEM	
C14-A1 – Θετικού τόνου Λιθογραφία		<p>x50</p>  <p>IMEL Sb:80 LM SEI 2.5kV X50 WD 4.3mm 100µm</p>	<p>x2.000</p>  <p>IMEL Sb:80 GB-L SEI 2.5kV X2,000 WD 3.0mm 10µm</p>
		<p>x700</p>  <p>IMEL Sb:80 GB-L SEI 2.5kV X700 WD 3.0mm 10µm</p>	<p>x80.000</p>  <p>IMEL Sb:80 GB-L SEI 2.5kV X80,000 WD 3.0mm 100nm</p>
C14-A2 – Αρνητικού τόνου		<p>x50</p>  <p>IMEL Sb:80 LM SEI 2.5kV X50 WD 4.4mm 100µm</p>	<p>x10.000</p>  <p>IMEL Sb:80 GB-L SEI 2.5kV X10,000 WD 3.0mm 1µm</p>



Παρατηρήσεις:

Στο πρώτο δείγμα της μελέτης λιθογραφίας θετικού τόνου σε υπόστρωμα Si (C14-A1) έγινε ανάπτυξη νανοδομών CuO αρχιτεκτονικής νανοφύλλων εντός των δομών της μάσκας. Στις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου είναι εμφανής η αποκόλληση του σχηματιζόμενου υμενίου νανοδομών εντός των τετραγώνων, καθότι παρατηρείται ευκρινώς το υπόστρωμα. Στις εικόνες SEM παρατηρήθηκαν επίσης αποσαθρωμένες περιοχές, στα σημεία που ήταν καλυμμένα με το φωτοπολυμερικό υμένιο, σχεδόν σε ολόκληρη την επιφάνεια του δείγματος. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει αδυναμία πρόσφυσης του στρώματος πυρήνωσης σε υπόστρωμα Si.

Στη συνέχεια εξετάστηκε το δείγμα C14-A2 στο οποίο μελετήθηκε η λιθογραφία αρνητικού τόνου σε υπόστρωμα Si. Στο δείγμα αυτό δημιουργήθηκαν φυλλώδεις νανοδομές CuO εκτός των δομών μάσκας με συνύπαρξη αποσαθρωμένων περιοχών σε μεγάλη επιφάνεια των τετραγώνων. Στις εικόνες οπτικού μικροσκοπίου παρατηρείται σχεδόν πλήρης αποκόλληση του σχηματιζόμενου υμενίου νανοδομών CuO εκτός των τετραγώνων καθώς είναι ευδιάκριτο το υπόστρωμα, γεγονός που παρουσιάζεται και μέσω των εικόνων SEM (εικόνα x50).

Συμπερασματικά, το στρώμα πυρήνωσης αποσαθρώνεται ανεξαρτήτως λιθογραφικού τόνου και υποστρώματος, με αποτέλεσμα κατά το στάδιο του lift-off να αποκολλάται μέρος του στρώματος πυρήνωσης μαζί με την απομάκρυνση του φωτοπολυμερούς αλλά και μέρος που είχε πραγματοποιηθεί υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών CuO.

6.4.8 Μελέτη Συμβατότητας με την Οπτική Λιθογραφία Θετικού τόνου σε Υπόστρωμα Si

Σε αυτό το πείραμα, διερευνήθηκε βήμα προς βήμα η φωτολιθογραφία θετικού τόνου σε υπόστρωμα πυριτίου διότι από προηγούμενη μελέτη παρατηρήθηκε ότι το στρώμα πυρήνωσης αποσαθρώνεται, επομένως σκοπός ήταν η διερεύνηση του σταδίου όπου λαμβάνει χώρα η αποσάθρωση των δειγμάτων καθώς επίσης και ο προσδιορισμός της αιτίας όπου συμβαίνει το γεγονός αυτό. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν τόσο για τις επιστρώσεις των δειγμάτων όσο και της υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών CuO αλλά και το πήκτωμα γέλης που χρησιμοποιήθηκε, είναι και εκείνα που κρίθηκαν ως βέλτιστα βάσει της προηγούμενης μελέτης. Συνοπτικά:

(α) Πήκτωμα γέλης: CEA-gel, με ανάμιξη αιθανόλης, σκόνης οξικού χαλκού και αιθανολαμίνης.

(β) Συνθήκες επίστρωσης: 5 επιστρώσεις με ταχύτητα περιστροφής 3000rpm διάρκειας 30s ακολουθούμενες από θερμική ανόπτηση 10min στους 350°C σε θερμαντική πλάκα παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

(γ) Υδροθερμική ανάπτυξη: τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, το οποίο περιείχε απιοντισμένο H₂O, Cu(NO₃)₂, HMTA και ουρία 0.10% (w/v), τελικής συγκέντρωσης C=40mM για 2h.

(δ) Η διαδικασία της θετικού τόνου λιθογραφίας που ακολουθείται στο Εργαστήριο Νανοηλεκτρονικής και Μικροσυστημάτων του Ινστιτούτου ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος αποτελείται από τα εξής επιμέρους βήματα:

- Επίστρωση με HMDS προς απομάκρυνση υγρασίας στα 3000rpm/30s
- Επίστρωση του φωτοπολυμερούς στα 3000rpm/30s (πάχος υμενίου 1,3μm)
- Θέρμανση στους 95°C/10min σε φουρνάκι προς απομάκρυνση του διαλύτη
- Έκθεση σε UV στα 365nm με λιθογραφική μάσκα για 15s

- Εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα βάσης (TMAH) για 1min
- Θέρμανση στους 120°C/15min σε hot plate προς σκλήρυνση του εναπομείναντος πολυμερικού υμενίου

(ε) Τέλος, πραγματοποιήθηκε lift-off στα δείγματα προς απομάκρυνση του εναπομείναντος φωτοπολυμερικού υμενίου. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ακετόνη για 5min και χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων για την πλήρη αφαίρεση του εναπομείναντος πολυμερικού υλικού. Στη συνέχεια τα δισκία εκπλύθηκαν σε προπανάλη επίσης με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 5min, ενώ η διαδικασία ολοκληρώθηκε με την έκπλυση σε απιοντισμένο νερό επίσης με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 5min. Ακολούθησε θέρμανση στους 90°C για 20min σε θερμαντική πλάκα.

