



Πανεπιστήμιο Κύπρου
University of Cyprus

Τμήμα Φυσικής

**«Παρασκευή και μελέτη οργανικών - χειρικών δειγμάτων
σε μορφή λεπτού φιλμ»**

Μικαέλλα Καρακασίδη

Επιβλέπων Καθηγητής: Θεοδόσης Τρυπηγιώτης

Μάιος 2025

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τη βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον καθηγητή Θεοδόση Τρυπηνιώτη, για την ανεκτίμητη καθοδήγηση, την υποστήριξη και την έμπνευσή του σε αυτό το ταξίδι. Είμαι επίσης απίστευτα ευγνώμον για τον δόκτορα Κωνσταντίνο Νικολαΐδη, για την υπομονή και την εμπιστοσύνη του σε εμένα να φέρω εις πέρας τα καθήκοντα μου. Επιπρόσθετα, ευχαριστώ την καθηγήτρια χημείας Σοφία Hayes όπως και την ομάδα της, για την συνεργασία που είχαμε.

Φυσικά είμαι ευγνώμον για την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που άκουγαν τις σκέψεις και τους προβληματισμούς μου και που με στήριζαν καθ' όλη την διάρκεια του πτυχίου μου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τα πέντε κορίτσια που έκαναν το ταξίδι του πτυχίου, όχι μόνο πιο ανεκτικό, αλλά ένα ταξίδι *χάρμα*. Τις ευχαριστώ για τις πανέμορφες αναμνήσεις που δημιουργήσαμε μαζί.

Περιεχόμενα:

Περίληψη.....	I
Εισαγωγή.....	II
1. Θεωρητικό υπόβαθρο.....	1
1.1. Ιδιοστροφορμή.....	1
1.2. Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.....	2
1.3. Παραμαγνητικός συντονισμός ηλεκτρονίου (EPR).....	3
1.4. Σύζευξη spin-τροχιάς (SOC) και χειρικότητα.....	4
2. Πειραματικές τεχνικές.....	7
2.1. Spin Coating / Drop casting.....	7
2.2. Εξάτμιση στο κενό.....	9
2.3. Φασματόμετρο EPR.....	10
2.4. Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης – AFM.....	12
2.5. Φασματόμετρο CD.....	14
2.6. Κρυοστάτης.....	15
3. Προετοιμασία δειγμάτων.....	16
3.1. Προετοιμασία υποστρώματος.....	17
3.2. Κατασκευή λεπτού «φιλμ».....	17
4. Λήψη μετρήσεων και Ανάλυση.....	18
4.1. Δείγματα πολυανιλίνης.....	18
4.2. Λήψη μετρήσεων με χρήση κρυοστάτη.....	28
5. Σύνοψη και Συμπεράσματα.....	38
Βιβλιογραφία.....	39

Περίληψη:

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε στόχο την μελέτη οργανικών χειρικών πολυμερών, με σκοπό την μελλοντική και πιθανή χρήση τους στον τομέα των spintronics. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν τα αρχικά στάδια, όπως η παρασκευή δειγμάτων τύπου λεπτού «φιλμ» από τα υπό μελέτη οργανικά διαλύματα, ο έλεγχος της χειρικότητας των δειγμάτων μετά την στερεοποίηση τους (από υγρή μορφή σε «φιλμ») καθώς και ο έλεγχος ύπαρξης ελεύθερων ριζών στα δείγματα. Επιπρόσθετα, κρίθηκαν απαραίτητες μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, φτάνοντας σε τιμές λίγο πιο πάνω από εκείνη του υγρού ήλιου. Για την βέλτιστη και ορθή χρήση των εργαστηριακών οργάνων, ήταν αναγκαία η σύγκριση των αποτελεσμάτων ενός γνωστού οργανικού, χειρικού πολυμερούς με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η μελέτη έδειξε επιτυχή Παρασκευή χειρικών δειγμάτων αγώγιμης πολυανιλίνης που μπορούν να αποτελέσουν την βάση για μελλοντικές εφαρμογές spintronics.

Εισαγωγή:

Η χειρικότητα (chirality) δεν αποτελεί μία αφηρημένη ή δυσνόητη έννοια της φυσικής, αλλά είναι φαινόμενο που παρατηρείται συχνά στην καθημερινότητά μας - από απλά αντικείμενα, σε φάρμακα και βιολογικές διαδικασίες. Η χειρικότητα ως έννοια περιγράφει τα αντικείμενα των οποίων η κατοπτρική τους εικόνα δεν μπορεί να υπερτεθεί από κανέναν συνδυασμό περιστροφών και αλλαγών χωρίς την αλλοίωση του αντικειμένου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα ανθρώπινα χέρια, τα οποία είναι κατοπτρικές εικόνες μεταξύ τους, αλλά δεν μπορούν να περιστραφούν με κάποιον τρόπο για να φαίνονται και τα δύο ίδια. Στο μικροσκοπικό επίπεδο, η χειρικότητα παίζει καθοριστικό ρόλο στη φύση. Ένα παράδειγμα είναι η δομή της ζάχαρης, της οποίας τα μόρια εμφανίζονται αποκλειστικά πάντοτε με δεξιόστροφη χειρικότητα. Αυτή η φυσική προτίμηση προς έναν συγκεκριμένο τύπο χειρικότητας ονομάζεται ομοχειρικότητα και είναι θεμελιώδης στη βιολογία. Το DNA, για παράδειγμα, εμφανίζει σταθερά δεξιόστροφη ελικοειδή δομή, ενώ τα αμινοξέα —τα δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών— είναι αριστερόστροφα. Αυτή η μοριακή συνέπεια αυξάνει την αποτελεσματικότητα και ακρίβεια των βιολογικών διεργασιών. Επιπρόσθετα, η σημασία της ομοχειρικότητας υπογραμμίζεται στην φαρμακευτική καθώς η κατοπτρική εικόνα ενός φαρμάκου μπορεί να προκαλέσει διαφορετικά αποτελέσματα, ακόμη και επικίνδυνα - ένα παράδειγμα είναι η αιθαμβουτόλη που ένα χειρόμορφο μπορεί να θεραπεύσει την φυματίωση, ενώ η κατοπτρική του εικόνα μπορεί να προκαλέσει τύφλωση. Πέρα από τους τομείς της χημείας, βιολογίας, ιατρικής και της φαρμακευτικής, η χειρικότητα αποτελεί και έναν πολύ υποσχόμενο παράγοντα στην ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών μέσω της φυσικής. Όταν το spin «ταξιδεύει» μέσα σε μία χειρική δομή στην οποία η συμμετρία της ανάκλασης ή αναστροφής σπάει, μπορεί να πολωθεί δημιουργώντας έτσι spin ρεύμα. Τα spintronics βασισμένα σε χειρικές, μαγνητικές δομές προσφέρουν νέες προοπτικές στην ανάπτυξη πιο αποδοτικών και λειτουργικών ηλεκτρονικών συσκευών. Σε αυτήν την μελέτη έχουμε στόχο να δημιουργήσουμε χειρικούς οργανικούς ημιαγωγούς και να αναπτύξουμε υπέρλεπτα υμένα για μελλοντικές μελέτες spintronics π.χ. μεταφορές spin current ή spin Hall effect. [25]

Κεφάλαιο 1

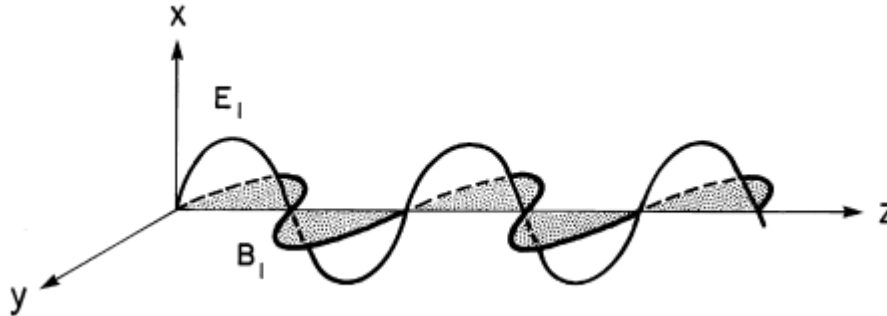
Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1. Ιδιοστροφορμή

