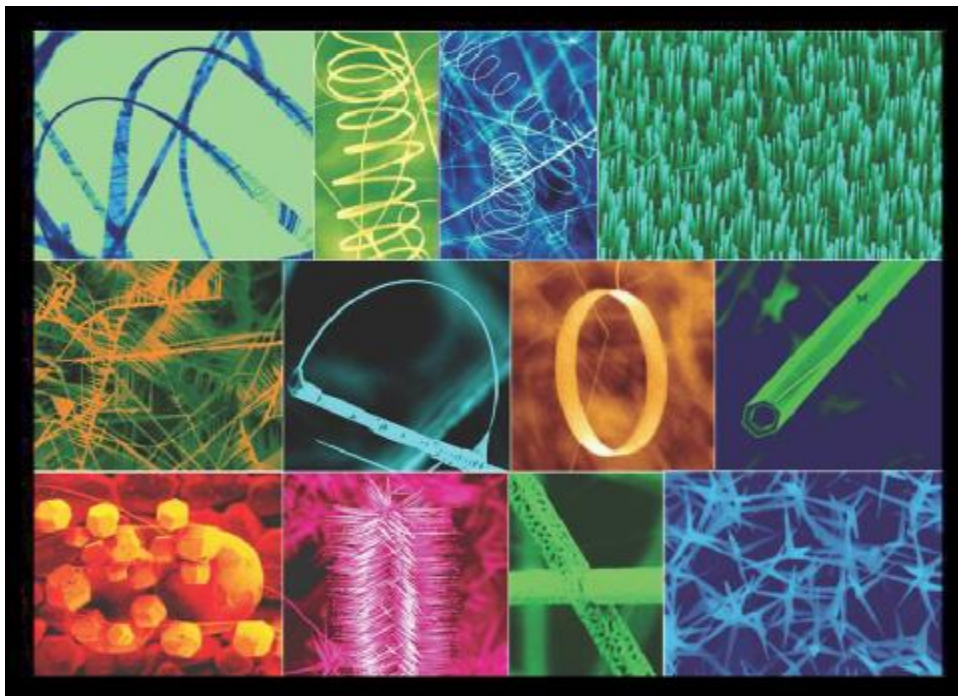


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΝΤΑΨΗ – ΞΥΓΚΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΤΣΩΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ (Α.Υ)

ΠΑΤΡΑ - 2018

Πρόλογος

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αποτελεί κομμάτι της ολοκλήρωσης της εκπαίδευσης στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών στο Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας της Αικατερίνης Ντάψης - Ξυγκάκη με Α.Μ. 6249 . Αναφέρεται στις ιδιότητες των νανοϋλικών, των νανοδομών και της σύνθεσής τους, στο οξειδίο του ψευδαργύρου και στις εφαρμογές του.

Αρχικά γίνεται μια ιστορική αναδρομή στους σταθμούς της νανοτεχνολογίας και της ανάπτυξής της και στη συνέχεια αναφέρονται διάφορες δομές και τρόποι σύνθεσης τους. Περιγράφουμε ενδελεχώς το οξειδίο του υδραργύρου και τις ιδιότητες του, το εύρος των εφαρμογών του τους τρόπους μελέτης και χαρακτηρισμού του καθώς αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Τέλος, παρατίθεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια του πειράματος, στα οποία έγινε παρασκευή τριών δειγμάτων, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια Δρ. Τσώλου Γεωργία Ακαδημαϊκή Υπότροφο του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε., τον δρ Α. Καλαράκη Λέκτορα του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. για τη λήψη των εικόνων SEM., τον Δρ. Β. Δρακόπουλο ΕΛΕ Α΄ στο ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ για τη λήψη των διαγραμμάτων xrd, τον Δρ. Σπ. Γιαννόπουλο Διευθυντή Ερευνών στο ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ και την Δρ. Αικ. Γκοβάτση για τη σύνθεση των δειγμάτων αλλά και για τη φιλοξενία και την καθοδήγηση στην ανάλυση των δειγμάτων.

Αικατερίνη Ντάψη - Ξυγκάκη
Δεκέμβριος 2018

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή: Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής

Αικατερίνη Νταψή-Ξυγκάκη

.....

Υπογραφή

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στη нанοτεχνολογία – Σκοπός της εργασίας	6
1.1 Εισαγωγή και βασικές έννοιες.....	7
1.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή σε ημερομηνίες σταθμούς για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και των μέσων μελέτης των νανοϋλικών.	8
1.3 Σκοπός της πτυχιακής εργασίας αυτής.....	10
Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στις νανοδομές του οξειδίου του Ψευδαργύρου	11
2.1 Οξείδιο Του Ψευδαργύρου και η σημαντικότητα του στην νανοτεχνολογία.....	12
2.2 Τρόποι σύνθεσης.....	13
2.3 Νανοδομές του ZnO.....	17
2.4 Ιδιότητες του ZnO.....	25
Κεφάλαιο 3 : Τεχνικές μελέτης των ιδιοτήτων του ZnO	28
3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	29
3.2 Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ (XRD)	31
3.3 Μικροσκοπία σάρωσης ατομικών δυνάμεων (AFM)	34
3.4 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL)	35
3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ.....	35
3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	38
3.7 Πορομετρία διείσδυσης υδραργύρου	40
3.8 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας μέσω φυσικής ρόφησης αζώτου (BET).....	41
Κεφάλαιο 4: Εφαρμογές του ZnO.....	43
4.1 Τεχνολογικές εφαρμογές.....	44
4.2 Εφαρμογές στην ιατρική.....	44
4.2.1 Διαγνωστική ιατρική	45
4.2.2 Θεραπευτική ιατρική.....	46
4.2.3 Νανοχειρουργική.....	49
4.2.4 Καρδιολογία	50
4.2.5 Αναδόμηση και αντικατάσταση ιστών.....	51
4.3 Εφαρμογές στην ηλεκτρονική	51
4.3.1 Συσκευές στερεάς κατάστασης και μονού ηλεκτρονίου	52
4.4 Εφαρμογές στον ενεργειακό τομέα	59

Κεφάλαιο 5: Πειραματική Διαδικασία- Αποτελέσματα.....	67
5.1 Παραγωγή υμενίων νανονημάτων ZnO μέσω χημείας διαλυμάτων	68
5.2 Αποτελέσματα.....	70
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	73
Βιβλιογραφία	75

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία – Σκοπός της εργασίας

1.1 Εισαγωγή και βασικές έννοιες

Όλα ξεκίνησαν το 1959 όταν ο Dr Freyman σε ένα συνέδριο της Αμερικανικής Φυσικής κοινότητας έκανε την εικασία πως οι μελλοντικοί επιστήμονες και μηχανικοί θα μπορούν να κατασκευάζουν πολύπλοκες δομές από μόρια και άτομα. Ωστόσο, ήταν μόλις δεκαπέντε χρόνια αργότερα, το 1974, ο χρόνος που χρειάστηκε για να δοθεί όνομα σε αυτόν τον κλάδο της επιστήμης, τον κλάδο της νανοτεχνολογίας όπως ονομάστηκε από τον ερευνητή του Τόκιο Norio Taniguchi. Τι εννοούμε όμως με τον όρο νανοτεχνολογία; ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρεται στον σχεδιασμό, στο χαρακτηρισμό, στην παραγωγή, στην εφαρμογή δομών συσκευών και συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στην νανοκλίμακα. Είναι σημαντικό κάπου εδώ να διευκρινίσουμε για ποιο λόγο τα νανοϋλικά αντιμετωπίζονται ως κάτι το εξαιρετικά ιδιαίτερο και χρήσιμο, πώς επηρεάζεται δηλαδή ένα υλικό καθώς και οι ιδιότητες του ανάλογα με την κλίμακα που το εξετάζουμε?

Αυτήν την ερώτηση θα την απαντήσουμε σε δύο σκέλη: το πρώτο σκέλος έχει να κάνει με την ενεργό επιφάνεια ενός υλικού το οποίο βρίσκεται στην νανοκλίμακα καθώς και του ίδιου ακριβώς υλικού σε κάποια άλλη μεγαλύτερη κλίμακα. Ένα υλικό στην νανοκλίμακα έχει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια, δηλαδή έχει περισσότερα άτομα στην επιφάνειά του έτοιμα να αλληλοεπιδράσουν είτε χημικά είτε φυσικά είτε βιολογικά. Το δεύτερο σκέλος έχει να κάνει με τις ιδιότητες. Τα νανοϋλικά έχουν το πλεονέκτημα να μεταβάλλουν τις ιδιότητές τους (μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές) σε σχέση με τη μακροσκοπική δομή τους, χωρίς να αλλάζει η χημική τους σύσταση. Η ηλεκτρονική, η ιατρική, η φαρμακευτική, η παραγωγή ενέργειας και η κατάλυση είναι μερικά από τα πεδία εφαρμογής τους.^{[1][2]}

1.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή σε ημερομηνίες σταθμούς για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και των μέσων μελέτης των νανοϋλικών.

Η έννοια της νανοτεχνολογίας εισάχθηκε το 1959 από τον φυσικό Richard Feynman κατά τη διάρκεια μίας διάλεξης του στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία (American Physical Society). Η ομιλία του βασιζόταν στην ιδέα ότι υπήρχε η δυνατότητα οι επιστήμονες να χειρίζονται κάθε υλικό σε ατομικό επίπεδο έτσι ώστε να αποθηκεύονται τεράστιες ποσότητες πληροφορίας σε πολύ μικρό χώρο ή να κατασκευαστούν πολύ μικρές σε μέγεθος συσκευές, οι οποίες θα παράγουν και θα αποθηκεύουν ενέργεια. Επιπλέον, όσο πιο μικρές θα ήταν οι συσκευές αυτές, ιδιότητες της ύλης όπως οι ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals και οι επιφανειακές τάσεις δε θα θεωρούνταν πια αμελητέες σε αντίθεση με τη βαρύτητα.

Ο όρος «νανοτεχνολογία» εισάχθηκε από τον ερευνητή και συγγραφέα Eric Drexler το 1986 στο βιβλίο του «Οι Μηχανές της Δημιουργίας» ("Engines of Creation"). Με τον όρο «νανοτεχνολογία» περιγραφόταν ουσιαστικά η ανάπτυξη συσκευών σε επίπεδο νανοκλίμακας. Πριν από αυτό, όμως, ο Eric Drexler καθιέρωσε κάποιες από τις βασικές αρχές του μοριακού σχεδιασμού και της νανομηχανικής.

Στα τέλη της δεκαετίας του '80 και στις αρχές της δεκαετίας του '90 η νανοτεχνολογία ξεφεύγει από τα εργαστήρια των πανεπιστημίων και οι πρώτες εταιρείες αρχίζουν να διεξάγουν έρευνες πάνω στη νανοεπιστήμη ενώ τη δεκαετία του '00 αρχίζουν να αναπτύσσονται και οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

Παραδείγματα νανοϋλικών εμφανίζονται πολύ πριν, από τον μεσαίωνα ακόμη. Τότε, οι τεχνίτες επεξεργαζόταν τον χρυσό και άλλα υλικά. Η διαδικασία που ακολουθούσαν ήταν εμπειρική. Η χρήση της φωτιάς για την επεξεργασία αυτών των υλικών ήταν συνηθισμένη για να παράγουν υλικά με πρωτοφανείς για την εποχή ιδιότητες. Ένα διάσημο παράδειγμα είναι η κούπα του Λυκούργου, η οποία

με τη βοήθεια κολλοειδούς χρυσού και αργύρου παίρνει χρώμα πράσινο όταν φωτίζεται απ' έξω, ενώ παίρνει χρώμα κόκκινο όταν φωτίζεται από μέσα. Η παρασκευή χρυσών νανοκουκκίδων επίσης χρησιμοποιήθηκε από Βικτωριανές και μεσαιωνικές εκκλησίες, οι οποίες ήταν διάσημες για τα βιτρό που τις διακοσμούσαν. Ενώ και αρχαίοι πολιτισμοί όπως αυτοί των Μάγιας και των Αιγυπτίων φαίνεται να είχαν τη δυνατότητα να δημιουργούν συνθετικά υλικά σε εργαστήρια της εποχής τους. Οι Αιγύπτιοι παράγαν συνθετικές ουσίες που χρησιμοποιούνταν στην καθημερινή τους κοσμετολογία και φαρμακολογία και κύριο γνώρισμα τους ήταν ότι παρέμεναν αναλλοίωτες στον χρόνο. Χαρακτηριστικός είναι επίσης ο ειδικός χρωματισμός του «μπλε των Μάγιας», ο οποίος χρησιμοποιούνταν σε αγάλματα, σκεύη και σε άλλους τομείς της καθημερινότητάς τους, κύριο γνώρισμα του οποίου είναι επίσης η αντοχή του στο πέρασμα των αιώνων.



Εικόνα 1.2.α: Η κούπα του Λυκούργου (α) φωτισμένη εξωτερικά (β) φωτισμένη εσωτερικά ^[3]

1.3 Σκοπός της πτυχιακής εργασίας αυτής

Σε αυτήν την πτυχιακή εργασία θα αναλύσουμε τις τυχόν διαφορές που θα προκύψουν στη μορφολογία και τη δομή δειγμάτων ZnO σε σχέση με τις διάφορες παραμέτρους σύνθεσης του μέσω υδατικών διαλυμάτων. Πιο συγκεκριμένα θα μελετηθεί η επίδραση διαφόρων προσθέτων κατά την κρυστάλλωση του ZnO. Η μορφολογία τους θα εξεταστεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ενώ η δομή τους θα εξεταστεί με περιθλασιομετρία ακτινών X (XRD).

Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στις νανοδομές του οξειδίου του Ψευδαργύρου

2.1 Οξείδιο Του Ψευδαργύρου και η σημαντικότητά του στη νανοτεχνολογία

Το οξείδιο του ψευδαργύρου με μοριακό τύπο ZnO είναι από τα κυρίαρχα υλικά στη νανοτεχνολογία σήμερα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου που παράγεται θερμαίνοντας το ορυκτό του ψευδαργυρίτη με άνθρακα σε πλεόνασμα αέρα παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:

- είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε οξέα και βάσεις
- παραμένει λευκό παρά την έκθεσή του στο υδρόθειο ή στην υπεριώδη ακτινοβολία
- στην κρυσταλλική του δομή παρουσιάζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο
- είναι θερμοχρωμικό δηλαδή αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμανθεί
- υφίσταται ως λευκή σκόνη.

Άλλα χαρακτηριστικά του οξειδίου είναι τα εξής :

- είναι φιλικό προς το περιβάλλον
- είναι βιοσυμβατό και βιοασφαλές
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη.

Η σταθερά θερμοδυναμική φάση του οξειδίου σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι αυτή του βουρτσίτη δηλαδή εξαγωνική κρυσταλλική δομή με πλεγματικές σταθερές $a=0.32495$ nm, $c=0.52069$ nm και $u=0.382$. Στους περισσότερους κρυστάλλους με δομή βουρτσίτη ο λόγος c/a και u αποκλίνουν ελάχιστα από τις ιδανικές τιμές 1.6333 κ 0.375 αντίστοιχα , το ίδιο ισχύει και για το οξείδιο του ψευδαργύρου. Οι ιδανικές αυτές τιμές είναι οι δεικτικές κατά τις οποίες η δομή του βουρτσίτη τείνει να διαφέρει από τη δομή του σφαλερίτη μόνο στη σειρά που είναι τοποθετημένα τα άτομα A και B στη διεύθυνση [111]. Το ZnO είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό, το οποίο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης, νανοτελείες ,νανοράβδους ,νανονήματα, νανοζώνες, νανοσωλήνες, νανογέφυρες ,νανοτοιχία, νανοέλικες, συνεχείς νανοδακτυλίους . Το ZnO είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου II-IV

με άμεσο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.37 \text{ eV}$) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV).^[4] Το γεγονός ότι είναι ημιαγωγός τον καθιστά το καταλληλότερο υλικό για οπτικές, οπτικοηλεκτρονικές καθώς και ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες.^{[5][6][7]}

2.2 Τρόποι σύνθεσης

Μέθοδοι σύνθεσης:

Υπάρχουν δύο τρόποι σύνθεσης του οξειδίου α) η φυσική μεταφορά ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες και β) η χρήση χημικών μεθόδων.

Φυσική εναπόθεση: με τη διαδικασία αυτή εννοούμε τεχνικές όπως η θερμική εξάτμιση, η επιταξιακή ανάπτυξη μέσω μοριακής δέσμης, η ιοντοβολή, η φωτο- αποδόμηση, η λιθογραφεία. Σε όλες τις παραπάνω διαδικασίες η δομή των μετάλλων αναπτύσσεται προς μόνο μια διεύθυνση. Επίσης, στις τεχνικές αυτές δεν περιλαμβάνονται χημικές αντιδράσεις.

Χημική εναπόθεση: χημική μέθοδος εναπόθεσης με ατμό, μέθοδος εναπόθεσης ατμού μεταλλικού οξειδίου μέσω λεπτού νήματος, μέθοδος θερμικής οξείδωσης, μέθοδος λύματος πηκτώματος.

Παρακάτω αναφέρονται οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι αναλυτικότερα.

Συμπύκνωση αδρανούς αερίου : θεωρείται από τις πρώτες μεθόδους, με τη μέθοδο αυτήν μπορούμε να παράγουμε νανοδομημένα μέταλλα, κράματα, διαμέταλλα, οξείδια κεραμικών και σύνθετα. Σε αυτή τη μέθοδο παίρνουμε την πρώτη ύλη και τη θερμαίνουμε είτε με θερμική δέσμη ηλεκτρονίων, είτε με αποκόλληση με laser, είτε με καθοδική διασκόρπιση αλλά κυρίως με θερμότητα joule. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξάτμιση της πρώτης ύλης. Στη συνέχεια, τα άτομα της εξατμισμένης ύλης εισάγονται σε αδρανές αέριο. Αυτό συμβαίνει για να συσσωματωθούν τα άτομα και να σχηματίσουν μικρά πλέγματα. Τα πλέγματα αυτά μεταφέρονται σε σωλήνα που ψύχεται από υγρό

άζωτο και έτσι συσσωρεύονται ακόμα περισσότερο. Στην συμπύκνωση αδρανούς αερίου οι παράμετροι που μπορούν να ρυθμιστούν είναι η χρήση του αδρανούς αερίου καθώς και η πίεσή του, και ο ρυθμός εξάτμισης. Με αυτές τις παραμέτρους ρυθμιζόμενες και με τη διαδικασία να παίρνει μέρος σε υπερύψηλα συστήματα κενού (UHV) μπορούμε να δημιουργήσουμε σωματίδια όπου το μικρότερο από αυτά να είναι της τάξης 5-25 nm. Πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι το προϊόν που θα προκύψει δεν θα περιέχει μεγάλο αριθμό προσμίξεων. ^{[8][9]}

Μέθοδος κολλοειδούς πήκτωματος ή μέθοδος λύματος πήκτης: θεωρείται από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους υγρής φάσης παρασκευής νανοδομημένων κεραμικών και νανοσύνθετων. Σε αυτήν τη μέθοδο υπάρχουν δύο φάσεις το ομογενές διάλυμα και το πήκτωμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας το διάλυμα μετατρέπεται σε πήκτωμα χωρίς όμως να αυξάνει τον όγκο του. Στο επόμενο στάδιο ξηραίνουμε το πήκτωμα με αποτέλεσμα να μειωθεί ο όγκος του στο επιθυμητό προϊόν. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η επίτευξη μιας πολύ ομογενούς σύνθεσης, ενώ μειονέκτημά της είναι πως τα υλικά που λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία έχουν υψηλό κόστος.