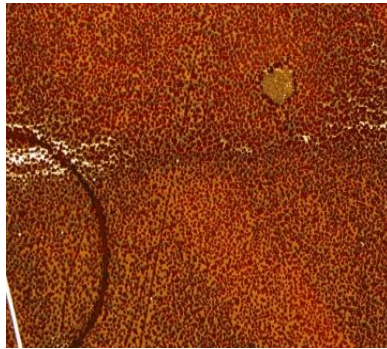
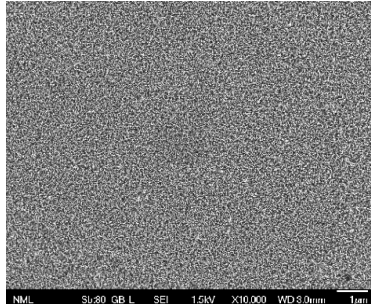
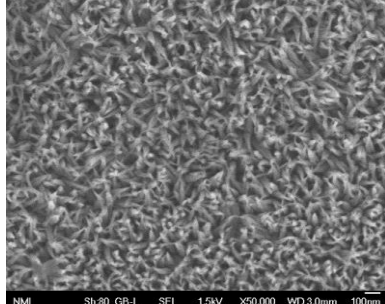
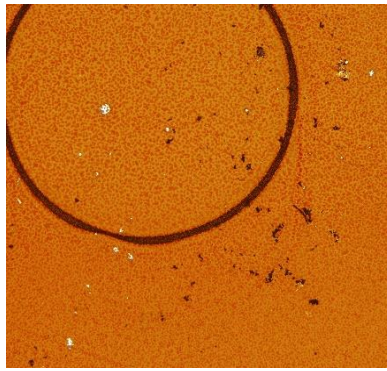
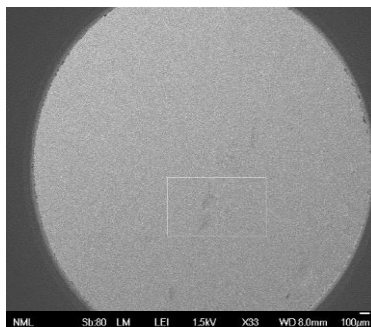
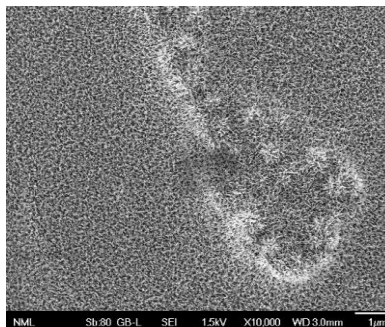
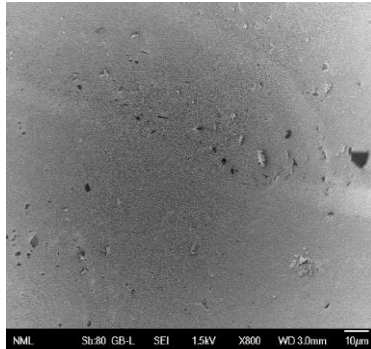
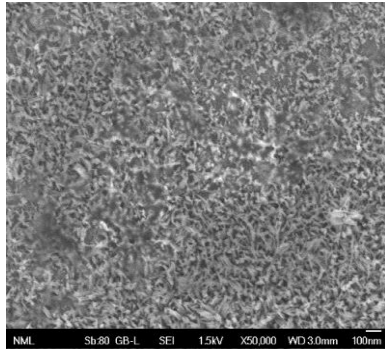
Στόχος του τελικού σταδίου της μελέτης αυτής ήταν να προσδιοριστεί σε ποιο ακριβώς στάδιο της λιθογραφίας καταστρέφεται το στρώμα πυρήνωσης και ποιοι ακριβώς είναι οι μηχανισμοί που οδηγούν στην αποσάθρωσή του. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τρία δισκία πυριτίου που επιστρώθηκαν με το ίδιο στρώμα πυρήνωσης. Σε κάθε στάδιο της λιθογραφίας, μισό δισκίο αποκοπτόταν, αφαιρείτο η ρητίνη και πραγματοποιείτο υδροθερμική ανάπτυξη, ώστε να προσδιοριστεί η οποιαδήποτε μεταβολή μπορεί να είχε υποστεί το στρώμα πυρήνωσης. Η αντιστοίχιση του κάθε δείγματος με το βήμα της λιθογραφίας που εξετάστηκε αποτυπώνεται στον Πίνακα 25. Μισό δισκίο (συγκεκριμένα το C24-B) υπέστη την πλήρη διαδικασία από την επίστρωση της ρητίνης μέχρι και τη διαδικασία του Lift-off.

Βήματα		Βήματα θογαφίας Θετικού Τόνου						
		Επίστρωση με HMDS και με φωτο-πολυμερές (3000rpm/30s)	Θέρμανση στους 95°C/10min σε φουρνάκι (PAB)	Έκθεση σε UV στα 365nm με λιθογραφική μάσκα για 15s (EXP)	Εμφάνιση σε υδατικό διάλυμα βάσης (TMAH) για 1min (DEV)	Hard bake σε hot plate (120°C/15min)	Lift-off: Ακετόνη (5min) Προπανάλη (5min) Απιοντισμένο H2O (5min) σε λουτρό υπερήχων	Αφαίρεση φωτο-πολυμερούς με Ακετόνη & Προπανάλη
1°	α	✓	-	-	-	-	-	✓
	β	✓	✓	-	-	-	-	✓
2°	γ	✓	✓	✓	-	-	-	✓
	δ	✓		✓	✓	-	-	✓
3°	ε	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓
	στ	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-

Πίνακας 25: Πειραματικές συνθήκες των δειγμάτων C22-A,B, C23-A,B και C24-A,B.

1^ο Βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας (επίστρωση και PAB)

Πίνακας 26: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C22-A και C22-B.

	Οπτικό Μικροσκόπιο	SEM	
C22-A		x10.000 	x50.000 
		x33 	x10.000 
C22-B		x800 	x50.000 

Παρατηρήσεις:

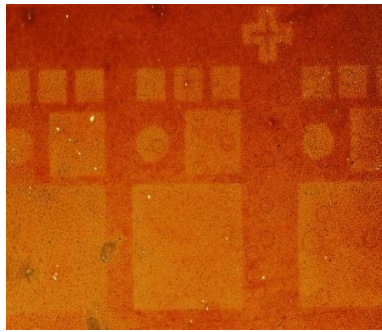
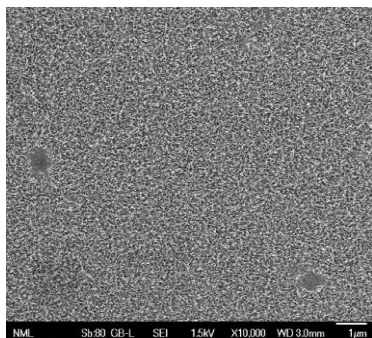
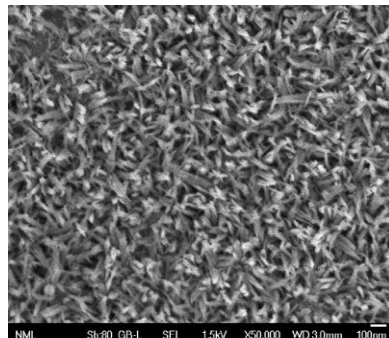
Χρησιμοποιώντας ένα νέο τύπο πηκτώματος γέλης (παρουσία αιθανολαμίνης) για την παρούσα πειραματική μελέτη το οποίο εξετάστηκε επιτυχώς στο σχηματισμό νανοδομών CuO, πραγματοποιήθηκε θετικού τόνου λιθογραφία με