Για να μπορέσουμε να αντιληφθούμε περισσότερο τους όρους κβαντικής μηχανικής, συχνά τους συγκρίνουμε με τους κλασικούς. Ο όρος της ιδιοστροφορμής δεν αποτελεί εξαίρεση. Στην κλασική μηχανική ένα στερεό σώμα μπορεί να έχει δύο ειδών στροφορμή, την τροχιακή στροφορμή ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$) η οποία συνδέεται με την κίνηση του κέντρου μάζας, και η γωνιακή στροφορμή, ή αλλιώς spin, ($\vec{S} = I\vec{\omega}$) η οποία συνδέεται με την κίνηση του σώματος σύμφωνα με το κέντρο μάζας. Ένα ζωντανό παράδειγμα είναι η κίνηση της Γης με τον Ήλιο και τον εαυτό της. Η Γη έχει τροχιακή στροφορμή λόγω της ετήσιας περιστροφής της γύρω από τον ήλιο, ενώ ταυτόχρονα έχει γωνιακή στροφορμή λόγω της καθημερινής περιστροφής της γύρω από τον άξονα που περνάει από τους πόλους της (βόρειο και νότιο). Αν και δύο διαφορετικές έννοιες, συνδέονται άμεσα καθώς η γωνιακή στροφορμή δεν είναι τίποτε άλλο από το συνολικό άθροισμα της «τροχιακής» στροφορμής της κάθε ανομοιομορφίας της επιφάνειας καθώς και κάθε συστατικού που απαρτίζει το εσωτερικό της Γης, κατά την περιστροφή τους γύρω από τον άξονα των δύο πόλων. Στην κβαντική μηχανική, εκτός από αυτές τις έννοιες, προστίθεται ακόμη μία «γωνιακή» στροφορμή η οποία δεν συνδέεται με την κίνηση στον χώρο, όμως είναι ανάλογη του κλασικού spin. Για καλύτερη κατανόηση της έννοιας, φέρω ως παράδειγμα το ηλεκτρόνιο, αφού αποτελεί και το κύριο σωματίδιο της έρευνας. Λόγω της απειροελάχιστης του μάζας, το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να περιγραφεί από την κλασική γωνιακή στροφορμή, δηλαδή να περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του, αλλά από μία ενδογενή γωνιακή στροφορμή (spin) που φέρει το ίδιο το ηλεκτρόνιο. Το spin του ηλεκτρονίου μπορεί να αποκτήσει τιμές ίσες με $\pm 1/2$, επιτρέποντας έτσι δύο ηλεκτρόνια με ίδιους κβαντικούς αριθμούς (αλλά διαφορετικό spin) να βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή κατάσταση (λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli), με την κατάσταση αυτή να έχει μηδενικό συνολικό spin. Έτσι το spin του συστήματος χαρακτηρίζεται από το «τελευταίο» ηλεκτρόνιο, που μπορεί να είναι ελεύθερο (αζευγάρωτο - spin συστήματος $\pm 1/2$) ή όχι (spin συστήματος 0). [1,2]

1.2. Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία

Η επιστήμη της φασματοσκοπίας του παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR) ασχολείται με την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (δηλαδή ενός φωτονίου) και μαγνητικών ροπών που προέρχονται από ηλεκτρόνια. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να θεωρηθεί ως η σύζευξη δύο πεδίων, ενός ηλεκτρικού \vec{E}_1 και ενός μαγνητικού \vec{B}_1 , κάθετα προς την κατεύθυνση διάδοσης, όπως φαίνεται και στο πιο κάτω γράφημα:



Γράφημα 1: Πλάτη των δύο πεδίων, ηλεκτρικού και μαγνητικού, στον χώρο, σε μια χρονική στιγμή. Το ηλεκτρικό πεδίο E_1 περιορίζεται στο επίπεδο xz ενώ το μαγνητικό πεδίο B_1 στο επίπεδο yz , με την διάδοση και των δύο κυμάτων κατά μήκος του άξονα z

Και τα δύο πεδία πρέπει να ταλαντώνονται με ίδια συχνότητα, και για σκοπούς του θέματος (χρήση τους για παραμαγνητικό συντονισμό ηλεκτρονίων) θα κυμαίνονται σε τιμές όπως 1-1000GHz. Αν και μέχρι τώρα αναφέρθηκε μόνο η κυματική φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, πρέπει επίσης να εξεταστεί η σωματιδιακή φύση της, η οποία μπορεί να αναπαρασταθεί από μία ροή σωματιδίων, τα λεγόμενα φωτόνια. Αυτά δεν έχουν μάζα ή καθαρό ηλεκτρικό φορτίο, αλλά πρέπει να θεωρηθούν ως πακέτα κυμάτων που έχουν ηλεκτρομαγνητικά πεδία και έναν τύπο «τροφορμής περιστροφής». Λόγω της μηδενικής τους μάζας, έχουν την ικανότητα να ταξιδεύουν επ' άπειρον (αν δεν απορροφηθούν) σε παρατηρήσιμες κατευθύνσεις, πάντα με την ταχύτητα του φωτός. Δηλαδή, αποτελούν φως. Η ενέργεια του κάθε φωτονίου υπολογίζεται από την ποσότητα $h\nu$, όπου h η γνωστή σταθερά του Planck και ν η συχνότητά του. Σημαντική είναι η διατήρηση ενέργειας και τροφορμής του συνολικού συστήματος, κατά την απορρόφηση ή εκπομπή από ένα σωματίο/σωματίδιο. Στις πλείστες φασματοσκοπίες είναι το συστατικό που αλληλεπιδρά με τα μόρια. Για την απορρόφηση του από αυτό το μόριο πρέπει να πληρούνται δύο προϋποθέσεις: α) η ενέργεια ενός φωτονίου πρέπει να αντιστοιχεί στην διαφορά ενέργειας δύο ενεργειακών καταστάσεων του μορίου και β) η συνιστώσα του ταλαντευόμενου ηλεκτρικού πεδίου θα πρέπει να είναι σε θέση να αλληλεπιδρά με μία ταλαντευόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή. Ομοίως, ένα μόριο που περιέχει ένα μαγνητικό δίπολο αναμένεται να αλληλεπιδράσει με το ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτή η αλληλεπίδραση αποτελεί βάση για την φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού,

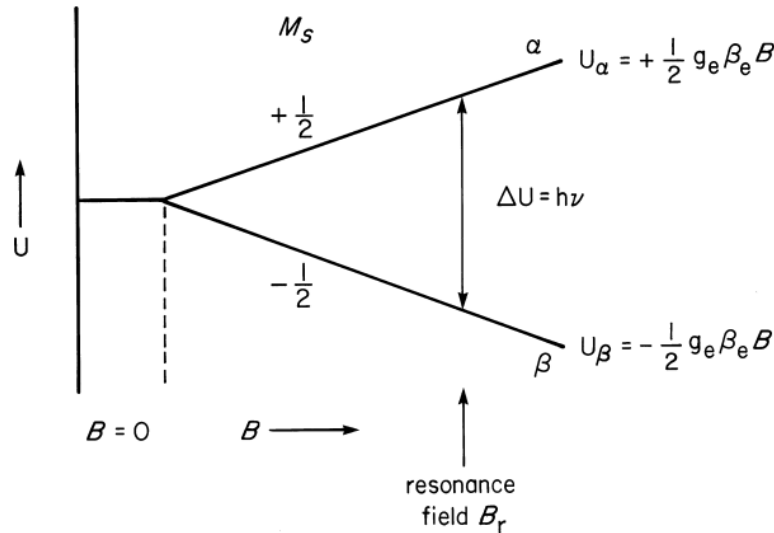
που έχει να κάνει με μόνιμες διπολικές ροπές. Κάθε ηλεκτρόνιο διαθέτει μία ενδογενή μαγνητική-διπολική ροπή λόγω της ιδιοστροφορμής του (spin). Στα περισσότερα συστήματα τα ηλεκτρόνια εμφανίζονται σε ζεύγη, επομένως η συνολική τους διπολική ροπή ισούται με μηδέν. Εντούτοις για σωστή αλληλεπίδραση με ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο χρειάζονται ένα ή περισσότερα μη ζευγαρωμένα («ελεύθερα») ηλεκτρόνια. Οι μαγνητικές-διπολικές ροπές των ηλεκτρονίων προκύπτουν από ηλεκτρονικές στροφορμές, ως εκ τούτου πρέπει να κατανοηθεί η φύση και η κβαντοποίηση της στροφορμής. [3]

1.3. Παραμαγνητικός συντονισμός ηλεκτρονίων (EPR)