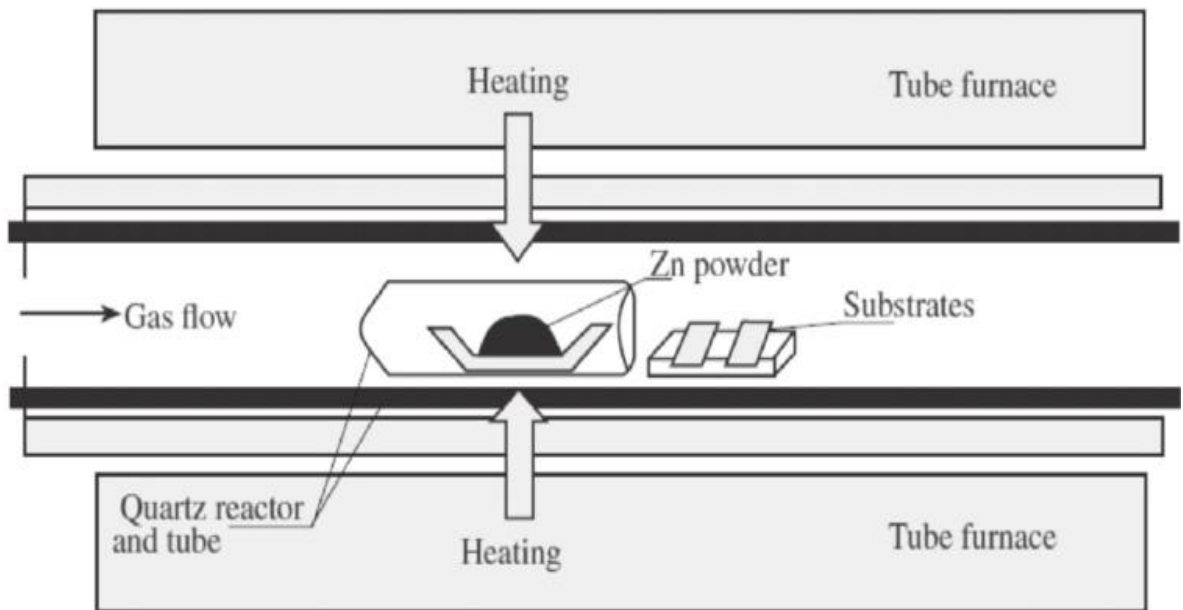
Άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση: είναι η μέθοδος για την παραγωγή νανοκρυσταλλικών μετάλλων και διαμετάλλων. Υπάρχουν πολλές εκδοχές αυτής της μεθόδου με τις πιο διαδεδομένες να είναι η ισοκαναλική εξαγωγή με εξώθηση, η αθροιστική συγκράτηση με κύλιση και η στρεπτική τάση. Η διαδικασία ξεκινά με τη τροποποίηση (με σκοπό την δημιουργία κόκκων) του υλικού και την υποβολή του σε παραμόρφωση. Η παραμόρφωση αυτή θα οδηγήσει στην τροποποίηση της δομής του υλικού με τη διάσπαση των υπαρχουσών φάσεων. Τέλος, η ανακρυστάλλωση των φάσεων θα οδηγήσει σε δομές με σημαντικά μειωμένο μέγεθος. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το τελικό προϊόν έχει λίγες επιμολύνσεις και καθόλου σχεδόν πόρους. Επιπλέον, είναι μια μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Μηχανική κραματοποίηση: Κατάλληλη μέθοδος για την παραγωγή νανοδομών. Και αυτή όπως και η προηγούμενη έχει παραπάνω από μία εκδοχές. Στην πρώτη εκδοχή, η μηχανική τριβή περιλαμβάνει την άλεση του υλικού για την επίτευξη λείανσης και βελτίωσης της δομής για παραγωγή σκόνης πολύ μικρού μεγέθους. Η δεύτερη εκδοχή περιλαμβάνει χημικές αλληλεπιδράσεις στερεάς κατάστασης ανάμεσα σε πρόδρομα υλικά κατά τη διεργασία της άλεσης. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ποσότητα του παραγόμενου προϊόντος.

Μέθοδοι – μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίων

Μέθοδος ανάπτυξης Αέριο – Υγρό –Στερεό (VLS): Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε το 1964 από τους Wagner et al.^[10] Οι οποίοι κατάφεραν να φτιάξουν νανονήματα πυριτίου με μήκος μικρών μικρομέτρων (1.5 μm) . Στη συνέχεια, το 1990 ερευνητές της εταιρίας Hitachi εφάρμοσαν την ίδια μέθοδο για την παραγωγή νανοημάτων με ελεγχόμενη θέση και προσανατολισμό. Τέλος, το 1998, με τη μέθοδο αυτή κατασκευάστηκαν μονοδιάστατες νανοδομές όπως είναι οι νανοράβδοι και τα νανοκαλώδια. Ειδικότερα, για τη διαδικασία αυτή χρειαζόμαστε επιστροφή μεταλλικού υμενίου με πάχος μερικών νανομέτρων πάνω σε υπόστρωμα όπου θα λειτουργεί σαν καταλύτης. Το υλικό που θα επιλέξουμε να αναπτύξουμε θα πρέπει να είναι ευδιάλυτο στην υγρή φάση από τον καταλύτη αλλά να μη σχηματίζει στερεά συστατικά περισσότερο σταθερά από τη φάση του νανονήματος. Στην περίπτωση μας για το οξείδιο του ψευδαργύρου ο καταλληλότερος καταλύτης είναι ο χρυσός (Au). Αφού έχουμε επιλέξει το υλικό που θέλουμε να αναπτύξουμε και τον κατάλληλο διαλύτη η διαδικασία θα συνεχίσει ως εξής: θα ακολουθήσει θέρμανση του υποστρώματος και το υμένιο του καταλύτη θα δημιουργήσει υγρές σταγόνες. Οι υγρές αυτές σταγόνες θα δεσμεύσουν τα σωματίδια που υπάρχουν στον αέρα και όταν γίνουν υπέρκορες δημιουργείται ίζημα το οποίο κάθεται στον πάτο και σιγά σιγά δημιουργούνται νανονήματα μίας διάστασης στην διεπιφάνεια στερεού υγρού. Η διαδικασία σταματά όταν πάψουν τα σωματίδια του καταλύτη να βρίσκονται σε υγρή φάση ή σταματήσει να υπάρχει περίσσεια προϊόντων.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η διάμετρος της σταγόνας που μένει σταθερή καθ' όλη τη διαδικασία είναι και ο παράγοντας που επηρεάζει τη διάμετρο των νανοημάτων. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών.



Εικόνα 2.2.α : Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη νανοδομών οξειδίων μέσω VLC ^[10]

Η διάταξη φαίνεται παραπάνω.

Μέθοδος υδροθερμικής ανάπτυξης μέσω χημικής εναπόθεσης διαλυμάτων (Chemical Bath Deposition): η υδροθερμική σύνθεση μπορεί να επιτευχθεί είτε ετεροεπιταξιακά με χρήση μονοκρυσταλλικού υποστρώματος ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{GaN}$), είτε ομοεπιταξιακά με επίστρωση λεπτού υμένιου ZnO σε ένα μη επιταξιακό υπόστρωμα (Si). Για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας νανοδομών υπάρχουν τρεις απαιτήσεις

1. Η κρυστάλλωση πρέπει να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία για να μπορέσει να επιτευχθεί σε κάθε υπόστρωμα.

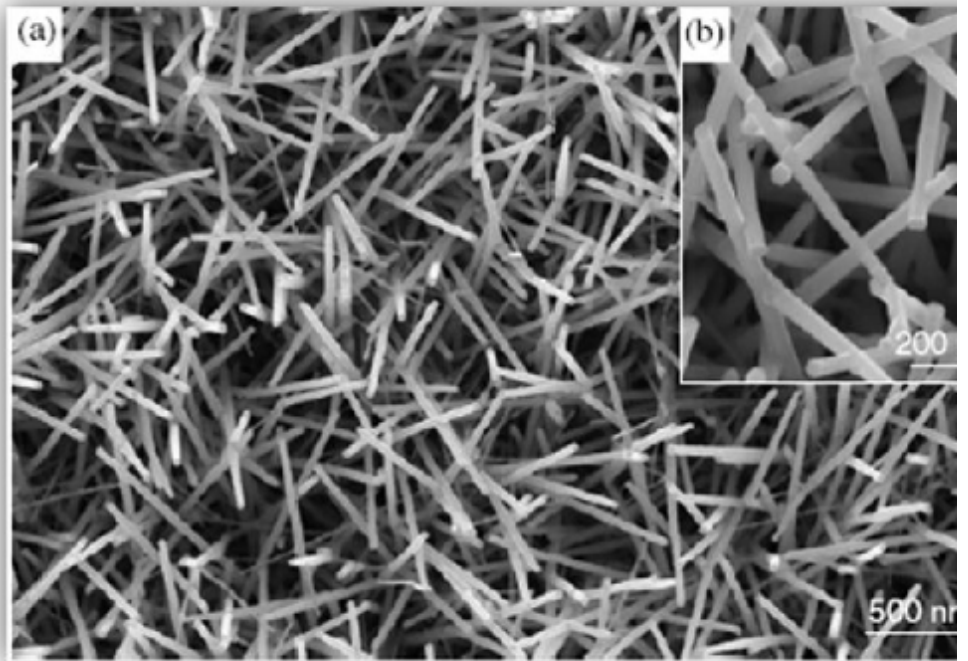
2. Οι νανοδομές πρέπει να αναπτυχθούν σε συγκεκριμένο μοτίβο για να μπορεί να ελέγχεται το μέγεθος, ο προσανατολισμός, οι διαστάσεις, η μορφολογία κατάληψης στο υπόστρωμα και η μορφολογία τους.
3. Εάν χρησιμοποιείται καταλύτης στο υπόστρωμα πρέπει να υπάρχει εύκολος τρόπος αφαίρεσής του.

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο υπάρχει πιθανότητα για σύνθεση τόσο κατακόρυφων όσο και πλευρικών νανοδομών σε σχέση με το υπόστρωμα. Κατά τη διαδικασία υπάρχουν παράγοντες που επηρεάζουν την πυκνότητα, τον προσανατολισμό, τη μορφολογία και τη διάμετρο των νανοημάτων.

2.3 Νανοδομές του ZnO

Νανοράβδοι

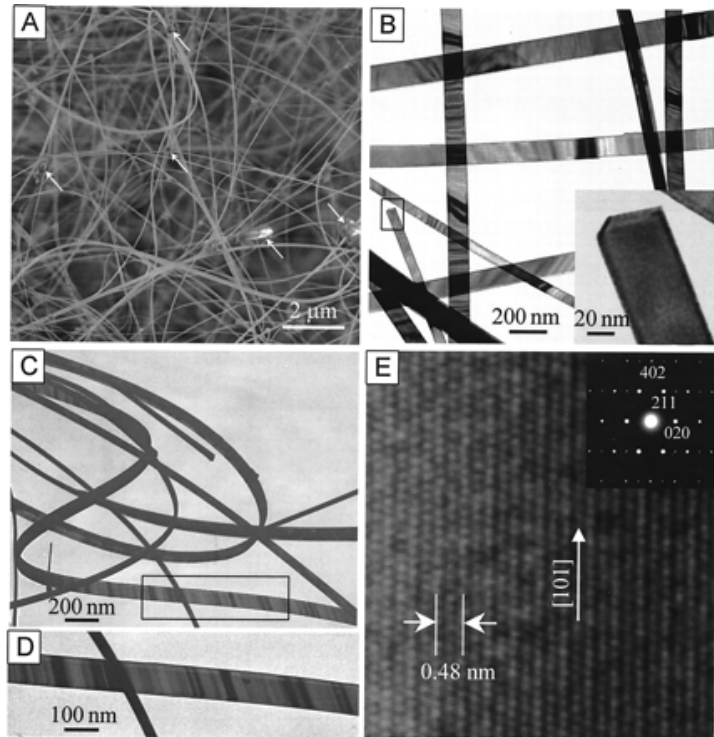
Είναι μονοδιάστατες νανοδομές που δημιουργούνται με τη μέθοδο VLS όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι σαν καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο κασσίτερος (Sn). Χρησιμοποιώντας επιταξιακή ανάπτυξη νανοράβδων ZnO σε κρύσταλλο ZnO προκύπτουν ράβδοι προσανατολισμένοι, τη διεύθυνση των οποίων καθορίζει ο καταλύτης και τον προσανατολισμό τον καθορίζει το υπόστρωμα. Επίσης, οι νανοράβδοι ευθυγραμμίζονται γιατί τείνουν να πάρουν την κατεύθυνση με τη μικρότερη ασυμβατότητα με το υπόστρωμα. Η μορφολογία των νανοράβδων επηρεάζεται από το σχήμα του υποστρώματος.



[εικόνα 2.3.α] : (α) Νανοράβδοι ανεπτυγμένοι χρησιμοποιώντας χρυσό ως καταλύτη (β) μεγενθυμένη εικόνα των νανοράβδων (διακρίνονται τα σωματίδια χρυσού στις άκρες).^[11]

Νανοζώνες

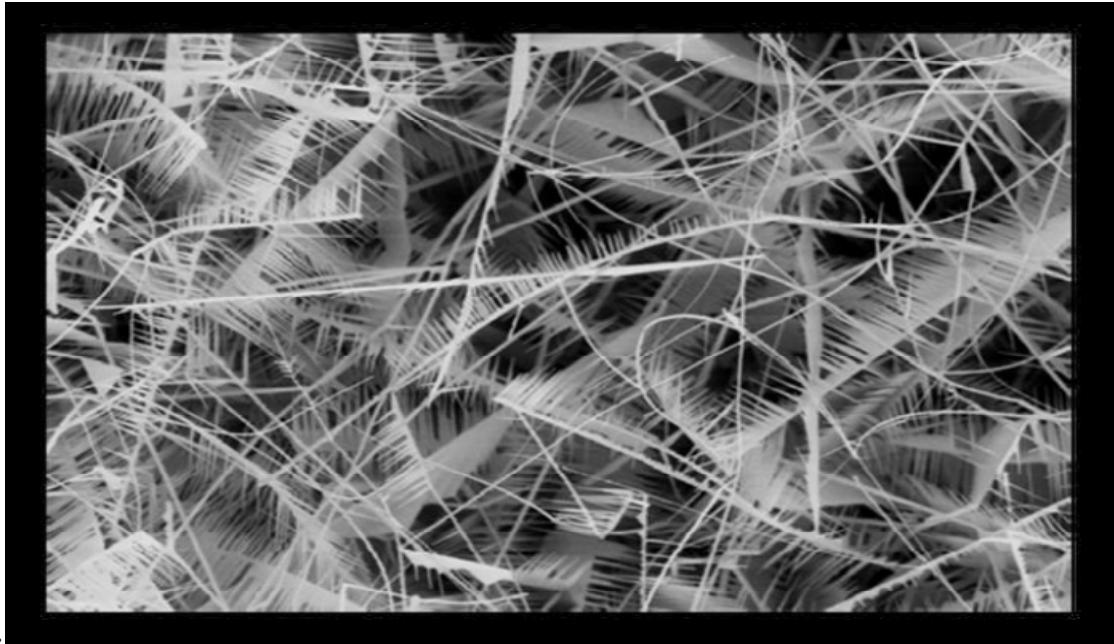
Οι νανοζώνες είναι νανονήματα με καλά ορισμένο γεωμετρικό σχήμα συνήθως αναπτύσσονται με εξάχνωση σκόνης χωρίς χρήση καταλύτη. Οι νανοζώνες αναπτύσσονται κατά μήκος της διεύθυνσης $[01\bar{1}0]$ με τις πάνω και τις κάτω επίπεδες επιφάνειες στα επίπεδα $\pm (2\bar{1}\bar{1}0)$ και τις πλευρικές επιφάνειες στα επίπεδα $\pm (0001)$



[εικόνα 2.3.β.] νανοζώνες ^[11]

Νανοχτένια

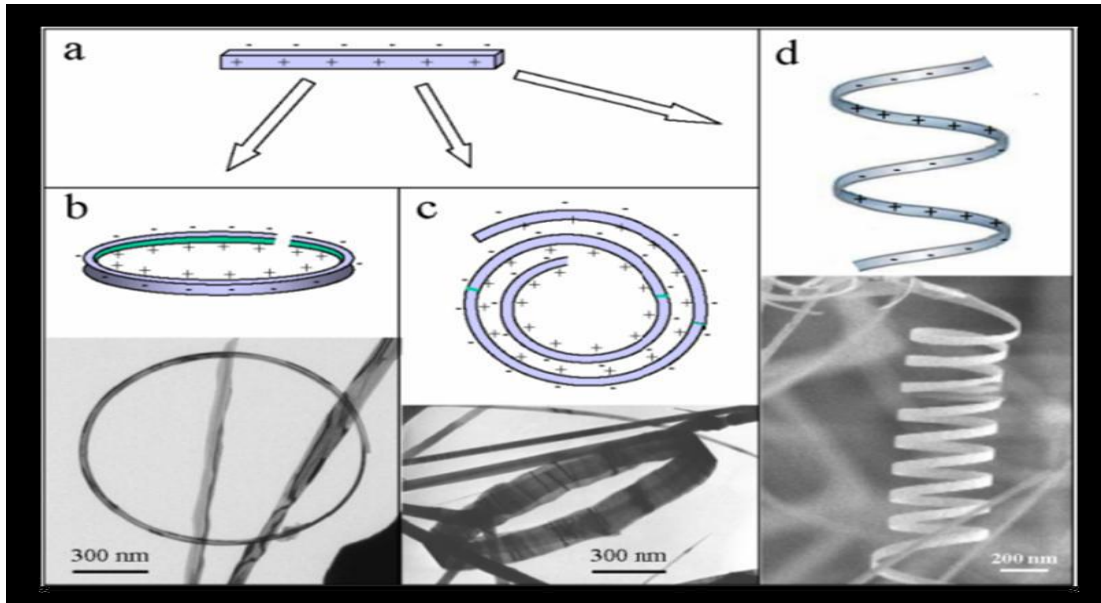
Είναι δομές ανεπτυγμένες κατά την διεύθυνση $[0001]$, οι πάνω/κάτω επιφάνειες αναπτύσσονται στα επίπεδα $\pm (01\bar{1}0)$ και οι πλευρικές επιφάνειες $\pm (2\bar{1}\bar{1}0)$. Χρησιμοποιώντας περίθλαση συγκλίνουσας δέσμης ηλεκτρονίων (CBED) προκύπτουν δομές με τη μορφή χτενιών που αναπτύσσονται ασύμμετρα κατά μήκος της διεύθυνσης $Zn^+[0001]$. Η θετικά φορτισμένη επιφάνεια $Zn^+[0001]$ είναι χημικά ενεργή και η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια $O^-(000\bar{1})$ είναι σχετικά αδρανείς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μακρών δακτύλων κατά μήκος της διεύθυνσης $[0001]$. Η επιφάνεια η οποία τερματίζεται με Zn , έχει μικροσκοπικά σμήνη Zn τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε αυτό – καταλυόμενη ανάπτυξη χωρίς την παρουσία ξένου καταλύτη. Η χημικά ανενεργή επιφάνεια δεν αναπτύσσει δομές νανοζωνών.



[εικόνα 2.3.γ.] φωτογραφεία SEM διατάξεων ZnO που μοιάζουν με χτένια ^[11]

Νανοελατήρια-νανοέλικες

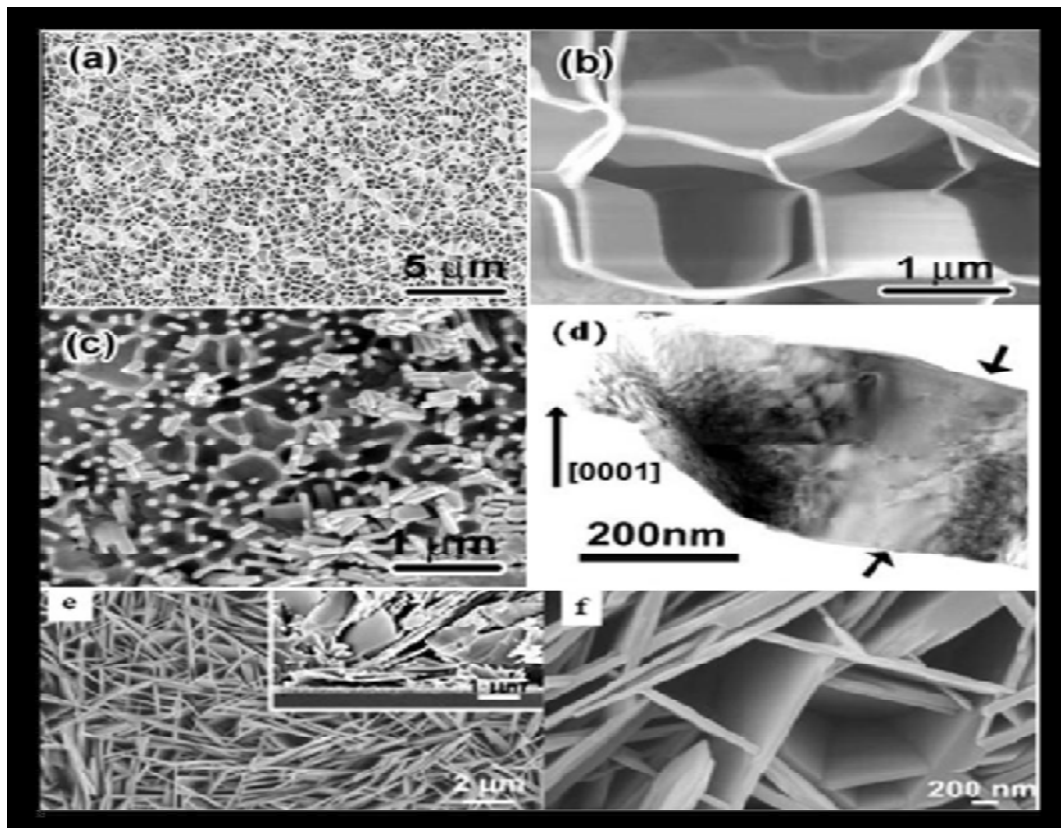
Εξαιτίας των διάφορων επιφανειακών ενεργειών των επιφανειών (0001) , $\{01\bar{1}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, στις ελεύθερες νανοζώνες κυριαρχούν χαμηλής ενέργειας μη πολικές επιφάνειες. Οι νανοζώνες αναπτύσσονται στον άξονα a ($[2\bar{1}\bar{1}0]$) με τις πάνω /κάτω επιφάνειες στα επίπεδα $\pm(0001)$ και τις πλευρικές επιφάνειες στα επίπεδα $\pm(01\bar{1}0)$. Εξαιτίας του μικρού πάχους (5-20nm) και της μικρής αναλογίας όψεως (1:4), η ελαστικότητα και η αντοχή των νανοζωνών είναι ιδιαίτερα υψηλές. Μια νανοζώνη που έχει αναπτυχθεί πάνω σε πολική επιφάνεια μπορεί να προσεγγιστεί σαν ένας πυκνωτής με δύο φορτισμένα παράλληλα επίπεδα. Για αυτό το λόγο μία πολωμένη νανοζώνη τείνει να δημιουργήσει ένα κλειστό δακτύλιο για να μειώσει την ηλεκτροστατική ενέργεια. Το σταθερό σχήμα της νανοζώνης καθορίζεται από την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας που παράγεται από την αυτόματη πόλωση και την ελαστικότητα.