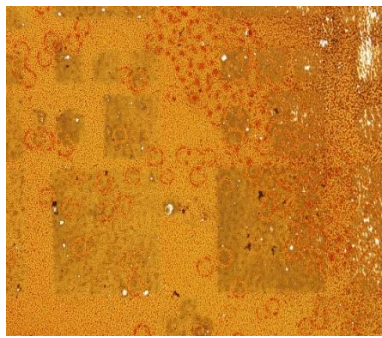
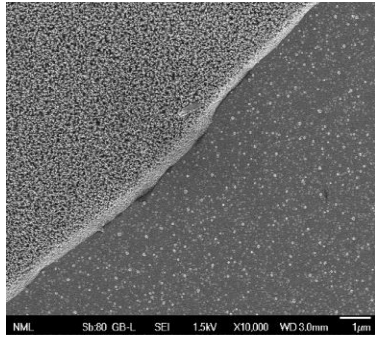
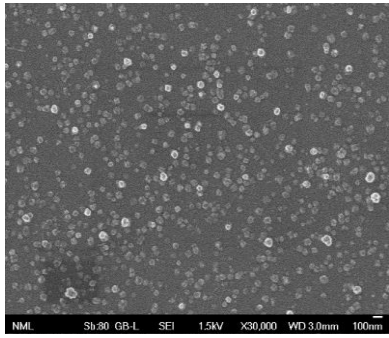
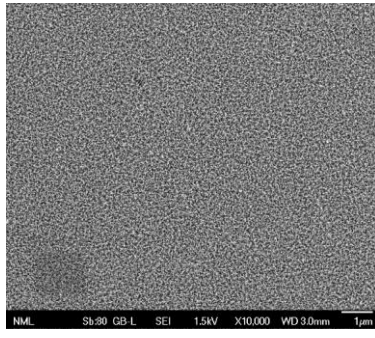
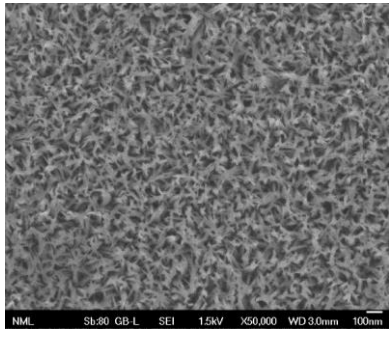
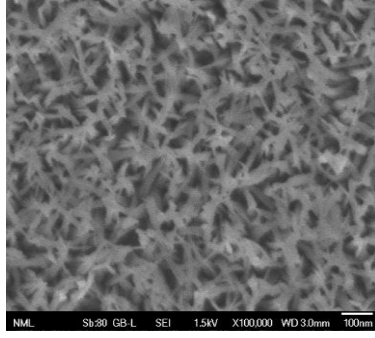
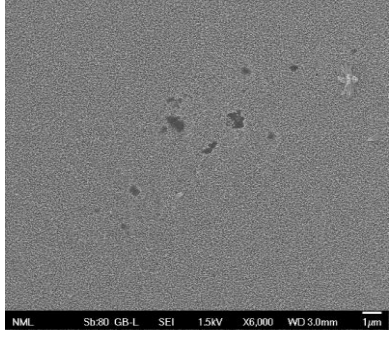
τη χρήση μίας μάσκας dark field με δομές τετράγωνες. Σε αυτή την περίπτωση μετά την εμφάνιση του φωτοπολυμερικού υμενίου στο εσωτερικό των τετραγώνων «αποκαλύφτηκε» το στρώμα πυρήνωσης, ενώ γύρω από τα τετράγωνα παρέμεινε το ανέκθετο πολυμερικό υμένιο. Οι παραπάνω εικόνες του SEM και του οπτικού μικροσκοπίου λήφθηκαν μετά την υδροθερμική ανάπτυξη.

Το πρώτο βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας, επίστρωση HMDS και φωτοπολυμερικού υμενίου (C22-A), φαίνεται ότι δεν επηρεάζει το στρώμα πυρήνωσης αφού διακρίνεται τόσο από την εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου όσο και από τις εικόνες SEM ότι έγινε επιτυχώς η ανάπτυξη των νανοδομών CuO μετά την αφαίρεση του το φωτοπολυμερικού υμενίου. Στο δεύτερο βήμα, της θέρμανσης μετά την επίστρωση (C22-B), φαίνεται να μην έχει επηρεαστεί το στρώμα πυρήνωσης.

2^ο Βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας (έκθεση και εμφάνιση)

Πίνακας 27: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C23-A και C23-B.

	Οπτικό Μικροσκόπιο	SEM	
C23-A		x10.000  <small>NML S480 GB-L SEI 15kV X10,000 WD 3.0mm 1µm</small>	x50.000  <small>NML S480 GB-L SEI 15kV X50,000 WD 3.0mm 100nm</small>

		x10.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X10,000 WD 3.0mm 1µm	x30.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X30,000 WD 3.0mm 100nm
C23-B		x10.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X10,000 WD 3.0mm 1µm	x50.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X50,000 WD 3.0mm 100nm
		x100.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X100,000 WD 3.0mm 100nm	x6.000  NML Sb-80 GB-L SEI 1.5kV X6,000 WD 3.0mm 1µm