Για να εισαχθεί η έννοια του παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων, παραθέτω ένα κομμάτι θεωρίας για τον παραμαγνητισμό. Γνωρίζουμε πως όταν φορτία κινούνται μέσα σε μία κλειστή διαδρομή, δημιουργούν μία μαγνητική ροπή στο εσωτερικό αυτής της διαδρομής και κατεύθυνσης σύμφωνα με τον νόμο δεξιάς παλάμης, π.χ. η κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από έναν πυρήνα. Με την εμφάνιση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η μαγνητική ροπή επηρεάζεται και έτσι τείνει να περιστραφεί, είτε σύμφωνα με το πεδίο είτε αντίρροπα με αυτό. Τα υλικά τα οποία, με την εμφάνιση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μαγνητίζονται ομόρροπα με το μαγνητικό πεδίο, και χάνουν την μαγνήτιση με την άρση αυτού, ονομάζονται παραμαγνητικά υλικά. Εκτός από αυτό το είδος μαγνητικής ροπής, λόγω τροχιακής στροφορμής, μπορεί να υπάρξει και μαγνητική ροπή λόγω ιδιοστροφορμής spin. Έτσι το φαινόμενο του παραμαγνητισμού μπορεί να εντοπιστεί και στα ασύζευκτα (ελεύθερα) ηλεκτρόνια. Από την κβαντική μηχανική, που καλύφθηκε στο προπτυχιακό επίπεδο, είναι γνωστό πως με την εισαγωγή ενός μαγνητικού πεδίου στο σύστημα των ηλεκτρονίων, προκαλείται κάποια διαταραχή σε αυτό, με αποτέλεσμα την άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων. Οι καταστάσεις πλέον δεν καταλαμβάνονται από δύο ηλεκτρόνια ίδιων κβαντικών αριθμών και διαφορετικού spin, αλλά από ένα ηλεκτρόνιο. Με βάση τον προσανατολισμό του spin του, σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τότε το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατάλληλη ενεργειακή κατάσταση.

Το απλούστερο διάγραμμα με τις ενεργειακές στάθμες για ένα σωματίδιο με spin $\frac{1}{2}$, βρισκόμενο μέσα σε μαγνητικό πεδίο μέτρου B , παρουσιάζεται στο Γράφημα 2. Τα δύο ενεργειακά επίπεδα επισημαίνονται με τα σύμβολα a και b (ή αλλιώς $m_s = \pm \frac{1}{2}$). Μεταβάλλοντας το στατικό πεδίο B , μπορεί κανείς να αλλάξει τον διαχωρισμό της ενεργειακής στάθμης, όπως υποδεικνύεται. Η συντονισμένη απορρόφηση συμβαίνει εάν η συχνότητα ρυθμιστεί με τέτοιον τρόπο ώστε η διαφορά ενέργειας (ΔU) ανάμεσα στις δύο στάθμες ισούται με την ενέργεια του φωτονίου. Εδώ ν είναι η κεντρική συχνότητα της πηγής της προσπίπτουσας ακτινοβολούμενης ενέργειας. Το μέγεθος της μετάβασης που φαίνεται είναι η ενέργεια που πρέπει να απορροφηθεί από το ταλαντευόμενο πεδίο B_1 για να μετακινηθεί το ηλεκτρόνιο από την κατώτερη στην ανώτερη κατάσταση. Μία συνήθης συχνότητα που χρησιμοποιείται για

πολλά απλά συστήματα μη συζευγμένων ηλεκτρονίων είναι περίπου των 9GHz που αντιστοιχεί σε μαγνητικό πεδίο των περίπου 0.3T. [3,4,5]



Γράφημα 2: Σχήμα στάθμης ενέργειας για το απλούστερο σύστημα (π.χ. ελεύθερο ηλεκτρόνιο) ως συνάρτηση του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου B , που δείχνει απορρόφηση EPR. Τα U_α και U_β είναι οι ενέργειες των $M_s = \pm 1/2$ επιπέδων. Οι σταθερές $g_e \beta_e$ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος και η μαγνητόνη του Bohr αντίστοιχα. [3]

1.4. Σύζευξη spin-τροχιάς (SOC) και χειρικότητα

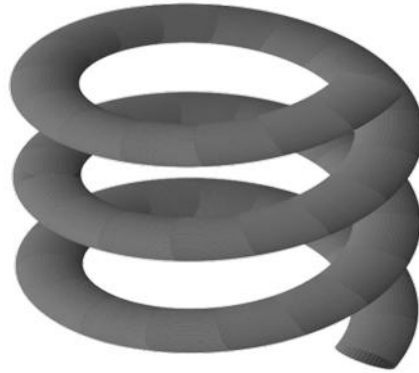
Η σύζευξη spin - τροχιάς, ή αλλιώς Spin-orbit coupling (SOC), είναι ένα στοιχειώδες σχετικιστικό φαινόμενο ερχόμενο από την σύζευξη μεταξύ της ιδιοστροφορμής και των τροχιακών βαθμών ελευθερίας ενός σωματιδίου με spin. Το ίδιο το spin μπορεί να χειριστεί συνδέοντάς το με ένα μαγνητικό πεδίο. Το SOC τυπικά παρατηρείται λιγότερο (ασθενέστερα) σε άτομα μικρότερης μάζας. Επομένως, η εμφάνιση του φαινομένου αυτού σε «ελαφριά» χειρικά μόρια (χειρικές εννοούνται οι ελικοειδές μορφές), και έτσι ασθενούς σύζευξης, εν απουσία μαγνητικού πεδίο, εξέπληξε την επιστημονική κοινότητα. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε χειρικά προκαλούμενη επιλεκτικότητα ιδιοστροφορμής, ή αγγλιστί Chirality - induced spin selectivity (CISS), και έχει προκαλέσει ένα μεγάλο όγκο έρευνας στη φυσική, χημεία και βιολογία, λαμβάνοντας επιπλέον υπόψη το ευρύ φάσμα πιθανών εφαρμογών που μπορεί να προσφέρει.[6]

Υπάρχει συμφωνία στο ότι το SOC πρέπει να διαδραματίζει κύριο ρόλο στον προσδιορισμό του CISS φαινομένου, καθώς και στο σπάσιμο της συμμετρίας αντιστροφής χρόνου μέσω εφαρμοζόμενης τάσης σε κόμβους μεταφοράς ή μέσω αποσυνοχής. Μολονότι, το τελευταίο είναι σχετικά εύκολο να ληφθεί υπόψη, με την σκέψη πώς πραγματοποιούνται τα πειράματα, η

προέλευση ενός πιθανού μη αμελητέου SOC είναι ακόμη υπό συζήτηση, όπως και η σύζευξη με πρόσθετους βαθμούς ελευθερίας. Όμως, μία πρόσφατη έρευνα (βλ. Βιβλιογραφία 26) πρότεινε την ανάγκη να εισαχθούν γεωμετρικοί όροι στο SOC για να επιτευχθεί καλύτερη συμφωνία με το πείραμα. Επομένως, είναι πολύ ελκυστικό να παρατηρείται SOC προερχόμενο από γενικές γεωμετρικές αρχές. Στο άρθρο [6] αποδεικνύεται ότι η δυναμική ενός σωματιδίου με spin κατά μήκος μίας ελικοειδούς διαδρομής, αναπτύσσει φυσικά ένα καθαρά κινητικό αποτελεσματικό SOC (χ -SOC), έστω κι αν στο σωματίδιο δεν εφαρμόζεται κάποιο άλλο δυναμικό, με την επίλυση μίας χαμιλτονιανής. Η χαμιλτονιανή αυτή περιγράφει ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται πάνω σε ένα ελικοειδή σωλήνα κυκλικής διατομής, με την προϋπόθεση ότι αυτό δεν έχει αρχικό SOC. Λαμβάνοντας υπόψη μόνο την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου η χαμιλτονιανή έχει την εξής απλή μορφή:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2mL^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\rho R}{4} \right\}, \quad (1)$$

Όπου φ είναι η γωνιακή μεταβλητή που συνδέεται με το τόξο μήκους s του έλικα με την εξίσωση $\varphi = s/L$, με $L = \sqrt{R^2 + b^2/4\pi^2}$ να είναι το μήκος μίας περιστροφής του έλικα με ακτίνα R και «ύψους» b . Η καμπυλότητα της έλικας ορίζεται ως $\rho = R/L^2$.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε στο προαναφερόμενο άρθρο [6]

Στο άρθρο αποδεικνύεται πως η πυκνότητα spin current βασίζεται στις κατευθύνσεις του spin και της χειρικότητας του έλικα και από άλλους υποδεέστερους παράγοντες. Αν θέσουμε ως πυκνότητα spin current το $j_{spin}^{\pm, \kappa, s}(\alpha)$ με το α να είναι η πολική γωνία που συνδέει το διάνυσμα θέσης με τον άξονα z του συστήματος, το κ να είναι η παράμετρος χειρικότητας και το s να