[εικόνα 2.3.δ.] στάδια ανάπτυξης νανοελατηρίου ZnO ^[1]

Νανοτοιχία

Αυτές οι δομές δημιουργήθηκαν από τη μέθοδο VLS. Για τη δημιουργία αυτών των δομών χρησιμοποιήθηκε σκόνη γραφίτη και ZnO τα οποία τοποθετήθηκαν στο σφραγισμένο άκρο ενός μικρού σωλήνα χαλαζία. Το υπόστρωμα από ζαφείρι που ήταν καλυμμένο από ένα λεπτό (1-3nm) στρώμα χρυσού τοποθετήθηκε στο ανοικτό άκρο του σωλήνα όταν η θερμοκρασία έφτασε τους 875-950 C και πίεση 0.5 – 1.5 Torr. Αναπτύσσονται νανοτοιχία στο υπόστρωμα. Τα νανοτοιχία συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα δίκτυο με το πάχος τους κυμαίνεται από 20-100nm.

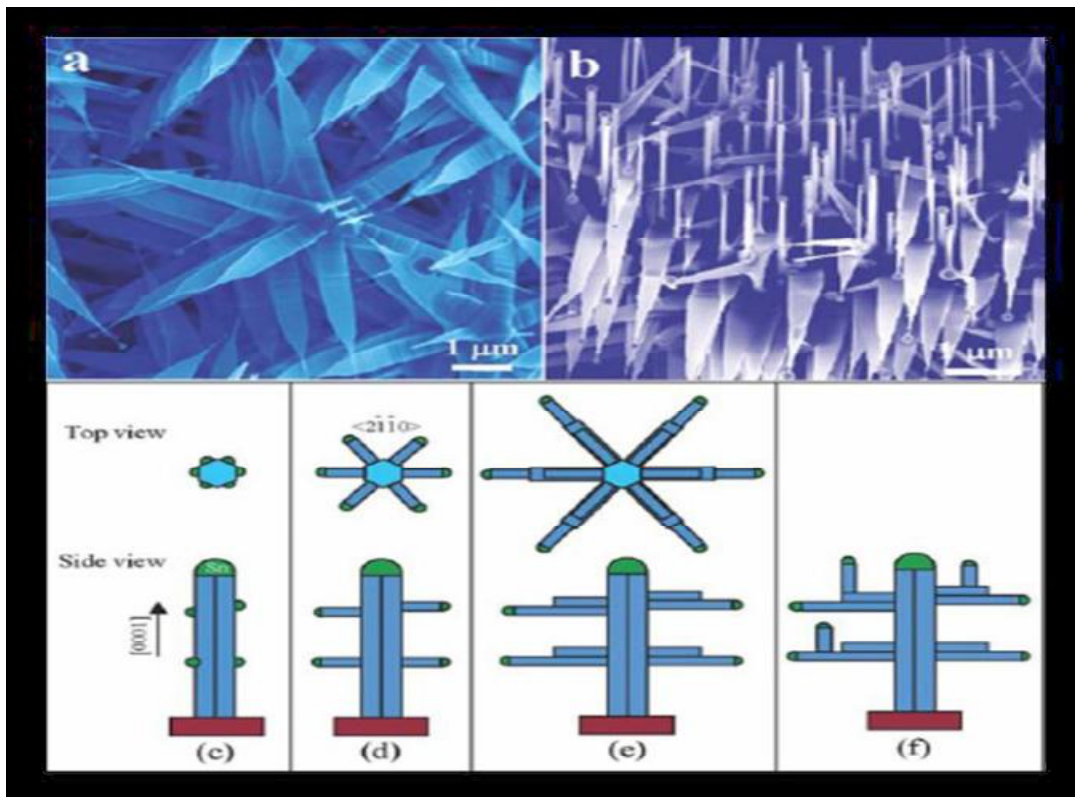


[εικόνα 2.3.ε.] (a,b,c) φωτογραφίες από SEM νανοτοιχιών που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο VLS (d) φωτογραφία από TEM της δομής των νανοτοιχιών (e,f) φωτογραφίες από SEM νανοτοιχιών ZnO [12][13]

Νανοπροπέλλες

Είναι γνωστό ότι το SnO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να διασπαστεί σε Sn και O_2 . Η ανάπτυξη αυτών των δομών προέρχεται από τη μέθοδο VLS κατά την οποία τα σωματίδια Sn λειτουργούν ως καταλύτης και είναι υπεύθυνα για την εξέλιξη και την ανάπτυξη των νανοημάτων και των νανοζωνών ZnO. Η διαδικασία χωρίζεται σε δύο στάδια: Στο πρώτο στάδιο συγκαταλέγεται η πολύ γρήγορη ανάπτυξη νανοημάτων ZnO κατά μήκος της [0001] διεύθυνσης. Στο δεύτερο στάδιο υπάγεται η πυρηνογέννηση και η επιταξιακή ανάπτυξη των νανοταινιών εξαιτίας της μικρής άφιξης μικροσκοπικών σωματιδίων Sn στην επιφάνεια των νανοημάτων ZnO. Τα μήκη των νανοταινιών είναι

ομοιόμορφα και αρκετά μικρότερα από αυτά των νανοημάτων εξαιτίας του διαφορετικού άξονα ανάπτυξης.



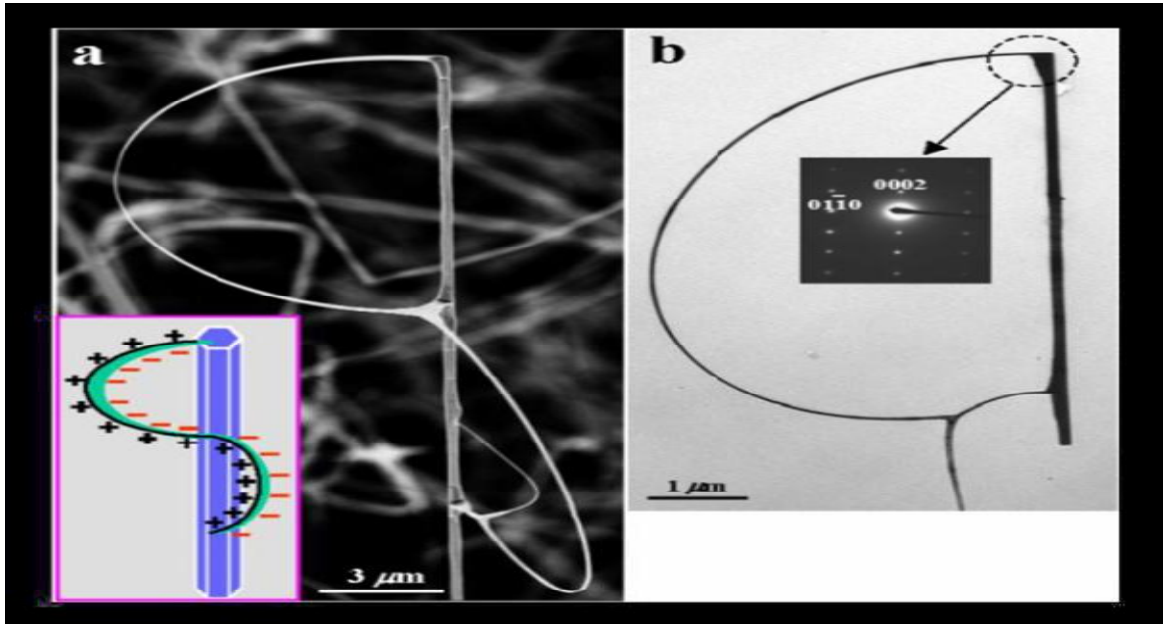
[εικόνα 2.3.ζ.] (α,β) φωτογραφίες από SEM ευθυγραμμισμένων νανοπροπελών (c-f) βήματα διαδικασίας ανάπτυξης μέσω VLS

[13]

Νανοτόξα

Θεωρούνται σχετικά νέες νανοδομές. Τα νανοτόξα είναι η συνεχόμενη και ομοιόμορφη κάμψη των νανοδακτυλίων σε ημιδακτυλίους. Με βάση την ανάπτυξη των αυτό-καταλυτικών νανοδομών το εσωτερικό τόξο του νανοτόξου θεωρείται ότι τερματίζεται σε ψευδάργυρο ενώ η εξωτερική τερματίζεται από οξυγόνο. Οι υποθέσεις αυτές βασίζονται στην μονοκρυσταλλική φύση των νανοτόξων και στην ένωση των νανοτόξων σε ένα κοινό σημείο τομής. Όπως φαίνεται στο ένθετο της εικόνας [εικόνα 2.3.ζ.] οι εξωτερικές όψεις του πάνω και του κάτω νανοτόξου τερματίζουν στην Zn (0001) και στην O (000 $\bar{1}$) επιφάνεια αντίστοιχα. Στην ένωση η αρνητική εσωτερική επιφάνεια του πάνω νανοτόξου είναι ανάλογη με την αρνητική εξωτερική επιφάνεια του κάτω νανοτόξου. Μέσω της περίθλασης

ηλεκτρονίων στο σημείο της ένωσης της νανοζώνης με τα νανοτόξα αποδεικνύεται η μονοκρυσταλλική δομή ολόκληρου του σχηματισμού.



[εικόνα 2.3.η.] φωτογραφίες από TEM και σχηματική απεικόνιση νανοτόξων ZnO ^[13]

2.4 Ιδιότητες του ZnO

Το ZnO απαντάται στη φύση σε τρεις διαφορετικές δομές. Αυτή του wurtzite (βουρτσιτή), του zinc blende (σφαλερίτη) και του rock salt (άλατος).

Η βασική δομή του οξειδίου είναι αυτή του βουρτσιτή όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται όλες οι βασικές ιδιότητες του οξειδίου σε αυτή τη δομή.

Πίνακας 2.1: Βασικές ιδιότητες για το ZnO [Sajjad, 2008]

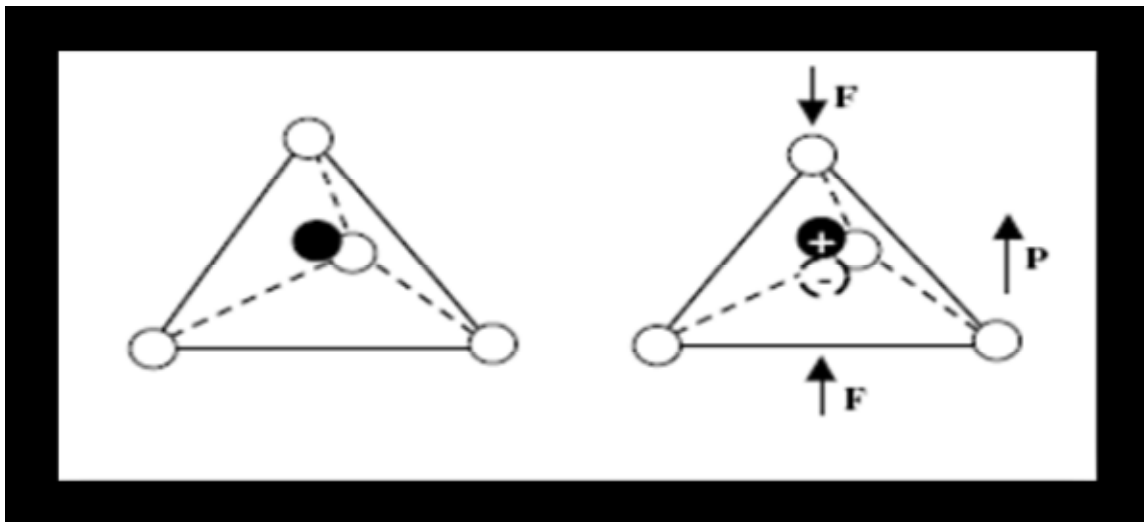
Ιδιότητα	Τιμή
Πλεγματικές σταθερές στους 300 K	
a_0	0.324 95 nm
c_0	0.520 69 nm
c_0 / a_0	1.602 (για ιδανική εξαγωνική δομή) 1.633)
u	0.345
Πυκνότητα	5.606 gr cm ⁻³
Σταθερή φάση στους 300 K	Βουρτσιτής
Μήκος δεσμού	1.977 μm
Σημείο τήξης	1975 °C
Θερμική αγωγιμότητα	0.6, 1-1.2
Γραμμικός συντελεστής διαστολής (/C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.9×10^{-6}
Στατική διηλεκτρική σταθερά	8.656
Συντελεστής διάθλασης	2.008, 2.029
Ενεργειακό χάσμα	3.37 eV, άμεσο
Ενδογενής συγκέντρωση φορτίου	<106 cm ⁻³
Τάση εισέκωσης (10^6 V cm ⁻¹)	5.0
Ταχύτητα κορσμού (10^7 cm s ⁻¹)	3.0
Ενέργεια δεσμού εξιτονίου	60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου	0.24 m_e
Ενεργός μάζα οπής	0.59 m_e
Σκληρότητα Knoop	0.5 N/cm ²
Ελάχιστη πίεση στο σημείο τήξης	7.82 atm
Θερμοχωρητικότητα	9.6 cal/mol K
Θερμότητα κρυστάλλωσης	62 KJ/mol
Μέτρο του Young (bulk ZnO)	111.2 ± 4.7 GPa

[εικόνα 2.4.α] βασικές ιδιότητες για ZnO ^[14]

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν ένας ημιαγωγός μειώνει τις διαστάσεις του στη νανοκλίμακα κάποιες από τις φυσικές παραμέτρους υφίστανται αλλαγές γνωστές ως «το αποτέλεσμα του κβαντικού μεγέθους». Για παράδειγμα ο κβαντικός περιορισμός αυξάνει το φάσμα ενός οιωνεί – μονοδιάστατου (Q1D) ZnO, γεγονός που μπορεί να επιβεβαιωθεί με φωτο- αγωγιμότητα.

Φωταύγεια: μία από τις ιδιότητες που ZnO είναι η φωταύγεια η ισχυρή ενέργεια σύνδεσης του εξιτονίου καθώς και η θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου έχουν σαν αποτέλεσμα το ZnO να χαρακτηρίζεται σαν ένα πολλά υποσχόμενο φωτονικό υλικό στην περιοχή ιώδους-υπεριώδους.

Πιεζοηλεκτρισμός: Ο πιεζοηλεκτρισμός οφείλεται στην ατομικής κλίμακα πόλωση. Στον πιεζοηλεκτρισμό ένα θετικά φορτισμένο άτομο περιβάλλεται από τετραεδρικά ανιόντα



[εικόνα 2.4.β] φαινόμενο πιεζοηλεκτρισμού σε ένα τετραεδρικό πλέγμα ανιόντων-κατιόντων^[15]

Όπως φαίνεται στην εικόνα, το κέντρο βάρους του αρνητικού φορτίου βρίσκεται στο κέντρο βάρους του τετράεδρου. Τώρα εάν εφαρμόσουμε πίεση στον κρύσταλλο κατά μήκος της διαγώνιου του τετράεδρου θα εμφανιστεί μια μετατόπιση του κέντρου βάρους του αρνητικού φορτίου, το οποίο όμως δε θα συμπίπτει πια με αυτό του θετικού φορτίου δημιουργώντας έτσι ένα δίπολο. Με αυτόν τον τρόπο εάν όλα τα τετράεδρα στον κρύσταλλο έχουν τον ίδιο προσανατολισμό δημιουργείται ένα μικροσκοπικό δίπολο. Ο πιεζοηλεκτρισμός αναφέρεται στο αντίθετο φαινόμενο κατά το οποίο κάποια μηχανική τάση η επιμήκυνση εμφανίζεται όταν στον κρύσταλλο εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση. Με λίγα λόγια το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί να μετατρέψει μία μηχανική τάση σε ηλεκτρισμό ή και το αντίθετο. Πιεζοηλεκτρικοί μπορεί να είναι μόνο μη κεντρικά συμμετρικοί κρύσταλλοι. Ο πιεζοηλεκτρισμός μίας νανοζώνης ZnO μετρείται με AFM χρησιμοποιώντας μία αγώγιμη ακίδα.

Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου:FET , σχηματίζοντας ηλεκτρικές επαφές μεταλλικού ηλεκτροδίου/ νανοδομής και συνδέοντας τη νανοδομή με μία κοντινή πύλη ηλεκτρόδιο παρασκευάζεται ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου.

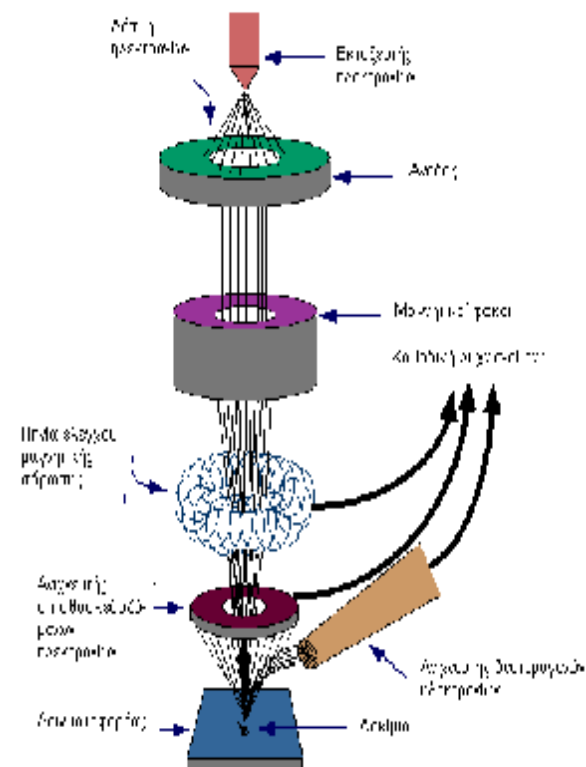
Κεφάλαιο 3 : Τεχνικές μελέτης των ιδιοτήτων του ZnO

3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο μπορούμε να εξετάζουμε την επιφάνεια αντικειμένων με τη χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). Στο SEM χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για τη δημιουργία ειδώλου της επιφάνειας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού

υπολογιστή ή μιας τηλεόρασης. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την εισαγωγή του προς εξέταση αντικειμένου (δοκιμίου) στο μικροσκόπιο.^[16]

Η βασική αρχή του SEM είναι πρώτα να συγχρονίζουμε τη σάρωση της δέσμης του με τη σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης (τηλεόρασης ή υπολογιστή), ενώ ταυτόχρονα να ανιχνεύουμε τις παραγόμενες εκπομπές από το δοκίμιο και να τις διοχετεύουμε στην οθόνη, όπου έτσι δημιουργείται



ένα **Σχήμα 3.1.α SEM** [17] είδωλο ανάλογα με τις εκπομπές του δοκιμίου. Φτιάχνουμε δηλαδή μια πολύ μικρή δέσμη για να έχουμε μεγαλύτερη ανάλυση. Όταν η δέσμη αυτή

προσπέσει στην επιφάνεια του δοκιμίου τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια ή τα άτομα. Τα άτομα,

που έχουν συγκρουστεί με τα ηλεκτρόνια, εκπέμπουν με την σειρά τους δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X . Για αυτό το λόγο λέμε πως το SEM δίνει κυρίως πληροφορίες για την μορφολογία και την σύσταση της επιφάνειας.^[17]