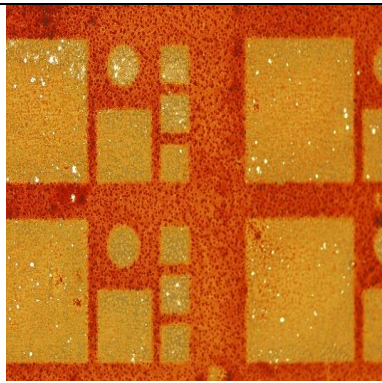
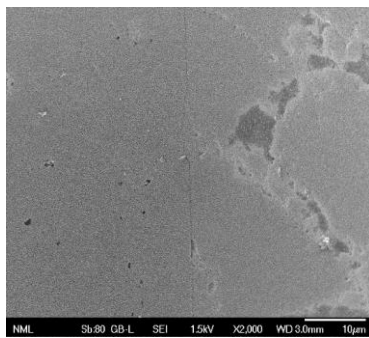
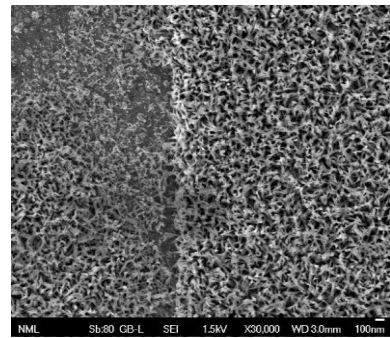
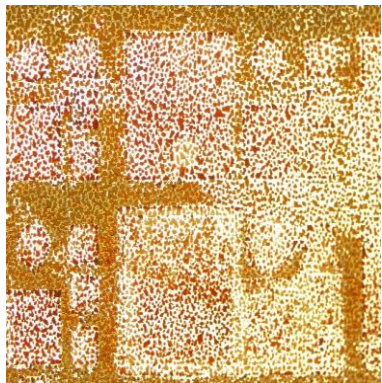
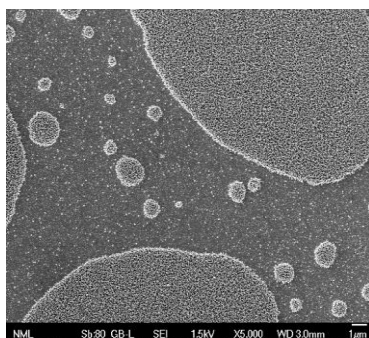
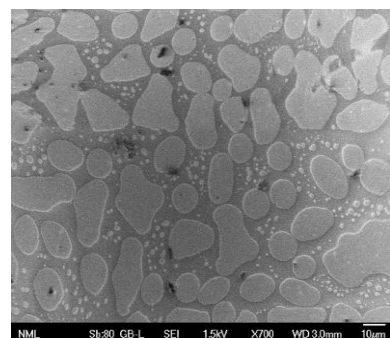
Παρατηρήσεις:

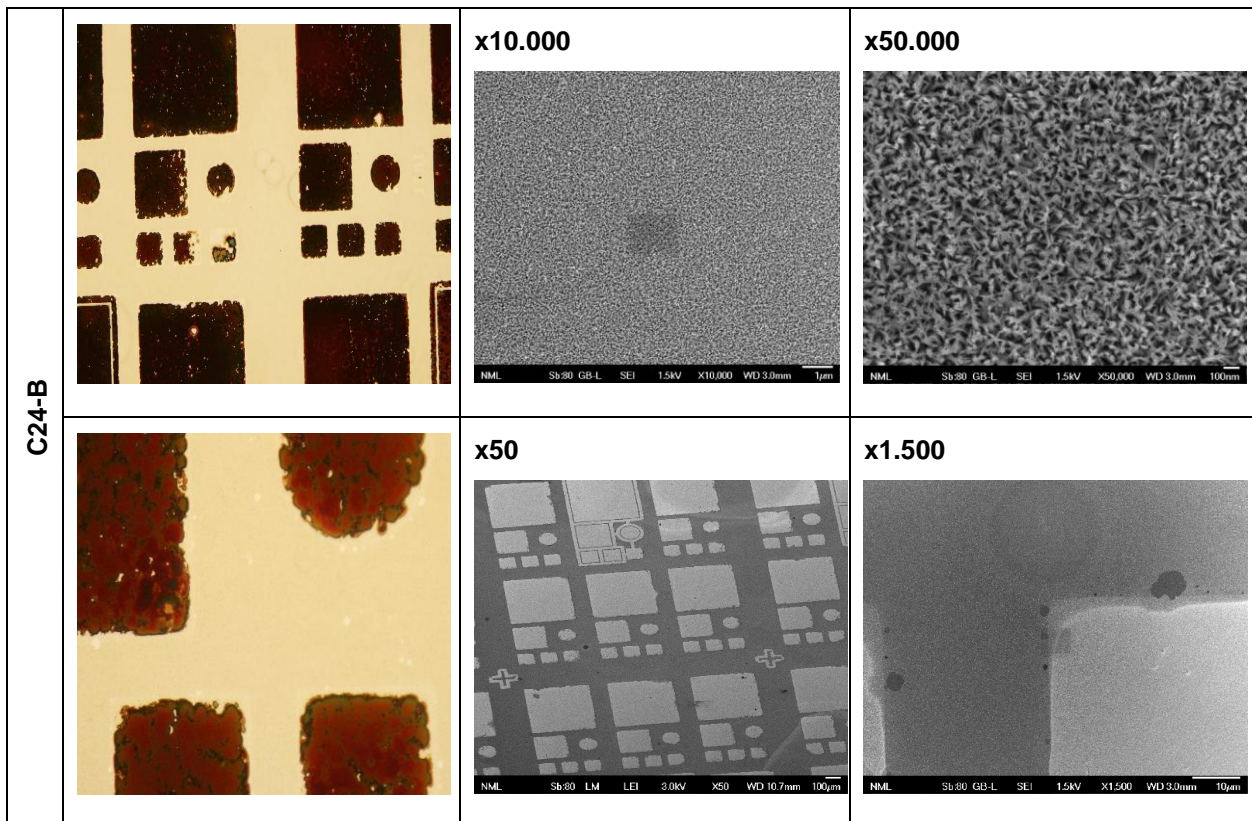
Το επόμενο βήμα ήταν η έκθεση του φωτοπολυμερικού υμενίου μέσω δυαδικής μάσκας (C23-A) και στη συνέχεια η εμφάνισή του (C23-B). Στις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου φαίνεται η δομή της μάσκας στο φωτοπολυμερικό υμένιο, αυτό δεν ήταν αναμενόμενο καθώς έχει γίνει αφαίρεση του υμενίου και ανάπτυξη των νανοδομών CuO. Το γεγονός αυτό μαρτυρά την επίδραση που έχει η ακτινοβολία στο στρώμα πυρήνωσης, δηλαδή η δημιουργία του

ινδενοκαρβοξυλικού οξέος κατά την έκθεση του υμενίου φαίνεται ότι επηρεάζει είτε το στρώμα πυρήνωσης είτε/και την απομάκρυνση του πολυμερικού υμενίου από τις εκτεθειμένες περιοχές. Από τη δεύτερη εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου φαίνεται να «αποσαθρώνει» μερικώς (τρύπες, rinholes) το υποκείμενο στρώμα πυρήνωσης, παρόλα αυτά από τις εικόνες SEM φαίνεται ότι έχει γίνει ανάπτυξη των νανοδομών CuO αλλά όχι σε όλες τις περιοχές της επιφάνειας του δείγματος. Οι περιοχές όπου παρατηρήθηκε αποκόλληση του στρώματος πυρήνωσης ήταν τυχαίες, ανεξάρτητα από τις περιοχές έκθεσης. Στο δείγμα C23-B από τις εικόνες SEM είναι εμφανές ότι έγινε ανάπτυξη των νανοδομών CuO σε όλες τις περιοχές της επιφάνειας του δείγματος.