Θεωρητικό Υπόβαθρο

είναι ο χρόνος, παρατηρούμε πως διατηρώντας το spin και αλλάζοντας την φορά κίνησης, το spin current παραμένει το ίδιο, όπως φαίνεται και πιο κάτω:

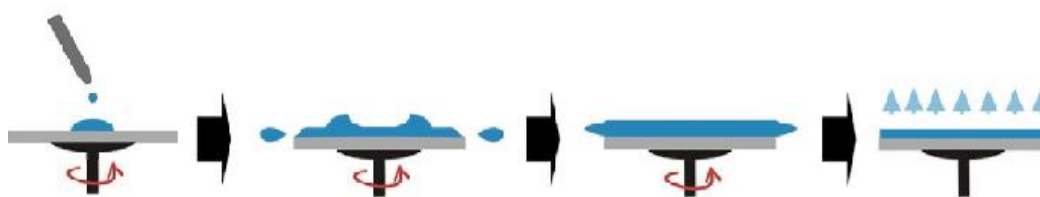
$$j_{spin}^{\pm, -\kappa, S}(\alpha) = j_{spin}^{\pm, \kappa, S}(\alpha) \quad \text{και} \quad j_{spin}^{\pm, -\kappa, -S}(\alpha) = j_{spin}^{\pm, \kappa, S}(\alpha)$$

Κεφάλαιο 2

Πειραματικές Τεχνικές

2.1. Spin coating / Drop casting

Spin coating είναι μία διεργασία η οποία χρησιμοποιείται για την δημιουργία λεπτών υμενίων (thin films) σε επίπεδες επιφάνειες. Συνήθως μία μικρή ποσότητα του υλικού επικάλυψης τοποθετείται στο κέντρο του υποστρώματος, το οποίο είτε ήδη περιστρέφεται είτε όχι. Το υπόστρωμα, αφού προστεθεί το υλικό, περιστρέφεται με μία αρκετά υψηλή ταχύτητα περιστροφής (rounds per minute -RPM), έτσι ώστε το υλικό να απλωθεί πάνω σε αυτό με την βοήθεια μίας κεντρομόλου δύναμης που του ασκείται. Το πάχος του υλικού που τοποθετούμε στο υπόστρωμα, βασίζεται άμεσα στην ταχύτητα των περιστροφών, καθώς μεγαλύτερο RPM αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη κεντρομόλο δύναμη. Έπειτα, το υλικό που απλώθηκε στο υπόστρωμα, λόγω του ελάχιστου ύψους του, στερεοποιείται με την εξάτμιση του διαλύτη ή άλλων υγρών που εμπεριέχει. Αν η εξάτμιση δεν μπορεί να γίνει από μόνη της τότε το τελικό δείγμα τοποθετείται σε μία θερμαινόμενη πλάκα, σε κατάλληλη θερμοκρασία και χρονικής διάρκειας. Με την διαδικασία της εξάτμισης το δείγμα γίνεται ακόμη πιο λεπτό, της τάξης μέχρι και μερικών νανομέτρων. Υπάρχουν δύο είδη διανομής του υλικού, η δυναμική και η στατική. Στην στατική διανομή (static dispensing), τοποθετείται το υλικό σε ένα ακίνητο υπόστρωμα, πριν αρχίσει η διαδικασία περιστροφής. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την δημιουργία πιο χοντρών υμενίων ή για υλικά τα οποία έχουν υψηλότερο ιξώδες (viscosity). Στην δυναμική διανομή (dynamic dispensing) (βλ. Εικόνα 2), η οποία και χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο, το υλικό τοποθετείται αφού το υπόστρωμα φτάσει την ταχύτητα περιστροφής που τέθηκε. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολύ ομοιόμορφων επικαλύψεων.



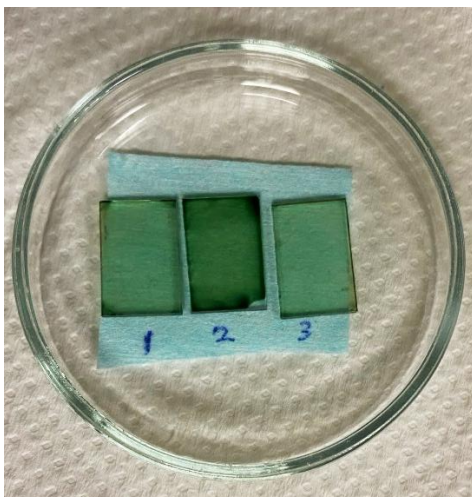
Εικόνα 2: Απεικόνιση διαδικασίας spin coating για δημιουργία λεπτής ταινίας, με την χρήση δυναμικής διανομής υλικού στο υπόστρωμα [7]

Πέραν από το spin-coating, γίνεται και η χρήση της διεργασίας drop-casting για την δημιουργία λεπτών ταινιών σε επίπεδες επιφάνειες (βλ. Εικόνα 3). Η διαφορά με την προηγούμενη διεργασία είναι ότι πλέον δεν συμπεριλαμβάνεται κάποια περιστροφική κίνηση. Το υπόστρωμα μένει ακίνητο καθ' όλη την διαδικασία της παραγωγής thin film, έτσι το υλικό απλώνεται στο υπόστρωμα από μόνο του. Η διαδικασία εξάτμισης οποιουδήποτε υγρού είναι ίδια με την πιο πάνω. Ως αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι πιο χοντρά films, τα οποία έχουν πιο ανομοιόμορφη επικάλυψη. Μπορεί να ακούγεται ως μία διεργασία μη ωφέλιμη για έρευνα, όμως με το drop-casting είναι πιο εύκολη η παρατήρηση φαινομένων (αφού υπάρχει περισσότερη ποσότητα υλικού) και η παρασκευή δειγμάτων, καθώς δεν χρειάζονται μηχανήματα. Η διαδικασία αυτή είναι εφικτή μόνο όταν το υλικό που τοποθετείται στο υπόστρωμα έχει την τάση να απλώνεται πάνω σε αυτό (π.χ. για υδρόφιλο υπόστρωμα όταν ο διαλύτης είναι νερό), αλλιώς το υλικό θα παραμείνει στο υπόστρωμα σε μορφή σταγόνας. [7,8]



Εικόνα 3: Απεικόνιση διαδικασίας drop-casting για δημιουργία λεπτής ταινίας, στην εικόνα φαίνεται η ανομοιομορφία της ταινίας

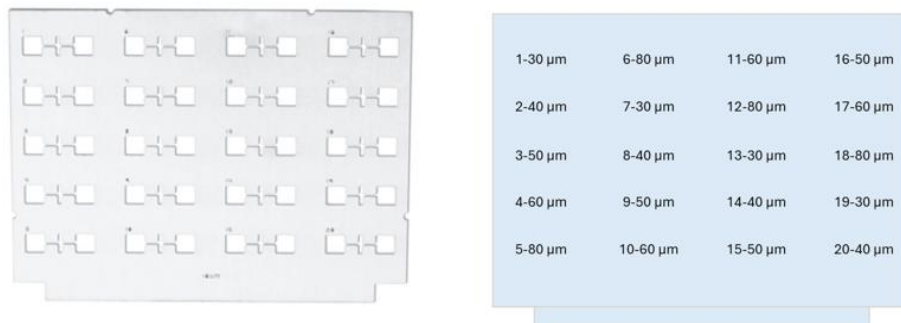
Στην πιο κάτω εικόνα έχουμε δείγματα PANI με διαφορετικές συνθήκες παρασκευής. Φαίνεται πως αν και το drop - casted δείγμα είναι πιο «χοντρό» από τα υπόλοιπα, το διάλυμα PANI είναι κατανομημένο στο υπόστρωμα με πιο ανομοιόμορφο τρόπο. Επιπρόσθετα φαίνεται η άμεση σχέση πάχους-RPM στα spin - coated δείγματα (1) και (3).



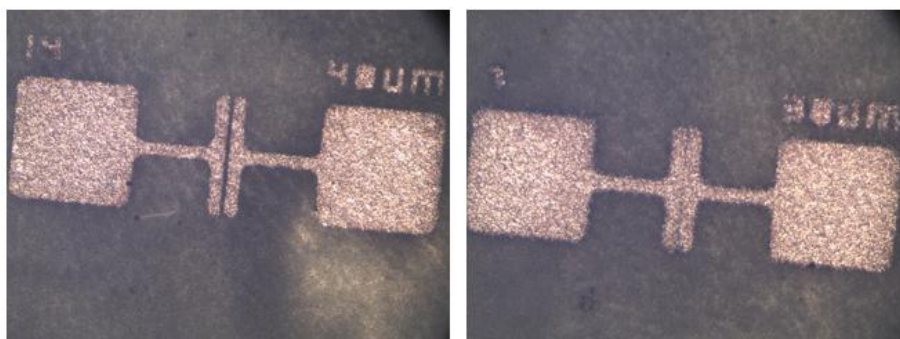
Εικόνα 4: Δείγματα PANI : (1) Spin coated 20μl, 1500 RPM, 60s (2) Drop casted 10μl (3) Spin coated 20μl, 2500RPM, 60s .