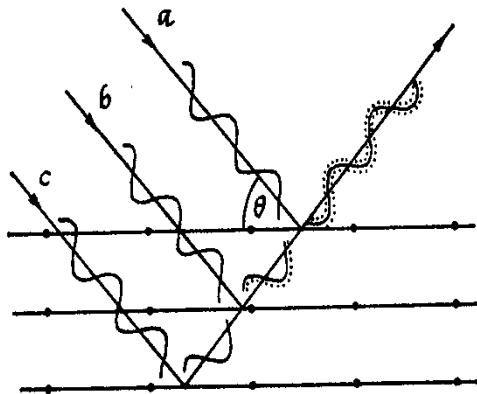
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1.α SEM το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο απαρτίζεται από τα εξής μέλη:

εκτοξευτής ηλεκτρονίων , άνοδος, μαγνητικοί φακοί ,πηνία ελέγχου μαγνητικής σάρωσης, ανιχνευτής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, δειγματοφορέας, ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων , καθοδική λυχνία-οθόνη . Όλα μαζί αυτά τα μέλη συμβάλλουν στην ορθή λειτουργία του μικροσκοπίου με τον εξής τρόπο: Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού, στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Αναλυτικότερα, για το κάθε μέλος ξεχωριστά : **Εκτοξευτής ηλεκτρονίων**, παράγει ηλεκτρόνια από ένα νήμα βολφραμίου που λειτουργεί σαν κάθοδος Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο. Στην άνοδο εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό. **Ηλεκτρομαγνητικός φακός συμπίκνωσης** (condenser lens), μετατρέπει τα ηλεκτρόνια σε δέσμη (Στάδιο απομεγένθυσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και

διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικότερα τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.^[17]

3.2 Περιθλασιομετρία ακτινών X (XRD)

Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 – 10Å. Τα όρια αυτά επιπροσθούν με δύο άλλες περιοχές των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων: την περιοχή των υπεριωδών ακτινών και την περιοχή των



Σχήμα 3.2.α XRD (αρχή λειτουργίας)
ανάκλαση ακτινών από παράλληλα επίπεδα^[18]

ακτινών γ αντιστοίχως. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτινών X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου

καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων.^[18] Η παραπανίσια ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X). Ακτίνες X μπορούν επίσης να παραχθούν και δευτερογενώς κατά την πρόσπτωση πρωτογενούς δέσμης σε ένα σώμα (φθορισμός). οι ακτίνες – X αντιδρούν με την ύλη όταν προσπίπτουν σε αυτή.^[19] Η περίθλαση των ακτινών X είναι μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις της επιστήμης. Η περίθλαση ακτινών X χρησιμοποιείται στην κρυσταλλογραφία καθώς στην κρυσταλλική δομή η διάταξη

των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων. Οι ακτίνες a , b , c ανακλώνται από διαφορετικά επίπεδα όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

όπου: θ συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων

λ το μήκος κύματος των ακτινών X

n ακέραιος αριθμός

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- κρατούμε σταθερό το θ και μεταβάλλουμε το λ (Μέθοδος Laue)
- κρατούμε σταθερό το λ και μεταβάλλουμε τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

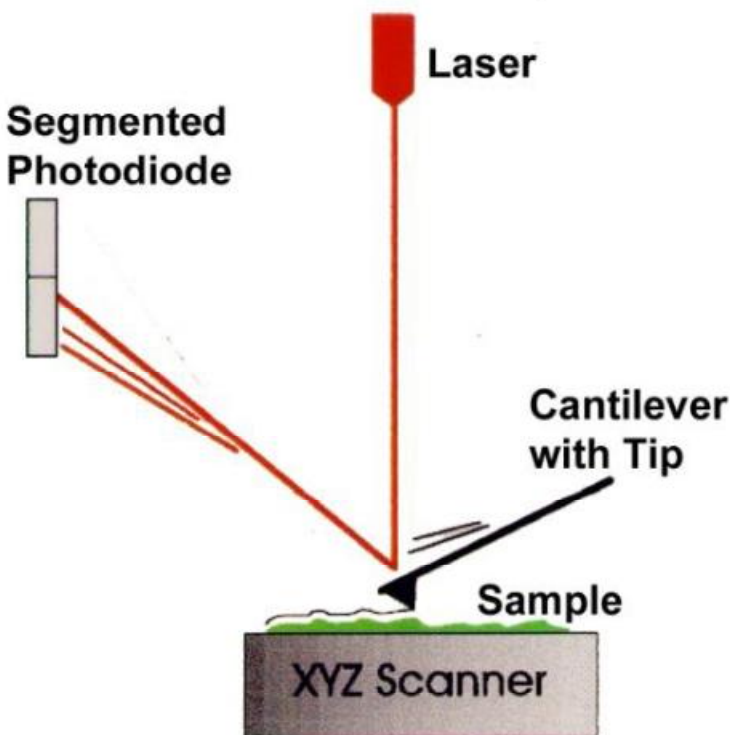
Σύμφωνα με τα παραπάνω υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης που θα αναφερθούν ονομαστικά καθώς εμείς θα επικεντρωθούμε στην μέθοδο κόνεως όπου και χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο για το παρόν πείραμα επομένως ονομαστικά οι άλλες μέθοδοι είναι: μέθοδος Laue, μέθοδος περιστροφής

Μέθοδος Κόνεως: Στη μέθοδο αυτή ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες - X προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης d , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση 1) Bragg $\lambda=2d\sin\theta$ θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έλθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Έτσι θα έχουμε ανακλάσεις για πολλά επίπεδα πάντα βέβαια σε διαφορετικές γωνίες. Ένα συγκεκριμένο επίπεδο μπορεί να έχει οποιοδήποτε προσανατολισμό. Στην πραγματικότητα έχουμε τέτοια επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό. Συνεπώς ο γεωμετρικός τόπος σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για καθεμιά από τις γωνίες θετικής συμβολής. ^{[20][21][22]}

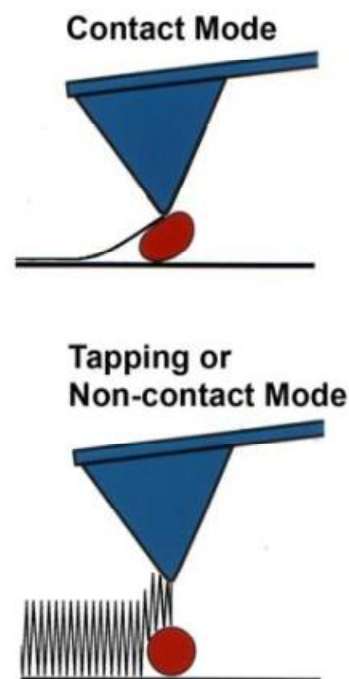
3.3 Μικροσκοπία σάρωσης ατομικών δυνάμεων (AFM)

Εφευρέθηκε το 1986 και μετρά τις δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ μιας πολύ λεπτής μύτης και του δείγματος. Οι ελκτικές ή απωθητικές δυνάμεις που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις του άκρου και της επιφάνειας θα προκαλέσουν μία θετική ή αρνητική κάμψη του προβόλου. Η κάμψη αυτή ανιχνεύεται μέσω μίας ακτίνας λέιζερ η οποία ανακλάται από την πίσω πλευρά του προβόλου.

A Atomic Force Microscope



B AFM Imaging Modes



[

εικόνα

2.5.γ]

αρχή

λειτουργί

ας

μικροσκο

πίου

ατομικής

δύναμης

[23]

T

ο AFM

– στην

ουσία – μετράει τις δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε μια πολύ μικρή ακίδα και στο δείγμα. Η ακίδα τοποθετείται στην ελεύθερη άκρη ενός προβόλου. Όταν η ακίδα τοποθετείται κοντά στο δείγμα, τότε η επιφάνεια του δείγματος και η ακίδα αλληλοεπιδρούν μέσω ελκτικών ή απωθητικών δυνάμεων προκαλώντας την κάμψη του προβόλου. Μια δέσμη laser που προσπίπτει σε ανακλαστική επιφάνεια που φέρει ο πρόβος, ακολουθεί την κάμψη του μέσω της ανάκλασής της, καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη ανιχνεύεται από ένα φωτοαισθητήρα. Κατά τη διάρκεια της

σάρωσης – και καθώς η ακίδα ακολουθεί την τοπογραφία του δείγματος – η κάμψη του προβόλου καταγράφεται και μέσα από ένα ηλεκτρονικό σύστημα μετατρέπεται σε εικόνα. Το μικροσκόπιο αυτό αποτελείται από τα εξής κομμάτια : Α) τα κεραμικά υλικά που συστέλλονται και διαστέλλονται με την παρουσία της τάσης κλίσης και αντιστρόφως αναπτύσσοντας ένα ηλεκτρικό δυναμικό που ανταποκρίνεται στη μηχανική πίεση. Έτσι οι κινήσεις στους άξονες x,y,z γίνονται πιθανές στο AFM. Β) καθετήρας, αποτελεί μικρό- επεξεργασμένο πρόβολο με ένα αιχμηρό άκρο στο τελείωμα το οποίο έρχεται σε αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του δείγματος. Γ) δέσμη ανίχνευσης εκτροπής, για την ανίχνευση της μετατόπισης του προβόλου χρησιμοποιείται ένα λέιζερ που ανακλάται από το πίσω μέρος του και συλλέγεται με μία φωτοδίοδο.

3.4 Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL)

Η φωταύγεια αναφέρεται στην εκπομπή φωτός από κάποιο υλικό μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας εκτός της ακτινοβολίας του μαύρου σώματος .με τη φωτοφωταύγεια μπορούμε να μελετήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών χρησιμοποιώντας φωτόνια για να εισάγουμε διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις στο υλικό και αναλύουμε την οπτική εκπομπή καθώς αυτές οι καταστάσεις αποδιεγείρονται. Η διαδικασία έχει ως εξής : το φως κατευθύνεται στο δείγμα για να το διεγείρει , η εκπεμπόμενη φωταύγεια συλλέγεται από ένα φακό και διέρχεται σε οπτικό φασματόμετρο σε ανιχνευτή φωτονίων. Η κατανομή του φάσματος και η χρονική εξάρτηση σχετίζονται με τις ηλεκτρονιακές μεταβολές στο δείγμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ορίσουμε πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση , τη δομή, τις προσμίξεις , την κινητική διαδικασία και τη μεταφορά ενέργειας. Αυτό μας δίνει την ευκαιρία να αναλύουμε υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες (νανογραμμάρια) ή σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

3.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες-Χ συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια $h\nu$ προσπίπτει στο δείγμα υπό συνθήκη κενού. Από τη σύγκρουση παράγεται εκπομπή φωτοηλεκτρονίων και φωτοϊονισμός. Η ενέργεια των χαρακτηριστικών στιβάδων της δομής του ατόμου του δείγματος απεικονίζονται στο φάσμα XPS. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi \quad (2)$$

όπου $h=6.62 \times 10^{-34} \text{Js}$ η σταθερά του Planck, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμησης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στιβάδα (core electron). Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες Χ κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά ένα ποσοστό της ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το πλήθος των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτίζεται της κινητικής τους ενέργειας δίνει πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η εκπομπή του γίνεται σε 3 στάδια:

1. Απορρόφηση των ακτίνων Χ και διέγερση του ηλεκτρονίου.
2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια.
3. Διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό.

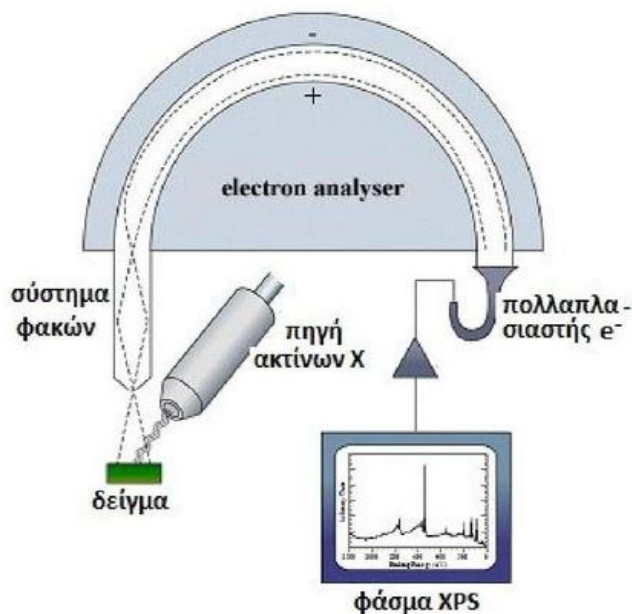
Το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο νανοϋλικό συνεπώς η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Η τιμή της

ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο. Ηλεκτρόνια από άτομα σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης. Αυτή η τεχνική έχει αρκετά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι ότι:

- Μη καταστροφική.
- Δε φορτίζεται το δείγμα.
- Γρήγορη ανταπόκριση στη λήψη των δεδομένων.
- Με χρήση αναφορικών δειγμάτων παίρνουμε ακρίβεια καλύτερη του $\pm 10\%$.
- Υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.
- Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σε σχέση με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων.
- Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων.

Ωστόσο, η XPS δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει φτωχή depth resolution.^{[24][25]}

Παρακάτω ακολουθεί μία απεικόνιση της διαδικασίας XPS.

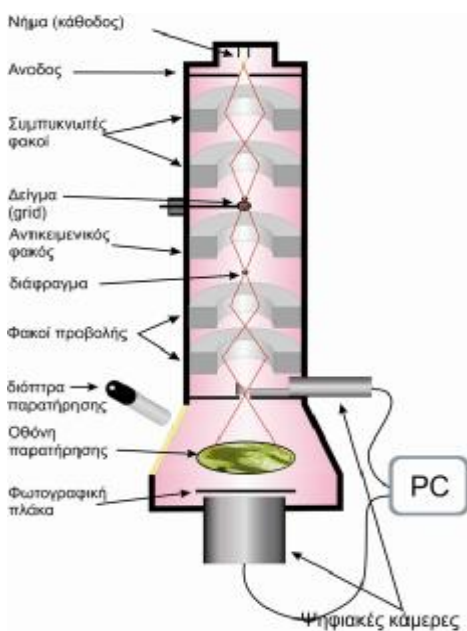


[εικόνα 2.5.γ.] απεικόνιση διαδικασίας ΧΡS ^[26]

3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM = Transmission Electron Microscopy), ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος, (το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό έτσι ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό 50-90% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να διαπερνά το δείγμα). Η καλύτερη μέχρι στιγμής διακριτική ικανότητα που έχει επιτευχθεί είναι 1.2 Å σε ιδανικές συνθήκες. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου είτε με θερμιονική εκπομπή. Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων. Η οποία είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμοηλεκτρονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση. Δύο

συγκεντρωτικοί μαγνητικοί φακοί εστιάζουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία από τα οποία τα ηλεκτρόνια περνάνε κατά μήκος του άξονά τους. Το κενό διατηρείται και σε αυτήν την περιοχή και είναι της τάξης 10^{-7} έως 10^{-4} mbar. Αυτό συμβαίνει για να υπάρχουν όσο το δυνατόν λιγότερες συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα. Η εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, γίνεται σε μια περιοχή διαστάσεων λίγων τετραγωνικών μικρομέτρων (μm^2), στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο. Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, σε διαφορετικές γωνίες, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής του. Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Στη συνέχεια, με έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση του αντικειμένου. Τέλος ένας φακός προβολής ύστερα από μια τελευταία μεγέθυνση στέλνει το είδωλο σε φθορίζουσα οθόνη για μελέτη. Οι παρακάτω εικόνες παρουσιάζουν τη διαδικασία καθώς και το πώς μοιάζει ο εξοπλισμός.^{[27][28]}



3.7 Πορομετρία διείσδυσης υδραργύρου

Η πορομετρία υδραργύρου είναι η πιο διαδεδομένη και γρήγορη μέθοδος ανάλυσης της πορώδους δομής υλικών. Οι καμπύλες διείσδυσης-απομάκρυνσης υδραργύρου περιέχουν πληροφορίες σχετικά με τα μεγέθη και τα σχήματα των πόρων, τη συνεκτικότητα του πορώδους, τις συσχετίσεις μεταξύ των μεγεθών γειτονικών πόρων και τη τραχύτητα των τοιχωμάτων των πόρων. Οι μικροδομικές ιδιότητες των πορωδών υλικών προσδιορίζουν τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες μεταφοράς (π.χ. διαπερατότητα, αποτελεσματική διάχυση) και συνεπώς έχουν μεγάλη σημασία για αντίστοιχες βιομηχανικές εφαρμογές. Η πορομετρία είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για να καθοριστούν οι διάφορες ποσοτικές διαστάσεις της πορώδους φύσης του υλικού, όπως η διάμετρος πόρων, ο συνολικός όγκος πόρων, η ειδική επιφάνεια και η χωρική και απόλυτη πυκνότητα. Η τεχνική περιλαμβάνει τη διείσδυση ενός αδιάβρεχτου υγρού (συντά υδράργυρος) σε υψηλή πίεση μέσα σε ένα υλικό μέσω της χρήσης ενός πορομέτρου. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να προσδιοριστεί από την εξωτερική πίεση που απαιτείται για να ωθήσει το υγρό μέσα σε ένα πόρο ως προς την αντιστασόμενη δύναμη της επιφανειακής τάσης του υγρού. Η εξίσωση ισορροπίας δυνάμεων (γνωστή ως εξίσωση Washburn's) για το παραπάνω υλικό που έχει κυλινδρικούς πόρους δίνεται ως εξής:

$$P_L - P_G = \frac{4\sigma \cos \theta}{D_p} \quad (3)$$

όπου P_L = πίεση του υγρού, P_G = πίεση του αερίου, σ = επιφανειακή τάση του υγρού, θ = γωνία επαφής του υγρού διείσδυσης, D_p = διάμετρος πόρου. Από τη στιγμή που η τεχνική γίνεται συνήθως υπό κενό, η πίεση του αερίου ξεκινά από το μηδέν. Η γωνία επαφής του υδραργύρου με τα περισσότερα στερεά είναι μεταξύ 135° και 142° , οπότε μία μέση τιμή των 140° μπορεί να λαμβάνεται χωρίς σφάλμα.

Η επιφανειακή τάση του υδραργύρου στους 20°C υπό κενό είναι 480mN/m. Με τις διάφορες αντικαταστάσεις η εξίσωση γίνεται:

$$D_p = \frac{213}{P_L} \quad (4)$$

Καθώς η πίεση αυξάνεται, το ίδιο κάνει και ο αθροιστικός όγκος πόρων. Από αυτόν, μπορεί να βρεθεί η πίεση και η διάμετρος πόρων εκεί που το 50% του συνολικού όγκου έχει προστεθεί για να δώσει τη μέση διάμετρο πόρων. Τέλος, η πορομετρία διείσδυσης υδραργύρου μπορεί να καταγράψει δεδομένα για τριχοειδείς πόρους με διαμέτρους από 0.003 μέχρι 360 μm. Υπάρχουν δύο σταθμοί χαμηλής πίεσης για το γέμισμα των διεισδύμετρων με υδράργυρο και τη πραγματοποίηση δοκιμών είσδυσης / απομάκρυνσης υδραργύρου υπό συνεχή μεταβολή πίεσης σε περιοχή: 3.5-340 kPa (ισοδύναμη κυλινδρική διάμετρος πόρων: 4-400 μm). Υπάρχει ένας σταθμός υψηλής πίεσης για τη πραγματοποίηση κύκλων είσδυσης-απομάκρυνσης υδραργύρου υπό συνεχή ή βηματική μεταβολή πίεσης σε περιοχή: 130-400 000 kPa (ισοδύναμη κυλινδρική διάμετρος πόρων: 0.0035-10 μm).

3.8 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας μέσω φυσικής ρόφησης αζώτου (BET)

Όλα σχεδόν τα αέρια μπορούν να ροφηθούν στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Με τη ρόφηση ολοένα και περισσότερων μορίων αερίου, σχηματίζεται μια λεπτή μονοστιβάδα που καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του υλικού. Η ειδική επιφάνεια (specific surface area), η οποία ισούται με τη συνολική επιφάνεια του προς μελέτη υλικού ανά μονάδα επιφάνειας ή όγκου, μπορεί να μετρηθεί με βάση τη θεωρία BET (Brunauer –Emmett –Teller). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός μορίων αερίου, που απαιτείται για την κάλυψη μιας μονοστιβάδας. Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη θεωρία είναι :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

Στην εξίσωση αυτή, συνδέεται ο όγκος V του αερίου που χρησιμοποιείται για τη ρόφηση αερίου (π.χ. N_2) με τη μερική πίεση P . P_0 είναι η τάση ατμών στη θερμοκρασία του πειράματος, V_m είναι ο όγκος του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και C είναι μια σταθερά. Η σταθερά αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right) \quad (6)$$

όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Από την εξίσωση (5) και από τη γραφική απεικόνιση του πρώτου όρου συναρτήσει του P/P_0 προκύπτει μια ευθεία γραμμή της μορφής

$$Y = A + B \cdot X \quad (7)$$

και από την κλίση της και την τεταγμένη (για $X = 0$) υπολογίζεται ο όγκος V_m . Η ειδική επιφάνεια του στερεού μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$S = \frac{\sigma V_m N_A}{V_M m} \quad (8)$$

για m μάζα του δείγματος. Στην εξίσωση (8), V_M είναι ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων, N_A ο αριθμός του Avogadro και σ η διατομή του μορίου του αερίου. Το δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο, μέσα στον οποίο διοχετεύονται οι ατμοί του αερίου. Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου πάνω στην επιφάνεια του νανοδομημένου υλικού. Στη συνέχεια, ακολουθεί η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του υλικού. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και από τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση των εξισώσεων (5), (7) και (8) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια.