3^ο Βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας (hard bake και lift-off)

Πίνακας 28: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου και SEM των δειγμάτων C24-A και C24-B.

	Οπτικό Μικροσκόπιο	SEM	
C24-A		x2.000  NML Sb:80 GB-L SEI 15kV X2,000 WD 3.0mm 10µm	x30.000  NML Sb:80 GB-L SEI 15kV X30,000 WD 3.0mm 100nm
		x5.000  NML Sb:80 GB-L SEI 15kV X5,000 WD 3.0mm 1µm	x700  NML Sb:80 GB-L SEI 15kV X700 WD 3.0mm 10µm



Παρατηρήσεις:

Παρατηρώντας το C24-A στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί hard bake και αφαίρεση του φωτοπολυμερικού υμενίου πριν από την υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών CuO φαίνεται και πάλι η δημιουργία rinholes στο στρώμα πυρήνωσης στις περιοχές όπου έχουν εκτεθεί. Τέλος, στο C24-B όπου έχουν ακολουθηθεί όλα τα βήματα της λιθογραφίας θετικού τόνου, δηλαδή έγινε το lift-off μετά την υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών CuO, παρατηρούνται νανοδομές στις περιοχές όπου έγινε έκθεση του πολυμερικού υμενίου με αρκετά καλή πιστότητα στις δομές της μάσκας αλλά υπάρχουν rinholes (μικρές περιοχές όπου έχει καταστραφεί το στρώμα πυρήνωσης και άρα δεν υπάρχουν νανοδομές και κυρίως στα όρια των δομών υπάρχει αποκόλληση μεγαλύτερων τμημάτων του υμενίου των νανοδομών CuO).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη νανοδομών οξειδίου του χαλκού (CuO) συμβατών με πολυμερή φωτολιθογραφίας σε πυριτικά υποστρώματα, με την υδροθερμική μέθοδο (Hydrothermal Growth). Κύριος στόχος της εργασίας αυτής ήταν η διερεύνηση του τρόπου επίδρασης διαφορετικών συνθηκών που εφαρμόστηκαν κατά τη διαδικασία των επιστρώσεων (Spin Coating) με πηκτώματα γέλης (Sol-gels) αλλά και της υδροθερμικής ανάπτυξης στην τελική μορφολογία των νανοδομών οξειδίου του χαλκού.

Συγκεκριμένα, οι παράγοντες που μελετήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία ήταν: (α) το είδος του υποστρώματος, (β) το είδος του πηκτώματος γέλης, (γ) η παλαιότητα του πηκτώματος γέλης, (δ) η θερμοκρασία ανόπτησης (annealing) του στρώματος πυρήνωσης, (ε) η ταχύτητα περιστροφής του περιστροφικού επιστρωτή, (στ) η χρήση HMDS και (ζ) ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα της υδροθερμικής ανάπτυξης.

Στη συνέχεια και εφόσον βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες επιστρώσεων και υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών, ακολούθησε η λιθογραφική τεχνική θετικού και αρνητικού τόνου με έκθεση στα 365nm και σταθερές συνθήκες της λιθογραφικής διαδικασίας, δηλαδή την επιλογή του συστήματος Νεολάκας/Διαζωναφθοκινόνης ως φωτοπολυμερικού υλικού, τη θερμοκρασία PAB και Hard Bake, τη δόση έκθεσης, το διάλυμα του εμφανιστή και το χρόνο εμφάνισης. Αξίζει να αναφέρουμε ότι ανεξαρτήτως των συνθηκών που ακολουθήθηκαν στα υποστρώματα φυσικού και θερμικού οξειδίου του πυριτίου, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νανοαρχιτεκτονικών δομών οξειδίου του χαλκού με τη μορφή νανοφύλλων (nanoleaves) κατά κύριο λόγο αλλά και νανολουλουδιών (nanoflowers) σε κάποια από τα δείγματα τα οποία χαρακτηρίστηκαν με SEM.

Ξεκινώντας με τη διερεύνηση της καταλληλότητας του στρώματος πυρήνωσης, εξετάστηκε η μεταβολή του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα υδροθερμικής ανάπτυξης νανοδομών σε ένα χρονικό εύρος, μεταξύ 1h-4h.

Μεγαλύτερη ομοιομορφία υμενίου νανοδομών εντοπίστηκε σε χρόνο υδροθερμικής μεθόδου 1h-2h, αντιθέτως μεταξύ 3h-4h προκλήθηκε αποκόλληση του σχηματιζόμενου υμενίου νανοδομών. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση της επίστρωσης των δισκίων Si/SiO₂ με παλαιωμένα πηκτώματα γέλης όπου αποδείχθηκε ότι δεν υποβοηθάται η δημιουργία ανθεκτικών στρωμάτων πυρήνωσης καθώς πραγματοποιείται αποκόλληση των σχηματιζόμενων υμενίων από την επιφάνεια των δειγμάτων. Περαιτέρω, η βέλτιστη θερμοκρασία ανόπτησης του στρώματος πυρήνωσης βρέθηκε να είναι στους 350°C και με ταχύτητα επίστρωσης στον περιστροφικό επιστρωτή τα 3000rpm. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η χρήση HMDS σε υποστρώματα Si/SiO₂ και αποφάνθηκε ότι η παρουσία του υποβοηθά την πρόσφυση στο υπόστρωμα αρκεί να χρησιμοποιούνται «φρέσκα» πηκτώματα γέλης. Τα πηκτώματα γέλης που χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τις επιστρώσεις των δισκίων ήταν τα C*-gel, C_{EG}*-gel και C_{EA}-gel. Ακατάλληλα χαρακτηρίστηκαν τα αλκαλικά πηκτώματα γέλης που παρασκευάστηκαν παρουσία βάσης (C_B*-gels). Για τη διερεύνηση της συμβατότητας των μεθόδων σύνθεσης νανοδομών CuO με την οπτική λιθογραφία χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι πηκτωμάτων γέλης. Παρότι μεταξύ τους διαφέρουν ως προς τη σύνθεση, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων νανοδομών παρουσίασαν πολλές ομοιότητες. Η πρώτη λιθογραφική μελέτη θετικού και αρνητικού τόνου πραγματοποιήθηκε με το C*-gel ενώ η δεύτερη ήταν μόνο θετικού τόνου και πραγματοποιήθηκε με το C_{EA}-gel (παρουσία αιθανολαμίνης).