2.2. Εξάτμιση στο κενό

Οι φυσικές διεργασίες εναπόθεσης ατμών, ή αλλιώς physical vapor deposition (PVD) processes, αποτελούν διεργασίες εναπόθεσης ατομικού επιπέδου, στις οποίες τα υλικά εξατμίζονται από την στερεά ή υγρή τους κατάσταση σε μορφή ατόμων ή μορίων και μεταφέρονται, ως ατμοί πλέον μέσω κενού/πλάσματος/αερίου χαμηλής πίεσης, στο υπόστρωμα όπου συμπυκνώνονται. Η εναπόθεση/εξάτμιση κενού είναι μία PVD διεργασία στην οποία τα υλικά που εξατμίζονται, εύκολα φθάνουν στο υπόστρωμα με απειροελάχιστη «αντίσταση» λόγω κενού. Υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την διεργασία είναι θερμικά αγωγικά υλικά όπως αλουμίνιο, ασήμι, χρυσός, νικέλιο ή στην περίπτωση αυτής της διπλωματικής χαλκός. Τα υλικά αυτά τοποθετούνται, σε μικρή ποσότητα, σε μία αντίσταση σε σχήμα βάρκας η οποία ζεσταίνεται με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της. Γνωρίζοντας το σημείο βρασμού του υλικού που χρησιμοποιείται για την διεργασία αυτή, στην πίεση που υπάρχει στον θάλαμο κενού, εφαρμόζουμε ανάλογη διαφορά τάσης. Στις διεργασίες εξάτμισης, κρίσιμο είναι το κενό στον θάλαμο για δύο λόγους. Με την εκκένωση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον θάλαμο, τα μόρια του υλικού που εξατμίστηκε μπορούν να ταξιδέψουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις πριν συγκρουστούν με τυχαία μόρια αέρος που απέμειναν. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια ταξιδεύουν σε ευθεία γραμμή από την πηγή προς το υπόστρωμα, καθιστώντας την διεργασία αυτή εξαιρετικά κατευθυντική. Επιπρόσθετα, η απουσία μορίων του ατμοσφαιρικού αέρα από τον θάλαμο, οδηγεί σε δημιουργία «καθαρών» film χωρίς ατέλειες ή «μολύνσεις». [9,10]



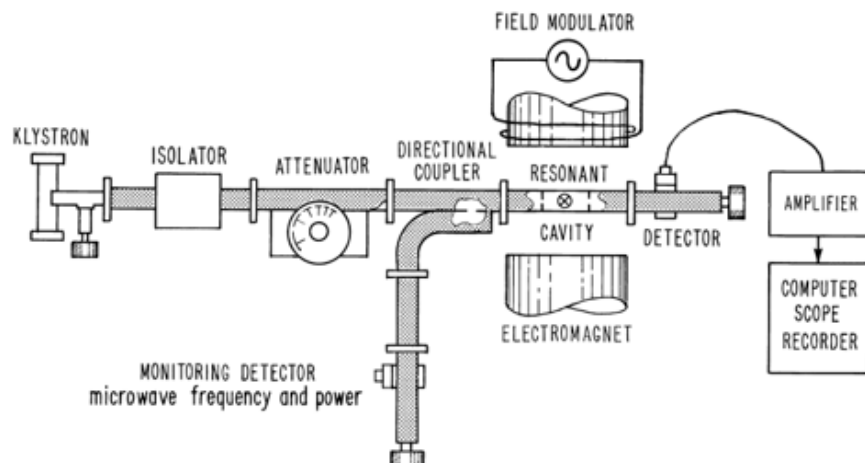
Εικόνα 5: Στην αριστερή εικόνα φαίνεται μία από τις δύο μάσκες που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο για την δημιουργία επαφών, για να γίνει εφικτή η μέτρηση αγωγιμότητας στα δείγματα PANI. Στην δεξιά φωτογραφία φαίνονται η αποστάσεις μεταξύ των δύο επαφών



Εικόνα 6: Δυο παραδείγματα της εξάτμισης χαλκού στο κενό από το πρώτο δείγμα PANI. Στην αριστερή εικόνα φαίνεται μία «καθαρή» επαφή με ευδιάκριτο κενό 40μm με την οποία ήταν επιτρεπτή η λήψη μετρήσεων I-V για τον υπολογισμό αγωγιμότητας. Στην δεξιά εικόνα φαίνεται μία «θολή» επαφή χωρίς κενό (το οποίο έπρεπε να είναι 30μm), η οποία δεν χρησιμοποιήθηκε για I-V μετρήσεις.

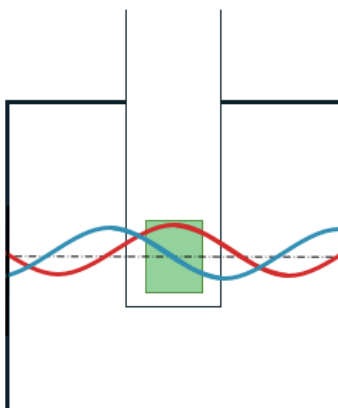
2.3. Φασματόμετρο EPR

Ο παραμαγνητικός συντονισμός ηλεκτρονίων για να μπορεί να παρατηρηθεί χρειάζεται μια ακριβής πηγή δημιουργίας ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που ανιχνεύει την κάθε επιρροή που έχουν τα κύματα στα ηλεκτρόνια του δείγματος προς μελέτη. Έτσι, γίνεται η χρήση ενός φασματόμετρου EPR, στην περίπτωση του εργαστηρίου χρησιμοποιείται το ADANI X-band ESR φασματόμετρο CMS8400, παρόμοιας διάταξης όπως φαίνεται στο Γράφημα 3, το οποίο παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας και πλάτους. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων η συχνότητα του κύματος παραμένει σταθερή και το εύρος του μαγνητικού πεδίου αλλάζει με βάσει τα όρια και το βήμα που τέθηκαν. Η δημιουργία του κύματος αυτού γίνεται από το κλύστρον (klystron), το οποίο και στην συνέχεια συντονίζεται στο αντηχείο (resonant cavity) για να επιτευχθεί η μεγιστοποίηση του μαγνητικού πεδίου στο κέντρο της κοιλότητας, όπου και θα εισαχθεί το δείγμα προς μελέτη. Επομένως, σε κάθε μέτρηση δείγματος (όταν υπάρχει κάποια αλλαγή στην γεωμετρία του δείγματος), θα πρέπει να πραγματοποιείται μία διαδικασία «κουρδίσματος» (tuning), στην οποία αλλάζουν οι διαστάσεις της κοιλότητας ανάλογα, για την επίτευξη των «συνθηκών μέτρησης».



Γράφημα 3: (α)Μπλοκ διάγραμμα φασματομέτρου παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR) συνεχούς κύματος (continuous wave - cw), όπου ⊗ δηλώνει το δείγμα.[3]

Είναι αναγκαίο στην κοιλότητα να υπάρχει μέγιστο μαγνητικό πεδίο και μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο στο σημείο του δείγματος, ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο του συντονισμού χωρίς κάποια κίνηση φορέων/ηλεκτρονίων στο δείγμα (βλ. Γράφημα 4). Έπειτα, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα εντοπίζονται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος μετατρέπει το ηλεκτρομαγνητικό σήμα σε ηλεκτρικό. Επομένως, η ανίχνευση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το δείγμα, θα μεταφράζεται ως μία αλλαγή στο ρεύμα του ανιχνευτή. Στην συνέχεια το ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή, διατυπώνεται στο πρόγραμμα εν χρήση ως μία γραφική παράσταση απορρόφησης/έντασης συναρτήσει μαγνητικού πεδίου. Για την ορθή περιγραφή της απορρόφησης, χρησιμοποιείται η Λορεντζιανή συνάρτηση (βλ. Εξίσωση 2) καθώς περιγράφει βέλτιστα το φυσικό εύρος των μεταβάσεων που προκύπτουν από την ομοιογενή διεύρυνση. Αυτού του είδους διεύρυνση προκαλείται όταν όλα τα spin του δείγματος



Γράφημα 4: Γραφική αναπαράσταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μορφή στάσιμων κυμάτων μέσα στην κοιλότητα που τοποθετείται το δείγμα (το δείγμα εμφανίζεται με πράσινο). Το κόκκινο κύμα αποτελεί το μαγνητικό πεδίο, ενώ το μπλε το ηλεκτρικό. Παρατηρείται επίσης η διαφορά φάσης των δύο κυμάτων για την επίτευξη των συνθηκών. Το δείγμα στο σχήμα έχει υποστεί μεγέθυνση για λόγους καλύτερης παρατήρησης της συμπεριφοράς κυμάτων-δείγματος.