Κεφάλαιο 4: Εφαρμογές του ZnO

4.1 Τεχνολογικές εφαρμογές

Το λευκό του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται σα χρωστική ουσία είναι πιο διαφανές από τη λιθοφωνή αλλά λιγότερο διάφανο από το διοξείδιο του τιτανίου. Χρησιμοποιείται επίσης ως επίστρωση χαρτιού. Υπάρχει επίσης το κινέζικο λευκό που χρησιμοποιείται στον καλλιτεχνικό χώρο. Επίσης, επειδή το οξείδιο του ψευδαργύρου αντανακλά την UVA ακτινοβολία αλλά και την UVB ακτίνες του υπεριώδους φωτός χρησιμοποιείται σε αλοιφές κρέμες και λοσιόν προστατεύοντας από το κάψιμο του ηλίου καθώς και άλλες ζημιές που προκαλούνται στο δέρμα από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Επιπλέον, είναι ελαφρύ αντιμικροβιακό ιαματικό κατά των πληγών. Το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην βιομηχανία ελαστικών καθώς μαζί με το στεαρικό οξύ αποτελούν σημαντικά συστατικά. Η σωστή ανάμιξη αυτών των δύο συμβάλλει στην γρηγορότερη και περισσότερο ελεγχόμενη σύνθεση ελαστικών. Χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό σε ορισμένα μείγματα ελαστικών. Βρίσκει χρήση και σε εφαρμογές αισθητήρων αερίων. Ηλιακοί συλλέκτες λεπτών υμενίων και επίπεδες οθόνες αποτελούν τυπικές εφαρμογές του υλικού. Χρησιμεύει ως διαφανές ηλεκτρόδιο. Οι πιεζοηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί σε επιφάνεια ακουστικών κυμάτων. Η μεγάλη επιφάνεια των νανοκαλωδίων και τα βίο- ασφαλή χαρακτηριστικά του το κάνουν ελκυστικό για χημικό ανιχνευτή και βιοϊατρικές εφαρμογές καθώς και λόγω της ικανότητας να ελέγχουν τους τόπους πυρηνοποίησης χρησιμοποιούνται σαν μικρό-λείζερ και χώροι αποθήκευσης . Αναλυτικότερα :

4.2 Εφαρμογές στην ιατρική

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει επηρεάσει θετικά σχεδόν όλους τους τομείς της βιομηχανίας συμπεριλαμβανομένου και της υγείας. Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα αυτόν καλείται νανοϊατρική. Κύριος σκοπός της νανοϊατρικής είναι η βελτίωση της θεραπείας, της

διάγνωσης, της απεικόνισης και του ελέγχου των λειτουργιών των βιολογικών συστημάτων, χρησιμοποιώντας τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας. Η νανοτεχνολογία είναι κατάλληλη για τη διάγνωση και τη θεραπεία διαφόρων ασθενειών, επειδή τα νανοσωματίδια που κατασκευάζονται μπορούν να αναγνωρίζουν την ασθένεια σε κυτταρικό επίπεδο, να είναι ορατά στις απεικονιστικές μελέτες και να μεταφέρουν θεραπευτικές ουσίες, όπως φάρμακα αλλά ακόμη και γονίδια και πρωτεΐνες σε κατεστραμμένους ιστούς. Μία, ακόμη, εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην ιατρική είναι η ανάπτυξη χειρουργικών εργαλείων και ρομπότ. ^{[30][31]}

4.2.1 Διαγνωστική ιατρική

Η διαγνωστική ιατρική αφορά την έγκυρη και έγκαιρη διάγνωση των ασθενειών. Προς αυτήν την κατεύθυνση, έχουν αναπτυχθεί διάφορα διαγνωστικά εργαλεία, κύρια χαρακτηριστικά των οποίων είναι το μικρό τους μέγεθος, η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται και η παροχή ακριβών βιολογικών δεδομένων μέσω μίας απλής μέτρησης.[89] Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες νανοδομών που αφορούν τη διαγνωστική ιατρική, οι βιοαισθητήρες και οι συσκευές μοριακής απεικόνισης.

Οι βιοαισθητήρες είναι συσκευές ανάλυσης, οι οποίες μετατρέπουν μία βιολογική αντίδραση σε ένα ανιχνεύσιμο σήμα. Ο αισθητήρας αυτός, διαθέτει ένα στοιχείο, τον βιοδέκτη, που αλληλοεπιδρά ή συνδέεται με την αναλυόμενη ουσία και ανάλογα με τον τύπο της βιολογικής απόκρισης του χωρίζεται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά ένα βιοδέκτη αντιγόνου-αντισώματος, ο οποίος αντιλαμβάνεται την απόκριση μεταξύ ενός αντιγόνου και ενός αντισώματος. Μία άλλη κατηγορία βιοδέκτη είναι αυτή που βασίζεται στα ένζυμα. Αυτός ο βιοδέκτης ανιχνεύει τα αποτελέσματα μίας ενζυμικής καταλυτικής αντίδρασης. Οι αλληλεπιδράσεις των νουκλεϊνικών οξέων με τις πρωτεΐνες, τα ένζυμα ή το DNA ανιχνεύονται από βιοαισθητήρες DNA, αισθητήρες γονιδίων ή βιοανιχνευτές. Ακόμη, οι βιοαισθητήρες, οι οποίοι στηρίζουν τη λειτουργία τους στην κυτταρική αλληλεπίδραση χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύουν γενικές παραμέτρους. Για παράδειγμα, μηχανικά

γενετικά βακτήρια μπορούν να ανιχνεύσουν στελέχη κατεστραμμένου DNA ή και ακόμη καταστάσεις άγχους. Τέλος, υπάρχουν βιοαισθητήρες που η λειτουργία τους βασίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με άλλα συνθετικά υλικά. Κύριος σκοπός των υλικών αυτών είναι να αναγνωρίζουν και να δεσμεύουν συγκεκριμένους στόχους. Επίσης χρησιμοποιούνται για να επισημάνουν συγκεκριμένες στόχους, όπως είναι η ρευματοειδής αρθρίτιδα, ο καρκίνος του πνεύμονα και άλλες ασθένειες. Οι βιοαισθητήρες είναι ιδιαίτερα ευέλικτες συσκευές στη διαγνωστική ιατρική. Αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούνται για την *in vitro* ανάλυση και ως εκ τούτου δεν εμφανίζουν ανησυχία για την ασφάλεια των ασθενών σε αντίθεση με τις επεμβατικές τεχνικές όπου τα νανοσωματίδια τοποθετούνται μέσα στο σώμα.

Στη θεραπεία κατά του καρκίνου, η μείωση ενός όγκου ως απόκριση στη θεραπεία, ή οι παθολογικές αλλαγές σε ένα όργανο υπολογίζονται σε μακροσκοπικό επίπεδο με τις παραδοσιακές απεικονιστικές τεχνικές. Σε αντίθεση, η μοριακή απεικόνιση βοηθάει στη διάγνωση της εκδήλωσης μίας ασθένειας σε μοριακό επίπεδο, πριν ακόμη από την εκδήλωση των κλινικών συμπτωμάτων της. Ένα απεικονιστικό μόριο το οποίο είναι συνδεδεμένο σε ένα νανοσωματίδιο μπορεί να λειτουργήσει ώστε να στοχεύσει κάποια αισθητήρια όργανα ή συνδέτες ειδικά για κάθε ασθένεια. Από τη στιγμή, που αυτά τα νανοσωματίδια επισημαίνουν μόνο τους κατεστραμμένους ιστούς, αυξάνοντας την αντίθεση μεταξύ των υγιών και των κατεστραμμένων ιστών, η διάγνωση είναι εφικτή πριν την εκδήλωση των συμπτωμάτων.

4.2.2 Θεραπευτική ιατρική

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζουν η επιλεκτική μεταφορά φαρμάκων σε ιστούς και όργανα και η ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων σε κύτταρα για την όσο δυνατόν αποτελεσματικότερη θεραπεία των ασθενειών. Τα φάρμακα μπορούν να αποδεσμευθούν στο ανθρώπινο σώμα είτε με στοματικές μεθόδους, διαμέσου του αναπνευστικού συστήματος, ή με τη βοήθεια εμφυτευμάτων. Όλες αυτές οι μέθοδοι, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχουν ως κύρια απαίτηση τους καθώς το φάρμακο

διαχέεται στον ανθρώπινο οργανισμό να είναι εύκολα και γρήγορα απορροφούμενο από το ανθρώπινο σύστημα έτσι ώστε να παρουσιάζει ταχύτερη δράση στον εκάστοτε στοχευμένο ιστό. Κάποια από τα φάρμακα ή τα θεραπευτικά στελέχη, που έχουν εξεταστεί στο εργαστήριο και φαίνεται να παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα στις εργαστηριακές μελέτες, δε φαίνεται να παράγουν τα ίδια αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται στην κλινική πράξη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός της υποβάθμισης της θεραπευτικής ουσίας πριν αυτή φτάσει στον προκαθορισμένο στόχο. Η χαμηλή διαλυτότητα που παρουσιάζει το φάρμακο καθώς διαχέεται στο ανθρώπινο σώμα, έχει σαν αποτέλεσμα τη χορήγηση υψηλών δόσεων από αυτό το φάρμακο στον ασθενή, που αυτό με τη σειρά του συνεπάγεται πολλαπλές παρενέργειες. Ο έξυπνος σχεδιασμός υλικών στη νανοκλίμακα οδήγησε στην παραγωγή νανοϋλικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως νανομεταφορείς για την αποτελεσματική χορήγηση φαρμάκων. Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι νανομεταφορείς σε αντίθεση με τους άλλους μεταφορείς φαρμάκων είναι το μικρό τους μέγεθος, το οποίο τους βοηθάει να υπερπηδήσουν φυσιολογικά εμπόδια που συναντάνε στο ανθρώπινο σώμα και να εισέλθουν στα κύτταρα αυτού. Η αυξημένη διαλυτότητά τους ενισχύει τη βιοδιαθεσιμότητα τους. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν οι νανομεταφορείς αυτοί είναι η ικανότητά τους να χορηγούνται σε συγκεκριμένους στόχους με ελεγχόμενη απελευθέρωση από συγκεκριμένα σήματα, τα οποία συνήθως βασίζονται στη θερμοκρασιακή ευαισθησία ή σε κάποια μαγνητική ιδιότητα. Εκτός από τη στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων οι νανομεταφορείς είναι σε θέση να μεταφέρουν πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και άλλα μικρομόρια. Οι νανομεταφορείς μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την θεραπεία ενάντια στον καρκίνο ως συστήματα στοχευμένης χορήγησης φαρμάκων με μειωμένη τοξικότητα και παρενέργειες εξαιτίας της ικανότητας του να διεισδύουν στους καρκινικούς όγκους. Μπορούν, επίσης να είναι βιοσυμβατά τοποθετώντας πάνω σε αυτά ένα βιολογικό στρώμα το οποίο θα δρα σαν διεπιφάνεια πάνω στο υλικό. Το μέγεθος των νανομεταφορέων είναι μικρότερο από 1μm και υπάρχει μεγάλη ποικιλία στις μορφές που μπορούν να πάρουν. Ο σχεδιασμός αυτών των

νανοσυστημάτων πρέπει να γίνεται υπό προσεκτική εξέταση της φαρμακοκινητικής, της βιοδιανομής και της αποτελεσματικής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο όργανο-στόχο. Η σταθερότητα της εσωτερικής και εξωτερικής διανομής των νανοσωματιδίων στο βιολογικό αυτό μικροπεριβάλλον εξαρτάται από τη χημική τους φύση, των χωρικό προσανατολισμό τους και το μέγεθος τους.

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά είναι τα βιοδιασπώμενα και μεταλλικά νανοσωματίδια. Οι σημαντικότερες απαιτήσεις που πρέπει να πληρούν οι νανομεταφορείς είναι η μη τοξικότητα, η ανοσογονικότητα και η ικανότητα να μεταφέρουν και να απελευθερώνουν επαρκείς ποσότητες φαρμάκων. Οι ημιαγώγιμοι φθορίζοντες μεταλλικοί νανοκρύσταλλοι (semiconductor fluorescent metallic nanocrystals), διαθέτουν μοναδικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, υψηλές κβαντικές αποδόσεις και υψηλούς λόγους απόσβεσης. Χαρακτηρίζονται από ένα ευρύ φάσμα φθορίζουσας διέγερσης (από το υπεριώδες μέχρι το ορατό οπτικό φάσμα) και από ένα στενό, συμμετρικό περιθώριο εκπομπής, το οποίο επειδή εξαρτάται από τη φύση και το μέγεθος του νανοκρυστάλλου, μπορεί να παραμένει στην προκαθορισμένη περιοχή φάσματος. Οι κβαντικές κηλίδες διαθέτουν, ακόμη, μία μοναδική φωτостаθερότητα. Τα νανοσωματίδια άνθρακα αποτελούνται από τα φουλερένια (fullerenes) και τους νανοσωλήνες (nanotubes). Αυτά τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται κυρίως στη σχεδίαση των νανοσυσκευών. Τελικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιβακτηριακά στελέχη, αναστολείς πρωτεάσης του ιού HIV και μετά από κατάλληλη επεξεργασία ως αποθήκη φαρμάκων. Τα ανόργανα νανοσωματίδια σχηματίζουν έναν πυρήνα, ο οποίος επικαλύπτεται από ένα προστατευτικό στρώμα από αδρανές υλικό. Τροποποιώντας την επιφάνεια των νανοσωματιδίων εκχωρούνται σε αυτά οι ιδιότητες τους. Μπορούν, ακόμη να τροποποιηθούν προσθέτοντας δομικά στοιχεία τα οποία αναγνωρίζουν τους μοριακούς στόχους *in vivo* ή *in vitro*, όπως είναι τα αντισώματα, τα αντιγόνα και το ολιγονουκλεοτίδια. Τα δένδριμερή (dendrimers) έχουν σπογγώδη υφή με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα καλούπι. Θεραπευτικά και διαγνωστικά στελέχη

μπορούν να προσαρτηθούν την επιφάνεια μίας ομάδας δενδριμερών με τη βοήθεια της χημικής τροποποίησης. Πολυμερή μικκύλια σχηματίζονται στα διαλύματα ως αδρανή υλικά στα οποία το μοριακά συστατικά στοιχίζονται σε σφαιροειδή δομή με τους υδροφοβικούς πυρήνες προς τα μέσα και τις υδροφιλικές ομάδες να είναι εκτεθειμένες προς τα έξω. Τα μικκύλια χρησιμοποιούνται για την συστημική απελευθέρωση ιατρικών ουσιών αδιάλυτων στο νερό. Τα νανολιποσώματα είναι κλειστές, ενός στρώματος, λιπιδικές κύστες. Μέσα σε αυτά εσωκλείονται τα φάρμακα τα οποία στη συνέχεια μπορούν να μεταφερθούν στα όργανα-στόχους τροποποιώντας την επιφάνεια της κάθε κύστης με συναφείς συνδέτες.^{[32][33]}

4.2.3 Νανοχειρουργική

Ο εξοπλισμός της νανοχειρουργικής επέμβασης αποτελείται από κυτταρικές και υποκυτταρικές δομές. Επίσης, η νανοχειρουργική χρησιμοποιείται για να παρεμβαίνει ενεργά στις ζωτικές διαδικασίες των κυττάρων. Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για να εκτιμηθεί ο εντοπισμός, η μεταφορά και οι αλληλεπιδράσεις των μορίων στα ζωντανά κύτταρα. Μαγνητικές λαβίδες χρησιμοποιούνται για να μελετηθεί η συμπεριφορά των εξατομικευμένων μικρομορίων και να επανατοποθετηθούν μικροί μαγνητικοί νανοανιχνευτήρες στα ζωντανά κύτταρα. Οι οπτικές λαβίδες χρησιμεύουν στον χειρισμό μικροσκοπικών αντικειμένων με τη βοήθεια μιας δέσμης λέιζερ, το οποίο μεταδίδεται από μία δίοδο λέιζερ. Οι λαβίδες λέιζερ, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στις οπτικές ίνες, βοηθούν στον διαχωρισμό των κακοηθών κυττάρων από τα υγιή, όπως επίσης ταξινομούν τα κύτταρα με τη μέθοδο της φθορίζουσας κυτταρομετρία ροής. Τα νανοχειρουργικά εργαλεία χρησιμοποιούνται στην κυτταρική τεχνολογία. Τα γονίδια τοποθετούνται στα ζωντανά κύτταρα με πολύ λεπτές κεραμικές νανοβελόνες στη μικροσκοπία ατομικής ισχύος. Μία ελάχιστα επεμβατική τεχνική για την μεταφορά γονιδίων στα ανθρώπινα βλαστοκύτταρα έχει αναπτυχθεί ώστε να αποκτηθεί μία υψηλά αποδοτική έκφραση του επιμολυσμένου γονιδίου.^{[34][35]}

4.2.4 Καρδιολογία

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην καρδιολογία και στις αγγειακές διαδικασίες μπορεί να είναι είτε διαγνωστικές είτε θεραπευτικές. Οι καρδιοαγγειακές ασθένειες μπορούν να διαγνωσθούν χρησιμοποιώντας εξειδικευμένα αντισώματα στα οποία περιέχονται νανοπολυμερή με ραδιοϊσότοπα τα οποία στοχεύουν τις αλλοιώσεις αρτηριοσκλήρυνσης για να ανιχνευθούν μέσω της απεικόνισης. Ακόμη, βιοαισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναγνωριστούν πολλά γονίδια που σχετίζονται με τη στεφανιαία νόσο. Η νανοτεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί και στη θεραπεία διάφορων καρδιοαγγειακών ασθενειών. Η εμφύτευση αγγειακών ενδοαυλικών προθέσεων αναπτύχθηκε για να αντιμετωπιστεί η οξεία επαναφορά και ο υψηλός ρυθμός επαναστένωσης μετά από μία αγγειοπλαστική με μπαλονάκι. Στοχευμένα νανοσωματίδια μπορούν, ακόμη, να διασφαλίσουν ότι τα φάρμακα κατά της επαναστένωσης θα είναι διαθέσιμα για όλες τις πιθανές αλλοιώσεις.^[36]

Στη θεραπεία κατά του καρκίνου

Η θεραπεία του καρκίνου είναι μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη διαδικασία αφού εξαρτάται σημαντικά από τις παραλλαγές στο ιατρικό ιστορικό του κάθε ασθενούς. Κατανοώντας τους μοριακούς μηχανισμούς του καρκίνου και βελτιώνοντας τις μοριακές διαγνωστικές μεθόδους, μία εξατομικευμένη προσέγγιση για τη διαχείριση και θεραπεία του καρκίνου είναι εφικτή. Με τη νανοβιοτεχνολογία, τα καρκινικά κύτταρα είναι πιο εύκολο να εντοπιστούν με τη βοήθεια νανοβιοαισθητήρων και νανοαπεικονιστικών μεγεθών τα οποία θα οδηγήσουν σε νανοδιαγνωστικές τεχνικές. Όσον αφορά την πρωτεϊνική τεχνολογία για την ανίχνευση του καρκίνου, η ανάλυση των πρωτεϊνών στη νανοκλίμακα μπορεί να αντικαταστήσει τις βιοψίες των καρκινικών ιστών. Η ογκοπρωτεϊνική (εφαρμογή της τεχνολογίας των πρωτεϊνών στην ογκολογία) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να σχεδιαστούν φάρμακα σύμφωνα με το μοριακό προφίλ του καρκινικού κυττάρου. Συνδυάζοντας, αυτές τις διαγνωστικές και

θεραπευτικές μεθόδους με τα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, θα επιτευχθεί η εξατομικευμένη θεραπεία των ασθενών με καρκίνο.