Κατά την πρώτη λιθογραφική μελέτη, στη θετικού αλλά και αρνητικού τόνου λιθογραφία παρατηρήθηκε ότι το στρώμα πυρήνωσης έχει την τάση να αποσαθρώνεται ανεξαρτήτως υποστρώματος (Si/SiO₂). Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα κατά το στάδιο του lift-off να πραγματοποιείται αποκόλληση είτε του στρώματος πυρήνωσης από τις περιοχές που ήταν καλυμμένες με το φωτοπολυμερές είτε του σχηματιζόμενου υμενίου νανοδομών CuO στις περιοχές που είχαν τεθεί σε υδροθερμική ανάπτυξη. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν στην ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση της οπτικής λιθογραφίας με τη χρήση ενός διαφορετικού τύπου sol-gel παρουσία EA, εξετάζοντας συγκεκριμένα τη θετικού τόνου λιθογραφία, διατηρώντας όλες τις συνθήκες

σταθερές. Στόχος της μελέτης αυτής ήταν ο προσδιορισμός του σταδίου της λιθογραφίας στο οποίο αποσάθρωνόταν το στρώμα πυρήνωσης και η διερεύνηση των μηχανισμών που οδήγησαν στην αποσάθρωσή του.

Στο 1^ο βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας, ξεκινώντας από το πρώτο δείγμα το οποίο επιστρώθηκε με HMDS και με φωτοπολυμερικό υμένιο, παρατηρήθηκε ότι δεν επηρεάστηκε το στρώμα πυρήνωσης μετά την αφαίρεση του φωτοπολυμερικού υμενίου, εφόσον η ανάπτυξη των νανοδομών CuO που ακολούθησε ήταν επιτυχής. Στο επόμενο δείγμα στο οποίο έγινε soft bake και αφαίρεση του φωτοπολυμερούς, φάνηκε επίσης να μην επηρεάζεται το στρώμα πυρήνωσης καθότι αναπτύχθηκαν νανοδομές CuO ομοιόμορφα.

Συνεχίζοντας στο 2^ο βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας, στο τρίτο δείγμα έγινε έκθεση του φωτοπολυμερικού υμενίου και στη συνέχεια αφαίρεση αυτού και υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών CuO. Το αποτέλεσμα ήταν να παρατηρηθεί η δομή της μάσκας στις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, γεγονός μη αναμενόμενο που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ακτινοβολία (κατά την έκθεση του υμενίου) επιδρά στο στρώμα πυρήνωσης δημιουργώντας το ινδονοκαρβοξυλικό οξύ και επομένως προκαλώντας αδυναμία στην απομάκρυνση του πολυμερικού υμενίου από τις εκτεθειμένες περιοχές. Επιπλέον μέσω των εικόνων SEM παρατηρήθηκε μερική αποσάθρωση σε κάποιες περιοχές του υποκείμενου στρώματος πυρήνωσης αλλά και ανάπτυξη νανοδομών CuO στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του δείγματος. Στο τέταρτο δείγμα όπου πραγματοποιήθηκε εμφάνιση του φωτοπολυμερικού υμενίου, σε κάποιες περιοχές του υποκείμενου στρώματος πυρήνωσης μετά την αφαίρεση του φωτοπολυμερούς παρατηρήθηκε μερική αποσάθρωση αλλά και ανάπτυξη νανοδομών CuO στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του δείγματος.

Ακολούθως, στο 3^ο και τελευταίο βήμα της λιθογραφικής διαδικασίας, εξετάζοντας το πέμπτο σε σειρά δείγμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε hard bake, αφαίρεση του φωτοπολυμερούς και υδροθερμική ανάπτυξη νανοδομών CuO, παρατηρήθηκε και πάλι αποσάθρωση στο στρώμα πυρήνωσης στις εκτεθειμένες περιοχές. Τέλος, στο έκτο δείγμα της μελέτης αυτής ακολουθήθηκαν όλα τα βήματα της λιθογραφίας θετικού τόνου. Επεξηγηματικά,

μετά την υδροθερμική ανάπτυξη των νανοδομών CuO πραγματοποιήθηκε lift-off προς απομάκρυνση του εναπομείναντος φωτοπολυμερικού υλικού και ενώ εντοπίστηκαν μικρές περιοχές στις οποίες το στρώμα πυρήνωσης είχε καταστραφεί μερικώς, κατά κύριο λόγο στα όρια των δομών της μάσκας, ωστόσο παρατηρήθηκε ομοιόμορφος σχηματισμός νανοδομών CuO στις περιοχές όπου έγινε έκθεση του φωτοπολυμερικού υμενίου (εντός των τετραγώνων) με αρκετά καλή πιστότητα στις δομές της μάσκας.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής είναι τόσο ενδιαφέροντα ώστε να δίνουν το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση της καταλληλότητας διαφόρων συνθηκών ανάπτυξης νανοαρχιτεκτονικών δομών CuO σε λιθογραφημένα δισκία πυριτίου καθώς επίσης και της συμβατότητας των μεθόδων σύνθεσης με την οπτική λιθογραφία. Αξίζει να σημειωθεί ότι μία τέτοια κατασκευαστική προσφέρει σχεδιαστική ευελιξία και χαμηλό κόστος παραγωγής μικρο και νανοαρχιτεκτονικών, χαρακτηριστικά που οδηγούν στην ανάγκη για συνεχή έρευνα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K.E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computatin*, New York: John Wiley & Sons, (1992).
- [2] *Nanoscience and nanotechnologies*, The Royal Society & the Royal Academy of Engineering, Chapter 3.2., (2004).
- [3] M.L. Etheridge, S.T. Campbell, A.G. Erdman, C.H. Haynes, S.M. Wolf, J. McCullough, *The big picture on nanomedicine: the state of investigational and approved nanomedicine products*, *Nanomed Nanotechnol Biol Med*, 9:1–14, (2013).
- [4] L. Filiponi, D. Sutherland, *Nanotechnology: A brief introduction*, Interdisciplinary Nanoscience Center, University of Aarhus, Denmark, (2007).
- [5] <http://www.nano.gov/nanotech-101/special>
- [6] *Nanomaterials*, European Chemicals Agency, Helsinki, Finland, (2017).
- [7] https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2200/ΔΙΑΛΕΞΞΞΕΙΣ_KENNOY/KENNOY_LECTURE1.pdf
- [8] http://www.chemeng.ntua.gr/the_course/Nanostructures_and_Nanomaterials
- [9] V.G. Harris, *International Materials Reviews* 49, 125-170, (2004).
- [10] <http://www.understandingnano.com/nanotech-applications.html>
- [11] <http://www.nanowerk.com/nanotechnology-applications.php>
- [12] European Commission, *Νανοτεχνολογία – Καινοτομίες για τον αυριανό κόσμο*, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 56, ISBN 92-79-00876-5, (2007).
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318, 162, (1985).
- [14] W.W. Adams, R.H. Baughman, *Science* 310, (2005).
- [15] <https://www.britannica.com/science/fullerene>
- [16] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *J.Phys, Chem.* 26, Russain, (1952).
- [17] <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>
- [18] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part I.*, Pergamon Press, Oxford, (1980).
- [19] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292, 1897, (2001).
- [20] J.J. Wu, S.C. Liu, *Adv. Mater.* 14, 215, (2002).