υπακούουν τους ίδιους μηχανισμούς αποδιέγερσης, που αποτελούν ενδογενή χαρακτηριστικό των παραμαγνητικών υλικών. Επομένως, η γραφική τείνει να είναι Λορεντζιανή επειδή σχετίζεται με τη διάρκεια ζωής των διεγερμένων καταστάσεων spin (ακόμη μία γραφική που μοιάζει με απορρόφηση είναι η γκαουσιανή καμπύλη, έχει μεγαλύτερο εύρος, και για αυτό δεν μπορεί να περιγράψει την συγκεκριμένη απορρόφηση ορθά, χρησιμοποιείται όμως σε ανομοιογενείς διευρύνσεις). Τώρα το σήμα που δίνει το φασματομέτρο και παρουσιάζεται στο πρόγραμμα εν χρήση, ακολουθεί την πρώτη παράγωγο της Λορεντζιανής (βλ. Εξίσωση 3) καθώς πλεονεκτεί στην κατανόηση της απορρόφησης. Με την χρήση της πρώτης παραγώγου βελτιώνεται η «ορατότητα» των χαρακτηριστικών της, είναι πιο εύκολος ο εντοπισμός του πλάτους συντονισμού του μαγνητικού πεδίου (το σημείο τέμνει το οριζόντιο άξονα), καθώς και διάφορων μικρών αλλαγών, όπως και την μείωση του θορύβου στο υπόβαθρο. [3,11,12]

$$f_L(x) = \frac{A \cdot 2}{\pi\sqrt{3}} \frac{1}{\Gamma} \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{x - x_0}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

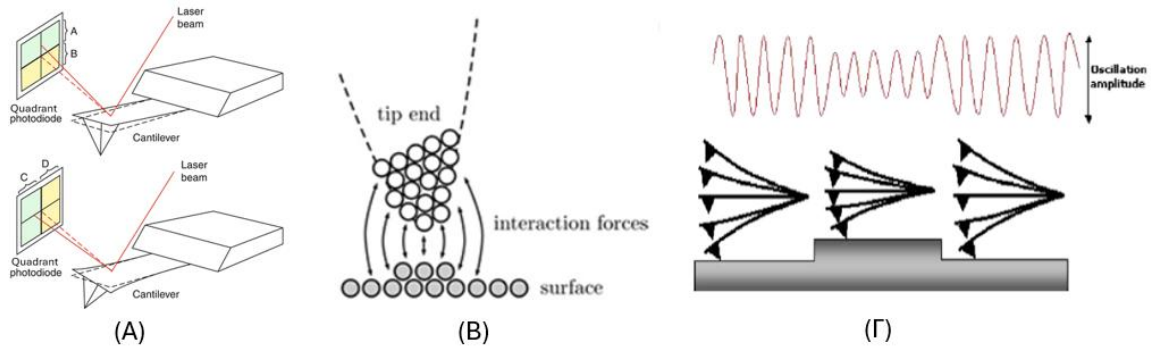
$$\frac{df_L}{dx} = -\frac{A \cdot 16}{\pi 3\sqrt{3}} \frac{x - x_0}{\Gamma^3} \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{x - x_0}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-2} \quad (3) \quad , \quad \Gamma = \frac{FWHM}{\sqrt{3}}$$

Όπου το A αποτελεί παράμετρο «ενίσχυσης», το x_0 το κεντρικό μαγνητικό πεδίο στο οποίο γίνεται ο συντονισμός.

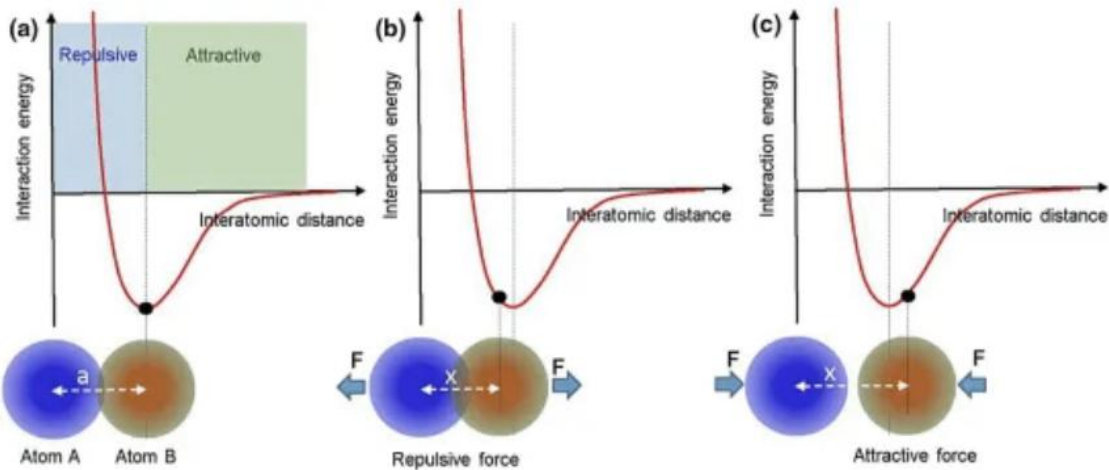
2.4. Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης - AFM

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) αποτελεί μέρος της αναμφισβήτητα πιο ευέλικτης και ισχυρής τεχνολογίας μικροσκοπίας για την μελέτη δειγμάτων σε κλίμακα νανομέτρου. Το μικροσκόπιο αυτό έχει την ικανότητα να μελετά την επιφάνεια των δειγμάτων καθώς και διαφόρων άλλων χαρακτηριστικών τους, με εξαιρετη ακρίβεια. Το μικροσκόπιο οφείλει την ακρίβειά του στο αιχμηρό άκρο-tip τοποθετημένο πάνω σε ένα εύκαμπτο υποστήριγμα (cantilever), στην φωτοδίοδο τεταρτημόριου (quadrant photodiode), στο laser και στον πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο, από τα οποία και απαρτίζεται. Η κύρια ιδέα της λειτουργίας του AFM είναι πως το laser ανακλάται από το πάνω μέρος του υποστηρίγματος και ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή τεταρτημόριου, καθώς το άκρο «σαρώνει» το δείγμα (βλ. Εικόνα 7(A)), ενώ ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος χρησιμοποιείται για την ταλάντωση του άκρου. Η μεθοδολογία της σάρωσης αλλάζει δραματικά μεταξύ των διαφορετικών τρόπων λειτουργίας. Ως πρώτη μέθοδο αποτελεί ο δυναμικός τρόπος (ή αλλιώς τρόπος αφής), στην οποία το άκρο ακουμπά το δείγμα και σέρνεται πάνω σε αυτό. Ισχυρές απωστικές αλληλεπιδράσεις και τριβή είναι

παρούσες μεταξύ του άκρου και της επιφάνειας του δείγματος και έτσι αυτή η τεχνική μπορεί να φθείρει εύκολα το δείγμα, όπως παράλληλα και το άκρο. Η δεύτερη, πιο προτιμητέα και αυτή που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο, μέθοδος είναι η μέθοδος δόνησης (ή tapping) στην οποία περιορίζεται η επαφή μεταξύ δείγματος και άκρου. Σε αυτήν την μέθοδο το υποστήριγμα δονείται κοντά στην συχνότητα συντονισμού του, με την χρήση του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου, εκτελώντας ταλαντευόμενη κίνηση (ημιτονοειδής μορφής). Η κίνηση αυτή επηρεάζεται από την απόσταση του άκρου από το δείγμα (βλ. Εικόνα 7(B)), λαμβάνοντας υπόψη το δυναμικό που δημιουργείται λόγω δυνάμεις Van Der Waals(βλ. Γράφημα 5), δηλαδή μειώνεται το πλάτος ταλάντωσης λόγω απωθητικών δυνάμεων και αυξάνεται λόγω ελκτικών (βλ. Εικόνα 7(Γ)), . Η αυξομείωση του πλάτους ταλάντωσης ανιχνεύεται από την ανάλογη κίνηση του laser στον ανιχνευτή τεταρτημόριου.[13,14]