4.2.5 Αναδόμηση και αντικατάσταση ιστών

Η διαδικασία που ακολουθείται για την αναδόμηση και αντικατάσταση των ιστών προϋποθέτει την απομόνωση κάποιων κυττάρων από τον οργανισμό και στη συνέχεια την *in vitro* επέκτασή και τοποθέτησή τους σε ένα τρισδιάστατο βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα. Το τελευταίο λειτουργεί ως ένα δομικό καλούπι και αποθήκη για τα ενεργά κύτταρα. Το υπόστρωμα αποσυντίθεται μέσα στον οργανισμό του ασθενούς και αντικαθίστανται από υγιή εμφυτευμένο ιστό. Το υπόστρωμα κατασκευάζεται από νανοϊνες, οι οποίες μιμούνται τη δομή των φυσικών ιστών στη νανομετρική κλίμακα. Ο υψηλός λόγος επιφάνειας-όγκου των νανοϊνών σε συνδυασμό με τη μικροπορώδη δομή τους εξασφαλίζει ότι θα εκτελούνται κανονικά οι λειτουργίες των κυττάρων. Τα υποστρώματα αυτά κατασκευάζονται από φυσικά και συνθετικά πολυμερή υλικά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα υποστρώματα αυτά είναι η ομοιότητα και συχνά η ταυτοποίηση τους με τις μακρομοριακές ουσίες που συναντώνται στον ανθρώπινο οργανισμό. Γενικά, τα φυσικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμεύουν κυρίως στην κατασκευή χονδροκυττάρων και καλούπια για τους ιστούς. Τα συνθετικά πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό των αγγείων του αίματος, καθώς επίσης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οδοντικών και ορθοπεδικών εμφυτευμάτων.^{[37][38]}

4.3 Εφαρμογές στην ηλεκτρονική

Η νανοηλεκτρονική είναι ο κλάδος της νανοτεχνολογίας στον οποίο αυτή συναντά την πληροφορική. Για να διαβιβάσουμε να συλλέξουμε και να αποθηκεύσουμε την πληροφορία χρησιμοποιούμε ημιαγωγούς. Οι ημιαγωγοί τα τελευταία χρόνια έχουν υποστεί σημαντική εκθετική μείωση στο μέγεθος και στο κόστος παραγωγής, με αντίστοιχη αύξηση της απόδοσης και βαθμού ολοκλήρωσης (ο γνωστός νόμος του Moore): «ο αριθμός των τρανζίστορ στους μικροεπεξεργαστές θα

διπλασιάζετε κάθε 18 με 24 μήνες». Όλα αυτά έχουν πολλαπλές εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή με αποτελέσματα όπως γρηγορότερες επικοινωνίες, νέα πολύ ισχυρά συστήματα αποθήκευσης πληροφορίας, μικρότερα μεγέθη υπολογιστικών συστημάτων, νέες συσκευές πολλαπλών λειτουργιών, συστήματα έξυπνων αισθητήρων, κ.α. Έχουν αναπτυχθεί μία σειρά από νανοηλεκτρονικές διατάξεις οι οποίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη από αυτές αναφέρεται στις συσκευές κβαντικού φαινομένου στερεάς κατάστασης (solid-state quantum effect) και στις συσκευές μονού ηλεκτρονίου (single-electron). Ενώ η δεύτερη αναφέρεται στις μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές. Η λειτουργία των συσκευών και των δύο παραπάνω κατηγοριών βασίζεται στα διάφορα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται στη νανομετρική κλίμακα. ^[39]

4.3.1 Συσκευές στερεάς κατάστασης και μονού ηλεκτρονίου

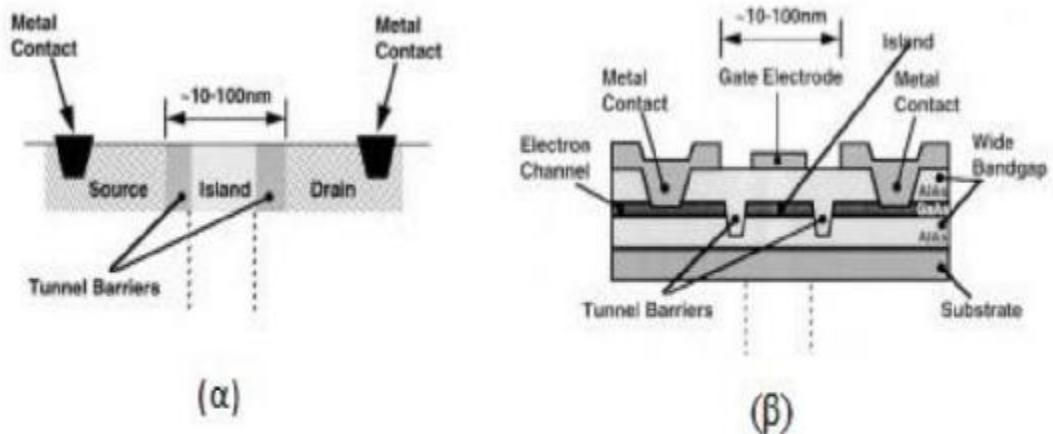
Οι συσκευές στερεάς κατάστασης βασίζουν τη λειτουργία τους, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, στα κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη νανομετρική κλίμακα. Οι συσκευές αυτές κατασκευάστηκαν για να αντιμετωπιστούν κάποια από τα προβλήματα (ανάπτυξη υψηλών ηλεκτρικών πεδίων, υψηλή διάχυση της θερμότητας στα τρανζίστορ, κ.τ.λ) που εμφανίζονται στα τρανζίστορ που χρησιμοποιούνται ευρέως στις εφαρμογές της ηλεκτρονικής. Οι νανοηλεκτρονικές συσκευές αποτελούνται από μία πηγή, μία υποδοχή και μία νησίδα. Καθώς εφαρμόζεται μία τάση πόλωσης κατά μήκος της νησίδας ελεύθερα ηλεκτρόνια εισάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας της περιοχής της πηγής, τα οποία μέσω της νησίδας προσπαθούν να φτάσουν στην περιοχή της υποδοχής, που βρίσκεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Το κυρίαρχο δομικό στοιχείο όλων αυτών των συσκευών είναι η νησίδα, η οποία συνήθως κατασκευάζεται από κάποιον ημιαγωγό ή μέταλλο, μέσα στην οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να περιοριστούν. Αυτή η νησίδα της νανοηλεκτρονικής διάταξης παίζει έναν ρόλο ανάλογο με αυτόν του καναλιού στο παραδοσιακό τρανζίστορ. Ανάλογα, λοιπόν, με το μέγεθος του περιορισμού των ηλεκτρονίων στη νησίδα διακρίνονται τρεις βασικές κατηγορίες νανοηλεκτρονικών συσκευών στερεάς κατάστασης. Η πρώτη κατηγορία είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), στις οποίες η νησίδα

περιορίζει τα ηλεκτρόνια με μηδέν βαθμούς ελευθερίας. Η επόμενη κατηγορία είναι οι συσκευές συντονισμού σήραγγας (resonant tunneling devices), στις οποίες η νησίδα περιορίζει τα ηλεκτρόνια με έναν ή δύο βαθμούς ελευθερίας. Τέλος, η τρίτη κατηγορία αναφέρεται στα τρανζίστορ μονού ηλεκτρονίου (single-electron transistor), στα οποία η νησίδα περιορίζει τα ηλεκτρόνια με τρεις βαθμούς ελευθερίας. Τα χαρακτηριστικά των διαφόρων νανοηλεκτρονικών συσκευών αυτής της κατηγορίας εξαρτώνται από τη σύνθεση, το σχήμα και το μέγεθος της νησίδας. Μεταβάλλοντας αυτούς τους παράγοντες η συσκευή χρησιμοποιεί τα διάφορα κβαντικά φαινόμενα με διαφορετικούς τρόπους ώστε να ελέγχει το πέρασμα των ηλεκτρονίων από και προς τη νησίδα.^[40]

Κβαντικές τελείες (quantum dots). Οι κβαντικές τελείες είναι πολύ μικρές συσκευές, οι οποίες περιέχουν ένα σταγονίδιο από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 5-6 nm διάμετρο για τα μεγαλύτερα και 2-3 nm διάμετρο για τα μικρότερα. Μία κβαντική τελεία μπορεί να περιλαμβάνει από ένα μόνο ηλεκτρόνιο ως και μία συλλογή από χιλιάδες. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα το μέγεθος, το σχήμα και ο αριθμός των ηλεκτρονίων μπορούν να ελεγχθούν με εξαιρετική ακρίβεια. Η νησίδα των κβαντικών τελειών είναι κατασκευασμένη είτε από μέταλλο είτε από ημιαγωγό. Ένα κύριο χαρακτηριστικό των κβαντικών τελειών είναι η ενέργεια φόρτισής τους, η οποία είναι ανάλογη της ενέργειας ιονισμού ενός ατόμου. Με άλλα λόγια, είναι η ενέργεια που απαιτείται για να προστεθεί ή να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από την κβαντική τελεία. Εξαιτίας των αναλογιών που παρουσιάζουν οι κβαντικές τελείες με τα άτομα, συχνά αναφέρονται και ως τεχνητά άτομα. Οι κβαντικές τελείες βρίσκουν εφαρμογή στις οπτικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, στη κβαντική πληροφορική και στην αποθήκευση πληροφοριών. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά στοιχεία ημιαγωγών, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λέιζερ και φωτοανιχνευτών.

Συσκευές συντονισμού σήραγγας Οι συσκευές συντονισμού σήραγγας χαρακτηρίζονται από μακριές και στενές νησίδες με την μικρότερη από τις διαστάσεις τους να κυμαίνεται μεταξύ των 5-

10nm. Για τη λειτουργία των συσκευών αυτών εφαρμόζεται μία τάση πόλωσης στην περιοχή της νησίδας με αποτέλεσμα ελεύθερα ηλεκτρόνια να εισάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας της πηγής τα οποία προσπαθούν μέσω της νησίδας να περάσουν στην περιοχή της υποδοχής που βρίσκεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Η ενέργεια των κβαντικών καταστάσεων στην περιοχή της νησίδας θα πρέπει να είναι παρόμοια με αυτή της πηγής και της υποδοχής έτσι ώστε να λάβει χώρα το φαινόμενο της σήραγγας. Πιο συγκεκριμένα, όταν η πόλωση ελαττώσει την ενέργεια μίας μη κατειλημμένης κβαντικής κατάστασης μέσα στο ενεργειακό πηγάδι ώστε να είναι παρόμοια με αυτή της ζώνης αγωγιμότητας της πηγής τότε το κβαντικό πηγάδι «ανοίγει» και τα ηλεκτρόνια μπορούν να διέλθουν μέσα από τη νησίδα. Αντίθετα, υπάρχουν αρκετές κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες στην περιοχή της υποδοχής με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς τη νησίδα, δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα. Μεταβάλλοντας, λοιπόν, την πόλωση στην περιοχή της νησίδας ώστε να ελεγχθεί το ρεύμα σήραγγας δημιουργείται μία συσκευή συντονισμού σήραγγας, η οποία ονομάζεται δίοδος συντονισμού σήραγγας (Resonant Tunneling Diode, RTD). Ακόμη, μεταβάλλοντας την πόλωση σε μία τρίτη υποδοχή, που ονομάζεται πύλη (gate), κατασκευάζεται ακόμη μία συσκευή συντονισμού σήραγγας, η οποία ονομάζεται τρανζίστορ συντονισμού σήραγγας (Resonant Tunneling Transistor, RTT). Η λειτουργία του τρανζίστορ αυτού είναι παρόμοια με αυτή του MOSFET οπότε μπορεί να λειτουργήσει τόσο σαν διακόπτης όσο και ενισχυτής.



[εικόνα 3.3.α] (α) Δίοδος συντονισμού σήραγγας (RTD), (β) Τρανζίστορ συντονισμού σήραγγας (RTT)^[41]

Τρανζίστορ μονού ηλεκτρονίου (Single-Electron Transistor, SET)

Ένα SET είναι μία συσκευή με τρεις ακροδέκτες, η δομή του οποίου προσομοιάζει αρκετά με αυτή του MOSFET. Τα SET διαθέτουν, επίσης, μία νησίδα η οποία είναι κατασκευασμένη από μέταλλο. Η νησίδα περιλαμβάνει περίπου ένα εκατομμύριο ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι δυνάμεις Coulomb που εμφανίζονται ανάμεσα στα ηλεκτρόνια εμποδίζουν το φαινόμενο της σήραγγας όταν η τάση πόλωσης είναι χαμηλή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «αποκλεισμός Coulomb». Για να ελεγχθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη νησίδα, τοποθετείται δίπλα σε αυτή ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο πύλη. Κάθε φορά που η τάση στην πύλη αυξάνεται περνάει ένα ηλεκτρόνιο από την πηγή στην υποδοχή. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς με αποτέλεσμα να υπάρχει και πάλι δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Τα τρανζίστορ αυτά μελετώνται για να χρησιμοποιηθούν ως δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων καθώς είναι πολύ μικρά σε μέγεθος και μπορούν να ανιχνεύουν την κίνηση του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Παρουσιάζουν, βέβαια και κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κέρδος τάσης, υψηλή αντίσταση εισόδου, κ.τ.λ. οπότε δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη σε εφαρμογές που τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου χρησιμοποιούνται.

Συσκευές μοριακής ηλεκτρονικής Ο όρος μοριακή ηλεκτρονική χρησιμοποιείται γενικά για να χαρακτηρίσει τις συσκευές αυτές της ηλεκτρονικής των οποίων οι ηλεκτρονικές ιδιότητες προσομοιάζουν την συμπεριφορά των μορίων. Από τη στιγμή που το μέγεθος των μορίων κυμαίνεται από 0.2 έως 20nm, οι μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές πρέπει να διαθέτουν τουλάχιστον μία διάσταση που να βρίσκεται σε αυτή τη νανομετρική κλίμακα. Οι μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές που έχουν ήδη κατασκευαστεί συμπεριλαμβάνουν εκτός των άλλων, μοριακούς αγωγούς, ανορθωτές, τρανζίστορ, διόδους εκπομπής φωτός (LED), κ.τ.λ. Επειδή τα μόρια έχουν χαρακτηριστικά μεγέθη στην νανομετρική κλίμακα, οι ηλεκτρονικές ενεργειακές του στάθμες είναι κβαντισμένες και διαθέτουν ενεργειακά κενά με μεγάλο φάσμα ενεργειών. Ελέγχοντας, λοιπόν, τα ενεργειακά αυτά κενά το μόριο που κατασκευάζεται διαθέτει συγκεκριμένο ενεργειακό κενό και ηλεκτρονική κατανομή φόρτισης. Οι εφαρμογές της μοριακής ηλεκτρονικής εκμεταλλεύονται ακριβώς αυτόν τον κατακερματισμό ενέργειας που λαμβάνει χώρα στη νανομετρική κλίμακα. Όλες οι ηλεκτρονικές διαδικασίες στη φύση, από τη φωτοσύνθεση έως τη μετάδοση των σημάτων, λαμβάνουν χώρα στις μοριακές δομές. Για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές οι μοριακές δομές εμφανίζουν τέσσερα σημαντικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο από αυτά είναι το μέγεθος τους. Το μέγεθος των μορίων κυμαίνεται από 1 έως 100nm, μία κλίμακα που επιτρέπει λειτουργικές νανοδομές που πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών ηλεκτρονικών συσκευών στο κόστος κατασκευής τους, την αποτελεσματικότητά τους και την διάχυση της θερμότητας. Ακόμη ένα πλεονέκτημα είναι ότι χρησιμοποιώντας τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τα μόρια μπορούν να αυτοσυναρμολογηθούν και τροποποιώντας την ηλεκτρονική τους συμπεριφορά μπορούν να φέρουν σε πέρας παραπάνω από μία λειτουργίες. Για παράδειγμα, ένα μόριο μπορεί να λειτουργεί τόσο σαν διακόπτης όσο και σαν αισθητήρας. Επόμενο πλεονέκτημα που παρουσιάζουν οι μοριακές δομές είναι η δυναμική στερεοχημεία τους. Πολλά μόρια έχουν πολλαπλές ξεχωριστές γεωμετρικές δομές ή ισομερή. Αυτά τα γεωμετρικά ισομερή διαθέτουν ξεχωριστές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Τέλος, η συνθετική τους προσαρμοστικότητα είναι ένα ιδιαίτερο σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν οι

μοριακές δομές. Επιλέγοντας τη σύνθεση και τη γεωμετρία του κάθε μορίου, οι μεταφορικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες του μεταβάλλονται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία κατασκευάζονται. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι μοριακές δομές είναι η έλλειψη σταθερότητάς τους όταν εφαρμόζονται σε αυτά υψηλές θερμοκρασίες.

Μοριακά καλώδια Τα μοριακά καλώδια είναι αντικείμενα μοριακής κλίμακας, τα οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι βασικά δομικά συστατικά των μοριακών ηλεκτρονικών συσκευών. Η διάμετρος τους δεν ξεπερνάει τα 3nm ενώ το μήκος τους μπορεί να είναι μερικά cm ή και παραπάνω. Τα μοριακά καλώδια συντίθενται από επαναλαμβανόμενες μοριακές μονάδες, οι οποίες μπορεί να είναι είτε οργανικές (όπως το DNA) ή ανόργανες. Οι υψηλές αγωγιμότητες παράγονται από συστήματα υψηλής σύζευξης, ενώ οι αλυσίδες της ομάδας των αλκανίων θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικές στην κατανόηση των βασικών φαινομένων μεταφοράς και σήραγγας. Ένα μοριακό καλώδιο που υπάρχει στη φύση είναι το DNA. Τα σημαντικότερα παραδείγματα ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μοριακών καλωδίων είναι το $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ και Mo_6S_9 -χιλ και οι ενός μορίου μεταλλικές ατομικές αλυσίδες. Συγκεκριμένες ιδιότητες θα πρέπει να διαθέτουν τα μοριακά καλώδια ώστε να χρησιμοποιηθούν για τη σύνδεση των διαφόρων μοριακών συσκευών. Κατ' αρχήν οι σύνδεσμοι μεταξύ των μοριακών συσκευών θα πρέπει να διαθέτουν την ικανότητα αυτοσυναρμολόγησης και την ικανότητα να σχηματίζουν αξιόπιστες ηλεκτρικές συνδέσεις μεταξύ τους. Για να αυτοσυναρμολογηθεί ένα πολύπλοκο κύκλωμα, η δομή του οποίου βασίζεται σε ξεχωριστά μόρια, οι σύνδεσμοι θα πρέπει να διαθέτουν αναγνωριστική ικανότητα. Ακόμη, θα πρέπει να μπορούν να συνδέουν ποικίλα υλικά, όπως είναι οι χρυσές μεταλλικές επιφάνειες (για συνδέσεις που αφορούν τον μακρόκοσμο), βιομόρια (για τους νανοαισθητήρες, τα νανοηλεκτρόδια, τους μοριακούς διακόπτες) και κυρίως να επιτρέπουν τη δημιουργία διακλαδώσεων. Ακόμη, το μήκος και η διάμετρος των συνδέσμων θα πρέπει να είναι προκαθορισμένη. Τα μοριακά καλώδια θα πρέπει να συγκρατούνται από ομοιοπολικούς δεσμούς ώστε

να διασφαλιστούν οι ιδιότητες μεταφοράς και σύνδεσης. Τα μοριακά καλώδια μπορούν να ενσωματωθούν, ακόμη, μέσα σε πολυμερή ενισχύοντας τις μηχανικές και αγώγιμες ιδιότητες τους. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων αυτών βασίζεται στην ομοιόμορφη διασπορά των καλωδίων στο πολυμερές.

Μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα Η κατασκευή μοριακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων είναι ακόμη ένας αναπτυσσόμενος τομέας της νανοηλεκτρονικής. Οι προτεινόμενες αρχιτεκτονικές κυκλωμάτων, που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα, ασχολούνται με την επίλυση πέντε βασικών ζητημάτων που αφορούν τα μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα. Κατ' αρχήν, μελετούν τη δυνατότητα κλιμάκωσης των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων στη νανομετρική κλίμακα, την ανοχή τους σε τυχόν κατασκευαστικά ελαττώματα, την εισαγωγή μη παραδοσιακών μεθόδων κατασκευής τους, όπως είναι η χημικά κατευθυνόμενη συναρμολόγηση. Επιπλέον, προσπαθούν να γεφυρώσουν το χάσμα ανάμεσα στις πυκνότητες των συσκευών που είναι δυνατόν να επιτευχθούν στη μοριακή κλίμακα με αυτές που επιτυγχάνονται στην παραδοσιακή λιθογραφία. Τέλος, η απλότητα κατασκευής των κυκλωμάτων αυτών είναι ιδιαίτερα επιθυμητή. Μία κυρίαρχη δομή κυκλώματος που προέκυψε από τις παραπάνω απαιτήσεις είναι η διασταυρούμενη ράβδος (crossbar), η οποία ουσιαστικά είναι ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα με διακλαδωμένα καλώδια τα οποία περιλαμβάνουν μεμονωμένες μοριακές συσκευές στους διάφορους κόμβους τους. Η διασταυρούμενη ράβδος είναι ένα εξαιρετικά ευέλικτο κύκλωμα το οποίο είναι ιδιαίτερα ανεκτικό στα κατασκευαστικά ελαττώματα. Με τη βοήθεια των κυκλωμάτων αυτών έχουν κατασκευαστεί λογικά κυκλώματα και κυκλώματα μνήμης. Μία συνεχώς αναπτυσσόμενη περιοχή έρευνας που αφορά την αρχιτεκτονική υπολογιστών προσανατολίζεται στη διασύνδεση πολλών τέτοιων κυκλωμάτων ώστε να δημιουργηθεί μία επαρκής υπολογιστική πλατφόρμα.