- [21] R. Liu, A.A. Vertegel, E.W. Bohannon, T.A. Sorenson, J.A. Switzer, *Chem. Mater.* 13, 508, (2001).
- [22] M. Guoa, P. Diao, S. CAI, *J. Solid State, Chem.* 178, 1864, (2005).
- [23] S. Xu, Z.L. Wang, *Nano Research*, 4, 1013, (2011).
- [24] S. Kishwar, M.H. Asif, O. Nur, M. Willander, P.O. Larsson, *Nanoscale Research Letters*, 5, 1669, (2010).
- [25] A. Manekkathodi, M.Y. Lu, C.W. Wang, L.J. Chen, *Advanced Materials*, 22, 4059, (2010).
- [26] B. Postels, M. Kreye, H.H. Wehmann, A. Biking, N. Boukos, A. Travlos, A. Waag, *Superlattice Microst*, 42, 425, (2007).
- [27] Q. Zhang, Z. Yang, B. Ding, *Mater. Sci. Forum.*, 610–613, 233, (2009).
- [28] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, *Materials, Today* 10, 40, (2007).
- [29] Μ. Πιτσικάλης, Μ. Χατζηχρηστίδη, *Ειδικά θέματα Επιστήμης Πολυμερών*, Αθήνα, 2010.
- [30] L. Steidl, S.J. Jhaveri, R. Ayothi, J. Sha, J.D. McMullen, S.Y.C. Ng, W.R. Zipfel, R. Zentel, C.K. Ober, *Non-ionic photo-acid generators for applications in two-photon lithography*, *Journal of Materials Chemistry*, 505-513, vol. 19, 4, (2009).
- [31] W.M. Moreau, *Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials*, Springer, 1 edition, (1987).
- [32] M.J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, 2 edition.
- [33] <http://mmadou.eng.uci.edu/>
- [34] Μ. Πιτσικάλης, Μ. Χατζηχρηστίδη, *Ειδικά Θέματα Επιστήμης Πολυμερών*, Αθήνα, 2010.
- [35] R.M.M. Hasan, X. Luo, *Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices*, *Nanomanufacturing and Metrology*, 67-81, vol. 1, 2, (2018).
- [36] <https://copperalliance.eu/about-copper/copper-and-its-alloys/properties/>
- [37] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper>
- [38] <http://chemicalelements.com/elements/cu.html>
- [39] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/copper-oxide>
- [40] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tenorite#section=Related-Compounds>
- [41] A.P. Moura, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo, *Adv. Pow. Techno*, 21, 197, (2010).
- [42] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications*, *Progress in Materials Science*, (2013).

- [43] Y. Zhang, S.W. Or, X. Wang, T. Cui, W. Cui, Y. Zhang, *Hydrothermal synthesis of three-dimensional hierarchical CuO butterfly-like architectures*, Eur J Inorg Chem, 168-73, (2009).
- [44] Z. Jiang, Q. Niu, W. Deng, *Hydrothermal synthesis of CuO nanostructures with novel shapes*, Nanoscience, 12:40-4, (2007).
- [45] Y. Liu, Y. Chu, Y. Zhuo, M. Li, L. Li, L. Dong, *Anion-controlled construction of CuO honeycombs and flowerlike assemblies on copper foils*, Cryst Growth Des, (2007).
- [46] H. Zhang, S. Li, X. Ma, D. Yang, *Controllable growth of dendrite-like CuO nanostructures by ethylene glycol assisted hydrothermal process*, Mater Res Bull, 43:1291-6, (2008).
- [47] M. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, H.S. Shin, *Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method-Structural properties and growth mechanism*, Appl Surf Sci, 255:6279-84, (2009).
- [48] M. Abaker, A. Umar, S. Baskoutas, S.H. Kim, S.W. Hwang, *Structural and optical properties of CuO layered hexagonal discs synthesized by a low-temperature hydrothermal process*, J Phys D: Appl Phys, 44:155405, (2011).
- [49] Y. Liu, Y. Chu, Y. Zhuo, M. Li, L. Li, L. Dong, *Anion-controlled construction of CuO honeycombs and flowerlike assemblies on copper foils*, Cryst Growth Des, (2007).
- [50] M. Dar, S.H. Nam, Y.S. Kim, W.B. Kim, *Synthesis, characterization, and electrochemical properties of self-assembled leaf-like CuO nanostructures*, J Solid State Electrochem, 14:1719-26, (2010).
- [51] J. Hong, J. Li, Y. Ni, *Urchin-like CuO microspheres: synthesis, characterization, and properties*, J Alloys Compd, 481:610-5, (2009).
- [52] Z.H. Ibutopo, K. Khun, J. Lu, M. Willander, Appl. Phys. Lett. 102, (2013).
- [53] K.K. Dey, A. Kumar, R. Shanker, A. Dhawan, M. Wan, R.R. Yadav, A.K. Srivastava, RSC Adv. 2, 1387, (2012).
- [54] S.D. Seo, Y.H. Jin, S.H. Lee, H.W. Shim, D.W. Kim, Nanosc. Resea. Lett. 6, 397, (2011).
- [55] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich, Phys. Rev. B, 64, 174420, (2001).
- [56] X. Zhang, Y.G. Guo, W.M. Liu, J.C. Hao, J. Appl. Phys. 103, 114304, (2008).
- [57] Δ.Κ. Γκουτζηκώστας, *Σύνθεση και μελέτη νανοσωματιδίων χαλκού και οξειδίων του*, ΑΠΘ, (2013).
- [58] N. Motta, J. Beilstein, *Nanostructures for sensors, electronics, energy and environment*, Nanotechnol, (2012).
- [59] S. Abdelilah, L. Daniel, F. Jean, Guillemoles, L. Escoubas, W.V. Verlag, *Photovoltaics: Nanomaterials for Photovoltaic Conversion*, GmbH & Co. KGaA, (2017).