Εικόνα 7: (Α) Σχηματική αναπαράσταση μέτρησης AFM, (Β) Αλληλεπίδραση άκρου με την επιφάνεια του δείγματος, (Γ) Επιρροή δυνάμεων αλληλεπίδρασης, λόγω απόστασης άκρου-δείγματος, στο πλάτος ταλάντωσης του άκρου-υποστηρίγματος [15,16,17]



Γράφημα 5: Δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ ατόμων Van Der Waals συναρτήσει της απόστασης μεταξύ τους [18]

2.5. CD μετρήσεις

Η κυκλική διχρωμία, ή αλλιώς circular dichroism (CD), αποτελεί την διαφορά στην απορρόφηση του δεξιόστροφου και αριστερόστροφου κυκλικά πολωμένου φωτός (circularly polarized light L-CPL ή R-CPL) (βλ. Εξίσωση 4) που προκαλείται από τα μόρια που εμπεριέχουν ένα ή περισσότερα χειρικά χρωμοφόρα (chiral chromophores), δηλαδή ομάδες που απορροφούν φως και παρουσιάζουν χειρικότητα. Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου, είναι χρήσιμη μία σύντομη υπενθύμιση της πόλωσης του φωτός. Το φως όπως προαναφέρθηκε αποτελεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όπου το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο, ταλαντώνονται κάθετα μεταξύ τους καθώς διαδίδονται στον χώρο. Με την εισαγωγή μίας διαφοράς φάσης κατά $\Delta\varphi = \pm\pi/2$, στα δύο αυτά κύματα, το φως αποκτά κυκλική πόλωση, και ανάλογα με το πρόσημο της διαφοράς φάσης η πόλωση μπορεί να είναι είτε δεξιόστροφη είτε αριστερόστροφη. Γενικά όταν ένα φωτόνιο προσκρούσει ένα μόριο, μπορεί να απορροφηθεί αν η ενέργειά του είναι ίση με την ενέργεια που χρειάζεται το μόριο για να διεγερθεί σε μία υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση, αυτή είναι η βασική αρχή της φασματοσκοπίας. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη πως τα χειρικά μόρια δεν είναι συμμετρικά, και ότι το φως δεν αποτελεί μόνο ενέργεια, αλλά επιπρόσθετα ότι είναι ένα πολωμένο, κυκλικό πεδίο. Η ελικότητα και στα δύο (πεδίο και μόριο) αντιδρά με έναν ξεχωριστό τρόπο, που επιφέρει ως αποτέλεσμα την διαφορετική απορρόφηση φωτός, ανάλογα με την περιστροφή του φωτός. Αυτή η ασύμμετρη απορρόφηση είναι η βάση της κυκλικής διχρωμίας. Για την ανίχνευση αυτής της διαφορετικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Jasco J-715. Το μηχάνημα εκπέμπει λευκό, μη πολωμένο φως, το οποίο πολώνεται κυκλικά και μέσω μονοχρωμάτορα και κατάλληλων οπτικών στοιχείων γίνεται σάρωση για διάφορα μήκη κύματος. Το πολωμένο φως εισχωρεί στο δείγμα και με την βοήθεια ενός ανιχνευτή καταγράφεται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε διαφορετικά μήκη κύματος. Από το φασματόμετρο λαμβάνεται μία γραφική παράσταση της διαφοράς απορρόφησης $\Delta A(\lambda)$, ή συχνά αναφερόμενη ως ελλειπτικότητα σε μονάδες μέτρησης [mdeg], συναρτήσεως του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Σε αυτά τα γραφήματα είναι εύκολος ο εντοπισμός της χειρικότητας των δειγμάτων μέσω των κορυφών που σχηματίζονται. Αν το δείγμα που τέθηκε για μελέτη δεν ήταν χειρικό, τότε η γραφική θα ήταν μία οριζόντια ευθεία στην τιμή μηδέν. [19,20]

$$\text{Circular Dichroism} = \Delta A(\lambda) = A(\lambda)_{LCPL} - A(\lambda)_{RCPL} \quad (4)$$

2.6. Κρυοστάτης

Ο κρυοστάτης αποτελεί την συσκευή που κρατάει τα δείγματα σε κρυογενείς θερμοκρασίες, συνήθως χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο (77 Kelvin), ή στην περίπτωση του εργαστηρίου, υγρό ήλιο (4.2 Kelvin). Για την ορθή συνεχή ψύξη χρειάζεται ο κρυοστάτης να αποτελείται εσωτερικά από θερμικά αγωγίμα μέταλλα, για την γρήγορη ψύξη όλου του εξοπλισμού, και εξωτερικά από ανθεκτικά υλικά που προστατεύουν τους εσωτερικούς μηχανισμούς. Το κάθε μέταλλο στον κρυοστάτη επιβάλλεται να έχουν άριστη μεταλλική επαφή, για να μεταφέρεται αποτελεσματικά η θερμότητα μέσα. Επιπρόσθετα, είναι αναγκαία η ύπαρξη κενού στον κρυοστάτη για διάφορους λόγους όπως, η μείωση των μορίων και ατόμων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα συνεπάγεται σε λιγότερους φορείς θερμότητας και αλληλεπίδρασης του εσωτερικού μηχανισμού με το εξωτερικό «κέλυφος» του κρυοστάτη. Με αυτόν τον τρόπο το δείγμα μπορεί να ψυχθεί με αρκετή ευκολία, χωρίς εξωτερικούς παράγοντες να το θερμαίνουν. Ακόμη, η αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα είναι απαραίτητη καθώς, με το «πέσιμο» της θερμοκρασίας πιθανοί υδρατμοί από νερό, στερεοποιούνται δημιουργώντας κρυστάλλους από πάγο που μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις που λαμβάνουμε. Στον κρυοστάτη περιλαμβάνεται ένας αισθητήρας θερμότητας, ο οποίος ενώνεται εξωτερικά με ένα πολύμετρο, αναγράφοντας την θερμοκρασία και την θερμική τάση του μηχανισμού. Εκτός από την ψύξη του δείγματος, επιτυγχάνεται η λήψη μετρήσεων σε οποιαδήποτε θερμοκρασία (μεταξύ υγρού ηλίου και δωματίου) χρησιμοποιώντας τάση για την σταθεροποίηση της τιμής της θερμοκρασίας. Καλώδια μπορούν να ενωθούν από το εξωτερικό περιβάλλον στο εσωτερικό με ειδικές επαφές και στην συνέχεια στο δείγμα προς μελέτη.[21,22]

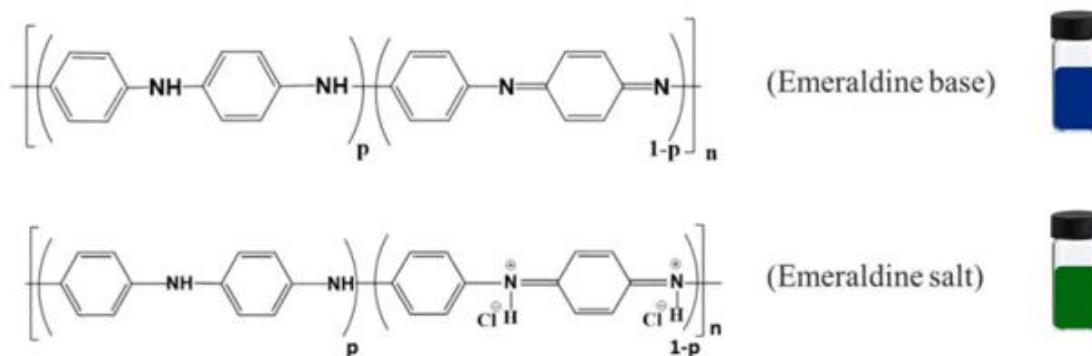


Εικόνα 8: Φωτογραφίες του κρυοστάτη που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. Στην πρώτη (αριστερή) εικόνα φαίνεται ο εξωτερικός του εξοπλισμός, ενώ στην δεύτερη (δεξιά) φαίνεται ο εσωτερικός του εξοπλισμός

Κεφάλαιο 3

Προετοιμασία Δειγμάτων

Για την μελέτη χειρικών οργανικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε πολυανιλίνη (polyaniline - PANI) στην οξειδωμένη του μορφή (emeraldine salt) (βλ. Εικόνα 9) με σκοπό την παρασκευή λεπτών «φιλμ». Ακολουθήθηκαν δύο μέθοδοι παρασκευής. Αρχικά, η ανιλίνη πολυμερίστηκε σε εργαστήριο του τμήματος χημείας, προσθέτοντας διάφορα οξέα για την δημιουργία της χειρικής αλυσίδας (Camphor-10-sulfonic acid, DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) και στο τέλος διαλύτη THF/CHCl₃ (THF-Tetrahydrofuran). Λόγω της πολυπλοκότητας του μείγματος, δεν ήταν εφικτή η εύρεση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Εναλλακτικά, έγινε προετοιμασία διαφορετικών διαλυμάτων, με ήδη πολυμερισμένη ανιλίνη και με την χρήση των διαλυτών DMF (- Dimethylformamide - 5mg/mL + 10μL R-CSA H₂O) και NMP (- N-Methylpyrrolidone -10mg/mL + 30μL CSA).