Μοριακή Οπτοηλεκτρονική. Η μοριακή οπτοηλεκτρονική αναφέρεται στο συνδυασμό των ηλεκτρικών και οπτικών σημάτων μετάδοσης στα μόρια. Τα φαινόμενα που μελετώνται ιδιαίτερα στον τομέα αυτόν περιλαμβάνουν τις ηλεκτρικές και οπτικές διαδικασίες διαμόρφωσης, κατά τις οποίες τα

μόρια διεγείρονται από συντονισμένη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αγωγιμότητά τους ή τα μόρια που βρίσκονται σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλουν τις οπτικές ιδιότητές τους παρέχοντας, συνεπώς, την απαραίτητη διαμόρφωση των οπτικών και ηλεκτρονικών σημάτων. Η σημαντικότερη εφαρμογή στον τομέα αυτόν είναι μοριακές δίοδοι εκπομπής φωτός (light-emitting diode, LED). Η αρχή λειτουργίας των LED είναι απλή. Τα ηλεκτρόνια εισάγονται από την κάθοδο και οι οπές από την άνοδο. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές διαχέονται μαζί και ξαναενώνονται στο μοριακό κέντρο εκπομπής, το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από οργανικά υλικά. Η συνολική κατασκευή δημιουργεί ένα οπτικό σήμα, το οποίο προκαλείται από ένα ηλεκτρονικό ρεύμα. Τα μοριακά LEDs λειτουργούν σε συχνότητες που καλύπτουν το ορατό και κοντά στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας. Οι εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις τους φτάνουν κοντά στο 4% και μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και για το φωτισμό ενός ολόκληρου δωματίου.^{[42][43]}

4.4 Εφαρμογές στον ενεργειακό τομέα

Η νανοτεχνολογία προσφέρει, για πρώτη φορά, τα εργαλεία για την ανάπτυξη νέων βιομηχανιών που βασίζονται σε οικονομικά αποτελεσματικές και αποδοτικές τεχνολογίες, συμβάλλοντας έτσι σοβαρά στη βιώσιμη οικονομική ανάπτυξη. Εστιάζοντας στον τομέα της ενέργειας, η νανοτεχνολογία έχει τη δυνατότητα να μειώσει σημαντικά τις αρνητικές επιπτώσεις της παραγωγής, αποθήκευσης και χρήσης ενέργειας. Ακόμα κι αν η προοπτική ενός αειφόρου ενεργειακού συστήματος είναι μακριά, η επιστημονική κοινότητα ερευνά την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοτεχνολογιών ενέργειας. Οι ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας αφορούν κυρίως τρεις τομείς, την παραγωγή, την αποθήκευση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, στον τομέα παραγωγής ενέργειας, η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων και στα θερμοηλεκτρικά συστήματα. Στον τομέα της αποθήκευσης, βρίσκει εφαρμογή στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου (Hydrogen storage) και στους υπερπυκνωτές. Τέλος, στον τομέα

της εξοικονόμησης ενέργειας η νανοτεχνολογία οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτελεσματικότερη μόνωση και τον αποδοτικότερο φωτισμό.

Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: Επί του παρόντος, η αγορά PVs βασίζεται στις ηλιακές κυψέλες με επίστρωση πυριτίου (κυψέλες πάχους περίπου 150-300 nm από κρυσταλλικό πυρίτιο c-Si). Η τεχνολογία αυτή, χαρακτηρισμένη ως πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελών, αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 86% της παγκόσμιας αγοράς ηλιακών κυψελών. Η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών υλικών στηρίζεται στην εισαγωγή υλικών ημιαγωγών σε λεπτά υμένια πάχους 1-2nm (Thin Film PVs). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούν λεπτή επιταξιακή εναπόθεση ημιαγωγών σε πλέγμα υμενίων. Οι κυψέλες αυτές αποτελούν περίπου το 90% της αγοράς, αλλά μόνο ένα μικρό τμήμα της παγκόσμιας αγοράς φωτοβολταϊκών ηλιακών κυψελών. Δυστυχώς, αν και έχει επιτευχθεί μικρότερο κόστος κατασκευής το ζητούμενο είναι επίσης η αύξηση της απόδοσης μετατροπής ενέργειας. Η εφαρμογή υλικών νανοκλίμακας στις φωτοβολταϊκές κυψέλες είναι δυνατόν να μειώσει κάποιους περιορισμούς που εμφανίζονται στις δύο πρώτες γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων. Για παράδειγμα, η δυνατότητα ελέγχου του ενεργειακού διάκενου παρέχει ευελιξία και ικανότητα αλλαγής των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των νέων φωτοβολταϊκών. Επίσης, τα νανοδομημένα υλικά ενισχύουν την αποτελεσματική οπτική διαδρομή και μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα ανασυνδυασμού φόρτισης. Η χρήση των νανοκρυσταλλικών κβαντικών τελειών, οι οποίες είναι νανοσωματίδια που κατασκευάζονται συνήθως από ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου, οδηγεί σε ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων με βάση το πυρίτιο, ή αγώγιμα διαφανή οξειδία (CTO), όπως οξείδιο-ινδίου-κασσίτερου (ITO), σε υπόστρωμα με επίστρωση νανοκρυστάλλων. Οι κβαντικές τελείες είναι αποτελεσματικοί εκπομποί φωτός επειδή εκπέμπουν πολλαπλά ηλεκτρόνια ανά ηλιακό φωτόνιο, με διαφορετικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων, ανεβάζοντας κυρίως το θεωρητικό όριο αποδοτικότητας από την προσαρμογή στο προσλαμβανόμενο

φάσμα φωτός. Συσκευές κβαντικής πηγής, όπως κβαντοτελείες, και κβαντονήματα, καθώς και συσκευές που περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα, που ερευνώνται για τις διαστημικές εφαρμογές έχουν δυνατότητα απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας έως και 45%. Σήμερα, οι συμβατικές ηλιακές κυψέλες είναι κυρίως κατασκευασμένες από πυρίτιο. Επειδή το κόστος του πυριτίου συνεχίζει να αυξάνεται παγκοσμίως η τεχνολογία αυτή δεν θα είναι ικανή να μειώσει το κόστος της ηλιακά παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας κάτω από 1\$/kWh). Αντίθετα, οι ανάλογες νανοκρυσταλλικές κβαντικές τελείες έχουν απόδοση κοντά στο 40% και υπόσχονται για το άμεσο μέλλον πιο αποτελεσματικές ηλιακές κυψέλες. Μια άλλη εναλλακτική λύση που προσφέρει η νανοτεχνολογία για τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες πυριτίου είναι η χρήση των dye-sensitized ηλιακών κυψελών (ευαισθητοποιημένων μέσω βαφής). Οι O'Regan και Gratzel εισήγαγαν το 1991 τις πρώτες νανοδομημένες ηλιακές κυψέλες, δηλαδή τις Gratzel κυψέλες ή dye-sensitized solar cell, που βασίζονται σε χρωστική ουσία-ευαισθητοποιημένου υμενίου κολλοειδούς διοξειδίου του τιτανίου. Αυτά τα υμένια ήταν ανάμεσα σε ένα διαφανές ηλεκτρόδιο αγωγίμου υάλου που ενεργεί ως άνοδος, και σε ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, το οποίο λειτουργεί ως καταλυτικός αγωγός. Ένας ηλεκτρολύτης τοποθετείται μεταξύ του υμενίου και του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου για μεταφορά των ηλεκτρονίων. Σε αυτές τις κυψέλες, η μεγαλύτερη απορρόφηση φωτός λαμβάνει χώρα στα μόρια των χρωστικών ουσιών, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και στη συνέχεια, ο διαχωρισμός φορτίου λαμβάνει χώρα στο σημείο διεπαφής μεταξύ του TiO₂ και των μορίων των χρωστικών ουσιών οδηγώντας έτσι σε αύξηση της συλλογής φωτός λόγω της μεγάλης επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Από τότε, dye-sensitized νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψέλες έχουν κατασκευαστεί από νανοσωματίδια διαφόρων ημιαγωγών^{[44][45][46][47]} και διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όπως οι νανοσωλήνες, τα φωτονικά κρύσταλλα ή τα φωτονικά σφουγγάρια αντί των νανοσωματιδίων, και οι οποίες αυξάνουν υπολογίσιμα την αποδοτικότητά τους. Η αγορά των dye-based νανοδομημένων ηλιακών κυψελών εξακολουθεί να βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο και δοκιμάζονται

φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες, πολυμερείς ηλιακές κυψέλες και νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψέλες κυρίως για επίγειες εφαρμογές. Οι ηλιακές αυτές κυψέλες μαζί με την τεχνολογία των κβαντικών τελειών, αποτελούν την τρίτη γενιά των φωτοβολταϊκών.

Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου: Η φωτοβολταϊκή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διασπαστούν τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της λεγόμενης φωτοκαταλυτικής ηλεκτρόλυσης του νερού (τεχνητή φωτοσύνθεση), δηλαδή η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα με τη μορφή υδρογόνου. Οι προοπτικές της τεχνητής φωτοσύνθεσης για την παραγωγή φθηνού υδρογόνου ερευνώνται ενεργά, καθώς η ζήτηση για φθινό υδρογόνο αναμένεται να αυξηθεί με τη νέα οικονομία του υδρογόνου. Η νανοτεχνολογία είναι το εργαλείο που μπορεί να κάνει δυνατή την παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον και με χαμηλό κόστος μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού. Για το σκοπό αυτό, ερευνάται μια ποικιλία ημιαγωγών νανοδομημένων καταλυτικών συστημάτων που βασίζονται σε CdS, SiC, CuInSe₂, ή TiO₂. Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή βρίσκεται ακόμη στο στάδιο της έρευνας, λόγω του υψηλού κόστους που συνδέεται και με χαμηλή απόδοση μετατροπής. Για παράδειγμα, ο Nakato και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει ένα ηλεκτρόδιο λεπτού υμενίου από πολυκρυσταλλικό-Si με ενισχυμένο TiO₂ που επιτρέπει την απορρόφηση σε μεγαλύτερο φάσμα μηκών κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, αυτός ο συνδυασμός μπορεί να αποφέρει υψηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής σε χημική ενέργεια μεγαλύτερη από 10%, γεγονός που οδηγεί σε μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αποτελεσματική και χαμηλού κόστους ηλιακή μετατροπή της ενέργειας.

Μετατροπή του υδρογόνου (κυψέλες καυσίμου) : Πολλές διαφορετικές τεχνολογίες έχουν ήδη αναπτυχθεί για την μετατροπή του υδρογόνου. Για παράδειγμα, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε κινητήρες όσο και σε κυψέλες καυσίμου. Οι κινητήρες μπορούν να καίνε υδρογόνο με τον ίδιο τρόπο όπως τη βενζίνη ή το φυσικό αέριο, ενώ οι κυψέλες καυσίμου είναι

ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι ελεγχόμενες και πιο αποδοτικές από τις αντιδράσεις καύσης σε παραγωγή ενέργειας, και οι κυψέλες καυσίμων είναι από τα πιο ελκυστικές και πολλά υποσχόμενες πράσινες τεχνολογίες. Σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο χωρίς καύση σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση (αντίστροφη της ηλεκτρόλυσης) και παράγει συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα. Οι διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου υδρογόνου, κατατάσσονται ανάλογα με την φύση του ηλεκτρολύτη όπως: ÷ Κυψέλες Καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτη (PEMFC), ÷ Κυψέλες Καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), ÷ Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), ÷ Κυψέλες Καυσίμου ανθρακικών τηγμάτων κυψέλη καυσίμου (MCFC) και ÷ Κυψέλες Καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Το κύριο εμπόδιο για την ευρεία εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου είναι το υψηλό κόστος κατασκευής λόγω των ακριβών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων (διπολικές πλάκες), ηλεκτρολυτών, μεμβρανών και καταλυτών (κυρίως λόγω της τιμής του λευκόχρυσου). Σε αυτό το πλαίσιο, η συμβολή της νανοτεχνολογίας μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος και να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα με την χρήση νανοϋλικών και ερευνητικές ομάδες σε όλο τον επιστημονικό κόσμο εργάζονται προς αυτή την κατεύθυνση. Οι PEMFC κυψέλες καυσίμου παραδοσιακά προσελκύουν την προσοχή της αυτοκινητοβιομηχανίας για οχήματα μηδενικών εκπομπών καυσαερίων, και τις βιομηχανίες παραγωγής οικιακής ενέργειας και ηλεκτρονικών εφαρμογών καθώς αποτελούν τον οραματισμό για καθαρά και αποδοτικά ενεργειακά συστήματα, αλλά υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι που εμποδίζουν την εμπορευματοποίησή τους. Το υψηλό κόστος του Pt ως υλικό ηλεκτροδίων και η χαμηλή απόδοση της μεμβράνης, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Δοκιμάζονται νανοσωλήνες άνθρακα ως ηλεκτρόδια, οι MWNT ως καταλύτες αντί για σκόνη άνθρακα επιτρέποντας έτσι τη μείωση του Pt που χρησιμοποιείται, ηλεκτρόδια νανοοξειδίου τιτανίου, καρβίδια βολφραμίου ως εναλλακτική λύση στην άνοδο, και νανοδιαμάντια για χρήση ως κάθοδος, νανοδομημένες μεμβράνες από την εναπόθεση νανοσωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου. Την ίδια

στιγμή, οι νανοσωλήνες άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα ,νανοϊνες, μεσοπορώδης άνθρακας και αγώγιμα οξειδία όπως SnOx / ITO, TixOy, TiO2/ITO ή WOx παράγονται ήδη για χρήση σε εμπορικά ηλεκτρόδια, τόσο καθόδου και ανόδου. Άλλες τεχνικές εφαρμόζουν την προετοιμασία μεταλλικών νανοδομημένων ηλεκτροκαταλυτών χρησιμοποιώντας διάφορα αυτοσυναρμολογούμενα πρότυπα ως μηχανισμούς ελέγχου της νανοδομής, και τα οποία στη συνέχεια αφαιρούνται. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα υλικά που προσφέρονται μέχρι σήμερα δεν είναι σε θέση να προσφέρουν τη λύση στην αποτελεσματικότητα που απαιτείται σε ένα λογικό κόστος για τις κυψέλες καυσίμων. Χάρη στον πρωτοφανή έλεγχο του μεγέθους, και την οργάνωση της επιθυμητής νανοδομής τα νανουλικά με τις μοναδικές ιδιότητες τους συμβάλλουν ήδη στην αντιμετώπιση των απαιτήσεων των νέων τεχνολογιών ενέργειας .

Μόνωση: Η αποτελεσματική μόνωση των κτιριακών εγκαταστάσεων είναι ένας τομέας που η νανοτεχνολογία μπορεί να συμβάλλει, μέσω νανοϋλικών όπως τα νανο-πορώδη υλικά, οι νανο-επικαλύψεις και τα χρώματα με ενίσχυση νανοσωματιδίων, στην εξοικονόμηση ενέργειας, και να αυξήσει την άνεση και την ευημερία στο εσωτερικό των κτιρίων. Ο κατασκευαστικός τομέας είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής ενέργειας (40%), και συμμετέχει κατά 36% στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ1. Περίπου το 80% της κατανάλωσης ενέργειας και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου συνδέεται με τη χρήση της ενέργειας στο εσωτερικό του κτιρίου κατά τη διάρκεια της ζωής του, ενώ μόνο το 20% συνδέεται με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή και τη μεταφορά των υλικών που χρησιμοποιούνται στο κτίριο. Η ανάλυση της κατανάλωσης ενέργειας των κτιρίων δείχνει ότι η χρήση θέρμανσης, αερισμού και κλιματισμού (HVAC) αντιπροσωπεύει περίπου το 36%. Καθώς τα κτίρια κατασκευάζονται με μέση διάρκεια ζωής μεγαλύτερη από 60 χρόνια είναι δύσκολη η εξοικονόμηση ενέργειας στα κτίρια αυτά με την εφαρμογή καλύτερης μόνωσης και προηγμένης τεχνολογίας θερμικής διαχείρισης. Προς το παρόν τα παραδοσιακά μονωτικά κτιρίων είναι

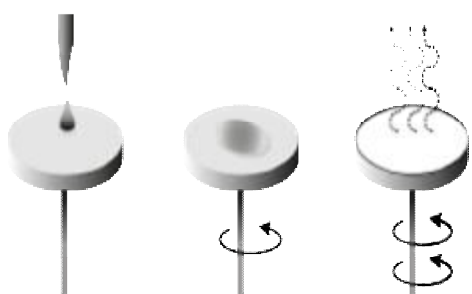
σχετικά λεπτά πάνελ ή αφροί οργανικών και ανόργανων, πορώδη υλικά όπως fiberglass, μεταλλικά πλέγματα, πολυουρεθάνη, και πολυστυρένιο, μεταξύ άλλων. Πιο σύγχρονα μονωτικά υλικά αποτελούν τα πάνελ μόνωσης κενού (VIPs) και τα αεροπηκτώματα, με πολύ υψηλή απόδοση μονωτικού, αλλά με αρκετούς περιορισμούς και υψηλό κόστος. Για να μονωθεί ένα κτίριο με υψηλά πρότυπα με τα κοινώς χρησιμοποιούμενα υλικά μόνωσης, απαιτούνται στρώματα συγκεκριμένου πάχους αυτών των υλικών. Για παράδειγμα, ένα σπίτι χτισμένο σύμφωνα με το πρότυπο Passivhaus, το οποίο περιλαμβάνει απαίτηση για συνολική ενέργεια κατανάλωση κάτω των 120 kWh/m²/έτος, θα απαιτηθεί στρώμα μόνωσης παχύτερο από 30 εκατοστών στους τοίχους και 50 εκατοστά στην οροφή, και triplepane μονωμένα τζάμια και ειδικά πλαίσια παραθύρων 3. Για νέα κτίρια αυτές οι λύσεις μόνωσης μπορεί να είναι σχετικά εφικτές, αλλά στην περίπτωση των υφιστάμενων οικοδομών (και των ιστορικών κτιρίων), η τροποποίηση της πρόσοψης και η μείωση των εσωτερικών τετραγωνικών μέτρων πιθανόν να μην είναι αποδεκτά ή εφαρμόσιμα. Η νανοτεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη νέων μονωτικών υλικών με πολύ υψηλή ειδική απόδοση μονωτικού με ισοδύναμα αποτελέσματα με τα παραδοσιακά προϊόντα, αλλά με ουσιαστικά μικρότερο πάχος. Παραδείγματα αυτών των νανοϋλικών περιλαμβάνουν αεροπηκτώματα, νανο-αφρούς και επιστρώσεις παραθύρων με υψηλό όμως κόστος που δυσχεραίνει την εμπορική τους εφαρμογή. Τα νανοπορώδη υλικά όπως τα αεροπηκτώματα έχουν τη χαμηλότερη γνωστή πυκνότητα από οποιοδήποτε στερεό, και μέγεθος πόρων νανοκλίμακας δηλαδή και τις δύο απαιτήσεις για να λειτουργούν ως εξαιρετικά μονωτικά. Ερευνητές πειραματίζονται με χρήση νέων νανοϋλικών όπως τα υβριδικά αεροπηκτώματα για να προσφέρουν μονωτικά υλικά κτιρίων σε μαζική παραγωγή χαμηλού κόστους. Άλλα μονωτικά υλικά νανοτεχνολογίας περιλαμβάνουν επικαλύψεις και χρώματα. Τα υλικά αυτά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας μέσω ακτινοβολίας. Το γυαλί χαμηλής εκπομπής έχει ένα πολύ λεπτό στρώμα, συνήθως από μέταλλο, που αντανακλά την θερμική ακτινοβολία ή μειώνει την εκπομπή της, μειώνοντας την μεταφορά θερμότητας μέσα από το γυαλί το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα. Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής

επιστρωμένου γυαλιού χαμηλής εκπομπής. Η σκληρή επικάλυψη η οποία γίνεται με χημική εναπόθεση ατμών ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD), και η μαλακή επικάλυψη που γίνεται εν κενό μαγνητικού ψεκασμού (MSVD). Τα Φιλμ γυαλιού είναι μια εναλλακτική λύση για τη μείωση της θερμικής απώλειας των παραθύρων. Αυτά τα φιλμ αποτελούνται από 200 + νανοστρώματα πολυμερούς που λειτουργούν ως φίλτρα για την υπεριώδη (UV) και υπέρυθρη (IR) ακτινοβολία. Επιπλέον, δεν περιέχουν μέταλλα που ενδεχομένως να οδηγήσουν σε διάβρωση, εγκαθίστανται σε οποιοδήποτε υπάρχον κτίριο και δεν είναι ενεργοβόρα και με περιβαλλοντική επιβάρυνση η τεχνολογία παραγωγής τους.^{[48][49][50][51]}

Κεφάλαιο 5: Πειραματική Διαδικασία- Αποτελέσματα

5.1 Παραγωγή υμενίων νανοημάτων ZnO μέσω χημείας διαλυμάτων

Η ανάπτυξη του ZnO έγινε στην αγώγιμη πλευρά γυάλινων υποστρωμάτων διαστάσεων 2 cm x 2.5 cm, πάχους ~2 mm (θα τα ονομάσουμε ως FTO για τη συνέχεια του κειμένου). Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν επιμελώς με αιθανόλη και 3D νερό και στη συνέχεια ξηράθηκαν στους 110⁰C με σκοπό την απομάκρυνση σκόνης και οργανικών υπολειμμάτων. Στη συνέχεια γινόταν αργή θέρμανση με σκοπό τον περαιτέρω απομάκρυνση προσροφημένων οργανικών ουσιών. Για την ανάπτυξη του ZnO στο υπόστρωμα αρχικά εναποτέθηκε ένα πρόδρομο υμένιο πυρηνοποίησης (seed layer) και στη συνέχεια γινόταν η εναπόθεση των κρυστάλλων του ZnO. Για την εναπόθεση του πρόδρομου υμενίου χρησιμοποιήσαμε διάλυμα διένυδρου ακετιδίου του ψευδαργύρου (ZnAc 98+% Aldrich) 0.05M σε αιθυλική αλκοόλη (99.9%, Merck Co). Η ομοιόμορφη εναπόθεση του γινόταν με τη μέθοδο της επίστρωσης υμενίου μέσω φυγοκέντρησης (spin coating, σχ 5.1). Η τελική δημιουργία του πρόδρομου



(α)



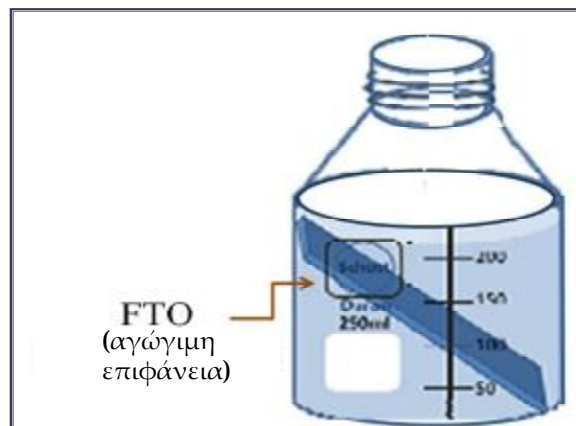
(β)

υμενίου του οξειδίου γινόταν με θέρμανση στους 300⁰C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για 15min.