- [60] J. Meia, Y. Zhanga, T. Liaoa, Z. Suna, S.X. Doub, *Strategies for improving the lithium storage performance of 2D nanomaterials*, Material Science, (2017).
- [61] X. Shi, W. Gu, L. Bingyu, C. Ningning, K. Zhao, Y. Xian, *Enzymatic biosensors based on the use of metal oxide nanoparticles*, Springer-Verlag Wien, (2013).
- [62] S.A. Obrad, M.N. Pantelija, *Recent Advances in NTC Thick Film Thermistor Properties and Applications*, Facta Universitatis, (2017).
- [63] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q.L. Bao, T. Wu, C.M. Li, Z.X. Shen, J.X. Zhang, H. Gong, *Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors*, Nanotechnology, Volume 20, Number 8, (2009).
- [64] S. Xu, Z.L. Wang, Nano Research, 4, 1013, (2011).
- [65] Π.Σ. Δελλής, *Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Μεμβρανών Πορώδους Αλουμίνιας και Εφαρμογές στην Ανάπτυξη Νανοδομών*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Φυσικής, (2012).
- [66] Z. Qiaobao, Z. Kaili, X. Daguo, Y. Guangcheng, H. Hui, N. Fude, L. Chenmin, Y. Shihe, *CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications*, Progress in Materials Science, (2013).
- [67] L. Yuan, G. Zhou, *Enhanced CuO nanowire formation by thermal oxidation of roughened copper*, J Electrochem Soc, 159:C205, (2012).
- [68] G. Yurkov, *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*, Russian Chemical Reviews, 74, 489 ± 520, (2005).
- [69] Chem. Rev., 104, 3893–3946, (2004).
- [70] L.E. Scriven, *Physics and applications of dip coating and spin coating*, MRS proceedings, 121, (1988).
- [71] https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/M_TX9100/Lecture12_Synthesis2.pdf
- [72] A.A. Rabenau, *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*, Chem. Int. Ed. Engl, 24, 1026-1040, (1958).
- [73] R. Walton, *Subcritical Solvothermal synthesis of condensed inorganic materials*, Chem. Soc. Rev., 31, 230-238, (2002).
- [74] Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase*, Chem Soc Rev, 40:5492-513, (2011).
- [75] R.C. Markle, *Molecular building blocks and development strategies for molecular nanotechnology*, Nanotechnology, (2000).

- [76] J.C. Garcia, J.F. Justo, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali, *Functionalized adamantane: building blocks for nanostructure self-assembly*, Phys.Rev, (2009).
- [77] M.P. Neupane, Y.K. Kim, I.S. Park, K. Kim, M.H. Lee, T.S. Bae, *Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles*, Surf Interface Anal, 41:259-63, (2009).
- [78] S. Chakraborty, A. Das, M.R. Begum, S. Dhara, A.K. Tyagi, A.B. Garg et al., *Vibrational properties of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal technique*, AIP Conference Proceedings, 1349:841-2, (2011).
- [79] M. Dar, Y.S. Kim, W.B. Kim, J.M. Sohn, H.S. Shin, *Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method*, Appl Surf Sci, 254:7477-81, (2008).
- [80] M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo, E. Wang, *A controllable synthetic route to Cu, Cu₂O, and CuO nanotubes and nanorods*, Chem Eng, Cambridge, 1:1884-5, (2003).
- [81] G. Cheng, *Synthesis and characterisation of CuO nanorods via a hydrothermal method*, Micro & Nano Letters, 6:774, (2011).
- [82] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications*, Elsevier, (2014).
- [83] G. Demazeau, J. Mater, *Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials*, Sci, 43:2104-2114, (2008).
- [84] G. Brunner, *Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes*, J. of Supercritical Fluids, 47, 373–381, (2009).
- [85] G. Brunner, *Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes*, J. of Supercritical Fluids, 47, 382–390, (2009).
- [86] M. Niederberger, *Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles*, Chem. Eur. J., 12, 7282 – 7302, (2006).
- [87] Z. Xiaojun, Z. Dongen, N. Xiaomi, Z. Huagui, *Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate*, Solid- State Electron., Volume 52, Issue 2, 245-248, (2008).
- [88] F. Bakhtiari, E. Darezereshki, *One-step synthesis of tenorite (CuO) nano-particles from Cu₄ (SO₄) (OH)₆ by direct thermal-decomposition method*, Mater. Lett., Volume 65, Issue 2, 171-174, (2011).
- [89] M.L. Curri, A. Agostiano, F. Mavelli, et al., *Mater. Sci. Eng., C. Biomim. Mater. Sens. Syst.*, 22, 423, (2002).

- [90] Γ. Κυριακίδης, Β. Μπίνας, *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2014).
- [91] Δ. Βερνάρδου, *Δομική και Χημική Ανάλυση Υλικών*, Διάλεξη 8^η, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2011).
- [92] Ε.Ι. Καμίτσος, Γ.Δ. Χρυσικός, *Στοιχεία Φασματοσκοπίας Υπερύθρου*, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, (1999).
- [93] <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>
- [94] J.G. Exarhos, Xi.D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Elsevier, (2007).
- [95] Y. Cudennec, A. Lecerf, *The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited*, Solid State Sciences, 5:1471–1474, (2003).
- [96] H. Watts, *A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of Other Sciences*, Vol 2, Longmans Green and Co, 69, (1872).
- [97] L. Qiong, P. Mingying, S. Xuping, M.A. Abdullah, *Hierarchical nickel oxide nanosheet@nanowire arrays on nickel foam: an efficient 3D electrode for methanol electro-oxidation*, Catalysis Science & Technology, (2015).
- [98] <http://imicromaterials.com/technical/hmds>
- [99] webbooks.nist.gov/chemistry/
- [100] D.P. Dubal, G.S. Gund, C.D. Lokhande, R. Holze, *CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition*, Materials Research Bulletin, 48, 923–928, (2013).
- [101] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, *Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method*, Materials Science in Semiconductor Processing, 16, 337–343, (2013).
- [102] J. Jayaprakash, *Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol–gel routine*, (2014).
- [103] N. Srinivasan, P. Chandrasekaran, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 363–368, (2014).
- [104] L. Schlur, K. Bonnota, D. Spitzer, *Synthesis of Cu(OH)₂ and CuO nanotubes arrays on a silicon wafer*, RSC Advances, (2014).
- [105] D.P. Singh, A.K. Ojha, O.N. Srivastava, *Synthesis of Different Cu(OH)₂ and CuO (Nanowires, Rectangles, Seed-, Belt-, and Sheetlike) Nanostructures by Simple Wet Chemical Route*, Department of Physics, Banaras Hindu University, J. Phys. Chem. C, 113, 3409–3418, (2009).