Σχήμα 5.1: (α) Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων με τη βοήθεια φυγοκέντρησης αιωρήματος. (β) Η πειραματική συσκευή (spin coater) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Η ανάπτυξη των νανοδομών του ZnO γινόταν με εμβάπτιση του παραχθέντος υμενίου σε υδατικό διάλυμα ZnAc-Hexamethylenetetraamine. Για τον έλεγχο της διαμέτρου και του ρυθμού της κρυστάλλωσης εισαγάγαμε στο διάλυμα το πολυμερές polyethyleneimine (PEI) καθώς και 0.04M αμμωνία αντίστοιχα.

Το υπόστρωμα τοποθετήθηκε σε βάση, μέσα στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα στους 95⁰C για περίπου 2h. Η διάταξη τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο, προγραμματιζόμενο φούρνο. Στη συνέχεια αφού ξεπλένονταν τοποθετούνταν σε φούρνο στους 400⁰C για την καύση όλων των οργανικών ουσιών (σχήμα 5.2)

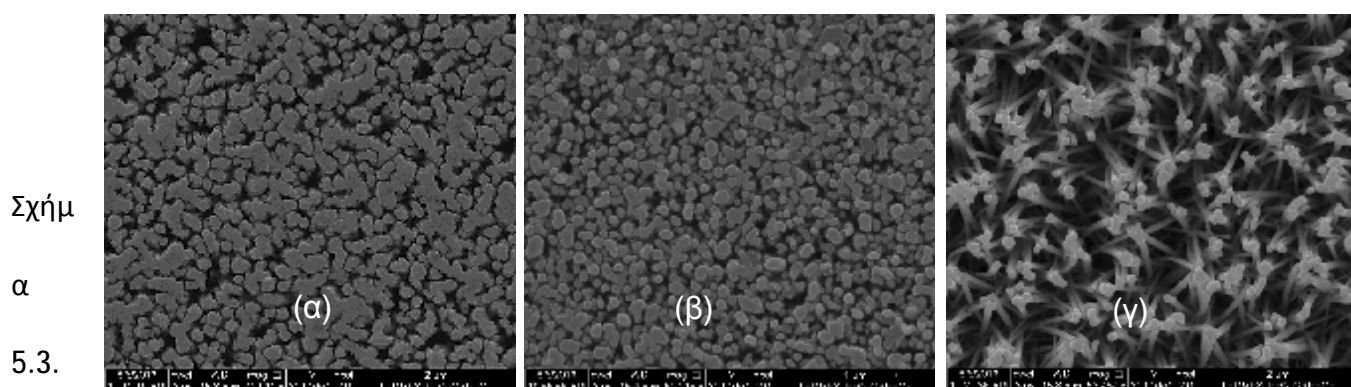


Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματική διάταξη για την ανάπτυξη νημάτων ZnO μέσω θερμαινόμενου υδατικού διαλύματος.

5.2 Αποτελέσματα

Χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Τα δείγματα που μελετήθηκαν αφορούσαν την ίδια σύσταση αντιδρώντων ZnAc-HTMA και χρόνο κρυστάλλωσης. Μελετήθηκαν τρεις συγκεντρώσεις του πολυμερούς ως πρόσθετου. Η επίδραση του φαίνεται ξεκάθαρα στις εικόνες από τα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη της μορφολογίας.



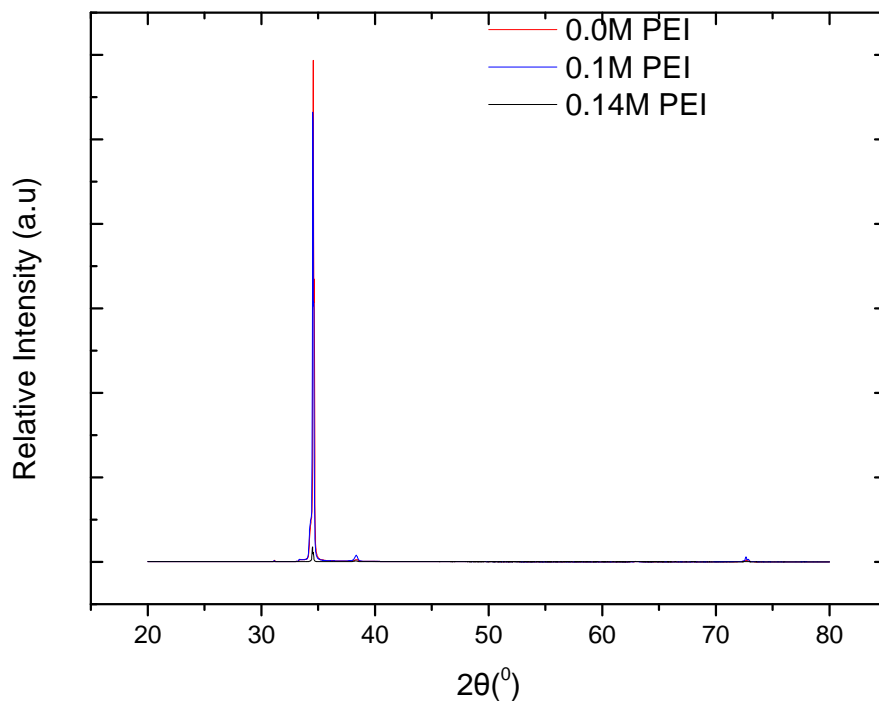
Εικόνες SEM των υπό εξέταση δειγμάτων, (α) αρχικό δείγμα χωρίς προσθήκη PEI (β) προσθήκη PEI 0.1M (γ) προσθήκη 0.14M διαλύματος PEI

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι του εργαστηρίου μικροσκοπίας του ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδος. Αποτελείται από πηγή εκπομπής πεδίου με διακριτική ικανότητα 1.5nm ενώ χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Everhat-Thornley του οργάνου για τη συλλογή μικροφωτογραφιών από τις επιφάνειες των δειγμάτων. Η επιταχυνόμενη τάση των ηλεκτρονίων σε όλες τις περιπτώσεις ήταν στα 30kV.

Από τις μικροφωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνεται ότι η επίδραση της προσθήκης πολυμερούς στο αρχικό διάλυμα σύνθεσης είναι πολύ σημαντική αφού επιτυγχάνει τη μείωση της διαμέτρου των νανοράβδων του οξειδίου του ψευδαργύρου. Αυτό με τη σειρά του θα έχει επιπτώσεις στην αγωγιμότητα του

Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτινών X

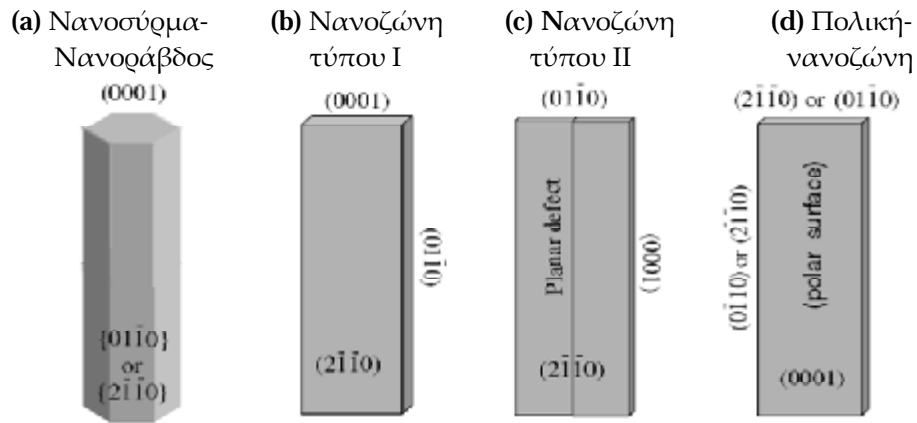
Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των ακτίνων Χ των εξεταζόμενων δειγμάτων. Τα πειράματα με τις ακτίνες Χ έγιναν στο εργαστήριο μικροσκοπίας και περιθλασιομετρίας ακτίνων Χ του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το περιθλασιόμετρο D8 ADVANCE (Bruker AXS) σε γεωμετρία Bragg-Brentanno. Η ακτινοβολία του δείγματος έγινε από μια πηγή Cu με μήκος κύματος $\text{CuK}\alpha=1.54\text{\AA}$ και ισχύ $1,6\text{kW}$ ενώ η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλεγόταν από ένα ταχείας λήψης ανιχνευτή (1D) της Bruker.



Σχήμα 5.4 Περιθλασιογράμματα των υπό εξέταση δειγμάτων,

Από το περιθλασιόγραμμα ακτίνων-Χ μπορούν να εξαχθούν διάφορα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή τον προσανατολισμό και το πάχος των νανοδομών. Αρχικά η δομή που αναπτύσσεται είναι αυτή του βουρτσιτή και η ανάκλαση (002) είναι η μόνη εμφανής κορυφή. Αυτό υποδηλώνει ότι η ανάπτυξη των νανοράβδων γίνεται κατά το επίπεδο 002 του κρυστάλλου και άρα κάθετα στην

επιφάνεια του FTO (σχήμα 5.5). Με την αύξηση της συγκέντρωσης του PEI παρατηρούνται και οι ανακλάσεις Bragg του FTO γεγονός που σημαίνει ότι το πάχος του υμενίου μικραίνει.



Σχήμα 5.5 Τυπικές μορφολογίες μονοδιάστατων νανοδομών ZnO και τα αντίστοιχα επίπεδα [2]

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη δομών σε νάνο διαστάσεις του οξειδίου του ψευδαργύρου πάνω σε αγώγιμο υπόστρωμα FTO. Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της σύνθεσης μέσω υδατικών διαλυμάτων στο υμένιο του ZnO που δημιουργείται.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήσαμε την επίδραση της προσθήκης πολυμερούς PEI κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του οξειδίου. Από τις αναλύσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρήσαμε ότι όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε πολυμερές μειώνεται η διάμετρος των νανοράβδων. Επίσης από τα διαγράμματα των ακτινών X βρήκαμε ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι προσανατολισμένο κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά το επίπεδο (002) που είναι και το επιθυμητό λόγω του πολικού του χαρακτήρα. Επίσης μειώνεται και το πάχος του υμενίου γιατί το πολυμερές πιθανώς να εμποδίζει σε κάποιο βαθμό και την ανάπτυξη του υμενίου κατά τον κάθετο άξονα.

Επομένως η χρήση του πολυμερούς μπορεί να ελέγξει το πάχος των ράβδων και συνεπώς την πολικότητά τους (για χρήση τους σε αισθητήρες αερίων) ενώ για το επιθυμητό πάχος πρέπει χρειάζεται πιθανή αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα (κάτι που δεν ήταν αντικείμενο της παρούσας εργασίας).

Βιβλιογραφία

- [1] Binnig, G.; Rohrer, H. (1986). "Scanning tunneling microscopy". *IBM Journal of Research and Development*. 30 (4): 355–69.
- [2] "Press Release: the 1986 Nobel Prize in Physics". Nobelprize.org. 15 October 1986. Archived from the original on 5 June 2011. Retrieved 12 May 2011.
- [3] <https://www.nano.gov/timeline>
- [4] Klingshirn C., "ZnO: Material, Physics and Applications", *ChemPhysChem* 8, 782-803 (2007)
- [5] *Physics Today*, volume 58, No. 8, p. 33, August 2005
- [6] "Oxygen Vacancies in ZnO", A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 87, 122102 (2005)
- [7] Selective MOCVD growth of ZnO nanotips, Muthukumar, S. Haifeng Sheng, Jian Zhong, Zheng Zhang, Emanetoglu, N.W., Yicheng Lu; *Nanotechnology*, IEEE, Volume 2, Issue 1, Mar 2003
- [8] Lane R., Craig B., Babcock W., "Materials engineering with nature's building blocks", *The AMPTIAC Newsletter* 6, 3136 (2002)
- [9] Αικατερίνη, Γκοβατση. «Συνθεση και χαρακτηρισμός της δομής και των οπτικών ιδιοτήτων νανοδομών του ZnO.» Πανεπιστήμιο Πατρων, 2013.
- [10] Wang Z.L., "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications" *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R829–R858 (2004)
- [11] Wang Z.L., "Novel Zinc Oxide nanostructures discovery by electron microscopy", *Journal of Physics: Conference Series* 26, 1-6 (2006)
- [12] Lao J.Y., Huang J.Y., Wang D.Z., Ren Z.F., Steeves D., Kimball B., Porter W., "ZnO nanowalls", *Appl. Phys. A* 78, 539-542 (2004)
- [13] Pradhan D., Leung K.T., "Controlled growth of twodimensional and one- dimensional ZnO nanostructures on Indium Tin Oxide coated glass by direct electrodeposition", *Langmuir*, 24, 9707-9716 (2008)
- [14] Sajjad H., "Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO", Thesis Report, Linköpings University (2008)
- [15] S. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1969
- [16] Reimer L (1985) *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo
- [17] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of instrumental analysis*. Vol69, no 8 . For worth tex : Saunders College Pub.2007
- [18] B.E. Warren (1969). *X-ray Diffraction*. New York. ISBN 0-486-66317-5.
- [19] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη 2002
- [20] Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες Χ (XRD)», ΑΠΘ, 2007-2008.
- [21] Jean Susini, "X-ray optics & X-ray microscopies: new challenges", *European Synchrotron Radiation Facility*
- [22] *Elements of X- Ray Diffraction* B. D. Cullity Addison-Wesley Publishing Company
- [23] D.Sarid, *exploring scanning probe microscopy with mathematica*, Wiley (2007)
- [24] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002, Κεφ. 12 και 21
- [25] Ι.Α. Στράτη, Δ.Γ. Θεμελή, Γ.Α. Ζαχαριάδη, Α.Ν. Ανθεμίδη, Α.Σ. Οικονόμου, «Ενόργανη Χημική Ανάλυση II», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2004, Κεφ. 4
- [26] «Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη των Οπτοηλεκτρονικών Νέων Ημιαγωγών Νανοδομημένων Υλικών», Μεταπτυχιακή Εργασία Τσαμούρτζη Κωνσταντίνος, Επιβλέπων: Τρικαλίτης Παντελής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ηρακλείου, 2008.
- [27] "The Nobel Prize in Physics 1986, Perspectives – Life through a Lens"
- [28] Ernst Ruska; translation by T Mulvey. *The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy*.
- [29] https://en.wikipedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg
- [30] K. J. Morrow, R. Bawa, C. Wei, et al., *Recent Advance in Basic and Clinical Nanomedicine*, *Med. Clin. N. Am.* 9, 805 (2007).

-
- [31] Κ. Κυπαρισσίδης, Ο. Καμμώνα, Σ. Χαϊτίδου, Εφαρμογές нанοτεχνολογίας στην Ιατρική.
- [32] Koo O.M., Rubinstein I., Onyuksel H. Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review. *Nanomedicine 1*: 193-212. (2005).
- [33] D. Nedra Karunaratne, Nanotechnology in medicine, *J. Natn.Sci.Foundation Sri Lanka* 200735(3): 149-152
- [34] G. D. M. Jeffries, J. S. Edgar, Y. Zhao, et al., Using Polarization Shaped Optical Vortex Traps for SingleCell Nanosurgery, *Nano Lett.* 7, 415 (2007).
- [35] M. Ebbesev, T. G. Jensen, Nanomedicine: Techniques, Potentials, and Ethical Implications, *J. Biomed. Biotechnol.* 5, 1 (2006).
- [36] Lanza G., Winter P., Cyrus T, Caruthers S., Marsh J., Hughes M., Wickline S. Nanomedicine opportunities in cardiology. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1080: 451 - 465. (2006)
- [37] P. X. Ma, Biomimetic Materials for Tissue Engineering, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 60, 184 (2008).
- [38] R. Vasita and D. S. Katti, Nanofibers and Their Applications in Tissue Engineering, *Intern. J. Nanomedicine* 1, 15 (2006).
- [39] Παπασσάβα Π, Σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις με οργανικά ημιαγώγιμα υλικά, Ηράκλειο 2010
- [40] M. Kastner, *Physics Today* 46, 24 (1993).
- [41] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, Overview of Nanoelectronic Devices, *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, VOL. 85, NO. 4, APRIL 1997
- [42] A. Rasmi, U. Hashim, Single-Electron Transistor (SET):Literature review,2005
- [43] M. A. Ratner, M. A. Reed, Molecular Electronics, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*,2003, pp. 123-139
- [44] Singh VP, Singh RS, Thompson GW, Jayaraman V, Sanagapalli S, Rangari VK. Characteristics of nanocrystalline CdS films fabricated by sonochemical, microwave and solution growth methods for solar cell applications. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2004;81:293–303
- [45] Mathew X, Enriquez JP, Sebastian PJ, McClure JC, Singh VP. Charge transport mechanism in a typical Au/CdTe Schottky diode. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2000;63:355–65.
- [46] Singh RS, Rangari VK, Sanagapalli S, Jayaraman V, Mahendra S, Singh VP. Nano-structured CdTe, CdS and TiO2 for thin film solar cell applications. *Sol Energy Sol Cells* 2004;82:315–30
- [47] Corma A, Atienzar P, Garcia H, Chane-Ching JY. Hierarchically mesostructured doped CeO2 with potential for solar-cell use. *Nat Mater* 2004;3:394– 7.
- [48] Neale NR, Frank AJ. Size and shape control of nanocrystallites in mesoporous TiO2 films. *J Mater Chem* 2007;17:3216–21.
- [49] Katoh R, Furube A, Kasuya M, Fuke N, Koide N, Han L. Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline TiO2 films. *J Mater Chem* 2007;17:3190–6.
- [50] Rodriguez I, Ramiro-Manzano F, Atienzar P, Martinez JM, Meseguer F, Garcia H, et al. Solar energy harvesting in photoelectrochemical solar cells. *J Mater Chem* 2007;17:3205–9.
- [51] Making cheaper solar cells. Technology review. MIT; 2007.