Εικόνα 9: Διαλύματα πολυανιλίνης σε μορφή emeraldine base (πολυμερισμένο διάλυμα) και σε μορφή emeraldine salt (με προσθήκη οξέους)

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το αγώγιμο πολυμερές PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate) για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες στον κρυστάτη, αφού αναμένουμε να έχει τον ίδιο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου με το PANI και άρα θα είναι χρήσιμο για σύγκριση με το τελευταίο.

3.1. Προετοιμασία υποστρώματος

Για την ορθή παρασκευή δειγμάτων χρειάστηκε η απαραίτητη προετοιμασία καθαρισμού υποστρώματος. Υποστρώματα χαλαζία (Quartz) τοποθετήθηκαν αρχικά για δέκα (10) λεπτά σε ένα EMAG καθαριστικό υπερήχων (Ultrasonic Cleaner), μέσα σε διάλυμα συγκέντρωσης 1% Hellmanex III, με στόχο την μείωση της επιφανειακής τάσης του νερού. Έπειτα, ξεπλύθηκαν δις με ζεστό απιονισμένο νερό και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν ξανά στο καθαριστικό υπερήχων για το ίδιο χρονικό διάστημα, αυτή την φορά σε διάλυμα ισοπροπυλικής αλκοόλης (Isopropyl Alcohol - IPA). Ξεπλύθηκαν για τελευταία φορά με ζεστό απιονισμένο νερό, στεγνώθηκαν με άζωτο υπό πίεση και τέλος υποβλήθηκαν σε καθαριστικό UV-όζοντος (UV Ozone Cleaner) για δέκα (10) λεπτά. [14]

3.2. Κατασκευή λεπτού «φιλμ»

Κατά την διάρκεια της πτυχιακής εργασίας χρειάστηκαν να παρασκευαστούν αρκετά δείγματα με διαφορετικά διαλύματα και τρόπους τοποθέτησής τους στο υπόστρωμα. Συνολικά παρασκευάστηκαν έντεκα (11) δείγματα, τα οποία απαριθμούνται στον πιο κάτω πίνακα με χρονική σειρά. Τα πρώτα τρία δείγματα με διαλύτη THF, παραθέτονται ως παραδείγματα στα υποκεφάλαια θεωρίας και πειραματικών τεχνικών:

Πίνακας 1: Απαρίθμηση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, με την ποσότητα διαλυμάτων και την μέθοδο επίστρωσης στο καθένα

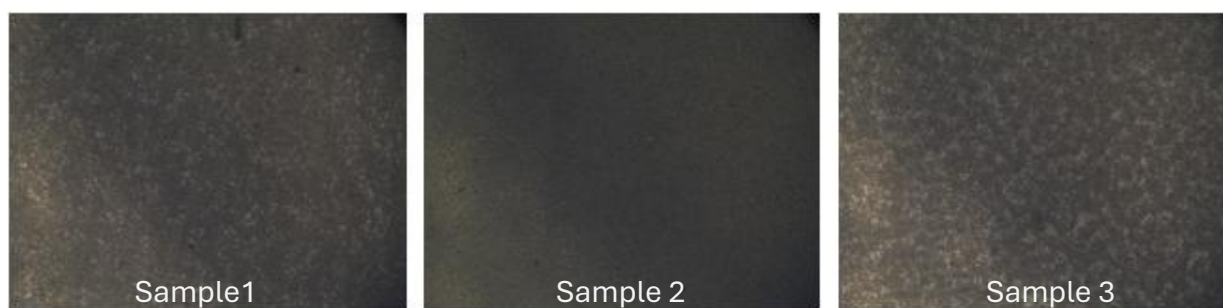
I	PANI / THF:	20 μl, 1500 rpm 10 μl, drop casted
		20 μl, 2500 rpm
II	PANI / NMP:	10 μl, 1500 rpm 20 μl, drop casted
III	PANI / DMF:	10μl, 1500 rpm 20 μl, drop casted
IV	PEDOT: PSS	20 μl, 3000 rpm
V	PEDOT: PSS: DMSO 1%vol	20 μl, 3000 rpm
VI	PANI / THF:	2x 20 μl, 1500 rpm

Κεφάλαιο 4

Λήψη μετρήσεων και Ανάλυση

4.1 Δείγματα Πολυανιλίνης

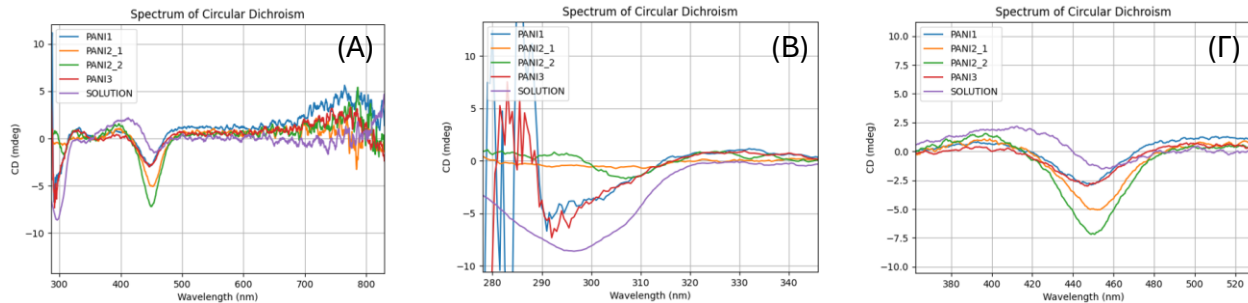
Το διάλυμα PANI με διαλύτη THF αποτέλεσε το πρώτο δείγμα προς μελέτη χειρικών πολυμερών στην περίοδο της διπλωματικής εργασίας. Μετά από την παρασκευή τριών δειγμάτων λεπτού «φιλμ», διαφορετικών ποσοτήτων και μεθόδων επίστρωσης (βλ. Εικ. 4), μελετήθηκε η κάλυψη των διαλυμάτων στο υπόστρωμα με την χρήση της κάμερας του AFM. Το βήμα αυτό έκρινε αν τα δείγματα που κατασκευάστηκαν, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μελλοντικές μετρήσεις ή όχι. Στην Εικόνα 10 φαίνεται η επιφάνεια και των τριών «φιλμ». Παρατηρείται πως η επιφάνεια του δεύτερου δείγματος, του drop casted, το διάλυμα της πολυανιλίνης επικάλυψε ομοιόμορφα το υπόστρωμα χωρίς να υπάρχει κάποιο κενό σημείο, χωρίς επικάλυψη. Στα υπόλοιπα δείγματα, τα οποία επικαλύφθηκαν με την μέθοδο spin coating, είναι εμφανής η ατελής επικάλυψη της πολυανιλίνης στο υπόστρωμα. Από τα δύο αυτά δείγματα μπόρεσε να χρησιμοποιηθεί το πρώτο καθώς το τρίτο δεν αποτελούσε «φιλμ».



Εικόνα 10: Φωτογραφίες επιφάνειας των δειγμάτων, για τον έλεγχο ορθής επικάλυψης, τα δείγματα ακολουθούν την ίδια σειρά με αυτά τις Εικόνας 4, και τον πίνακα 1

Η χειρική φύση του διαλύματος είχε επιβεβαιωθεί προτού φτιαχτούν τα δείγματα λεπτού «φιλμ», όμως ήταν απαραίτητος ο έλεγχος της ύπαρξής της και σε στερεά μορφή. Επομένως, με την τοποθέτηση των υμενίων στο φασματόμετρο Jasco J-715 ,ήταν εφικτή η μελέτη και των τριών δειγμάτων. Στο γράφημα 6(A) απεικονίζονται οι μετρήσεις που λήφθηκαν για την

χειρικότητα των δειγμάτων. Επιπλέον, φαίνονται οι κορυφές που οφείλονται από το οξύ του διαλύματος (βλ. Γράφημα 6(B)) και κορυφές που δείχνουν την χειρική φύση της πολυανιλίνης (βλ. Γράφημα 6(Γ)).



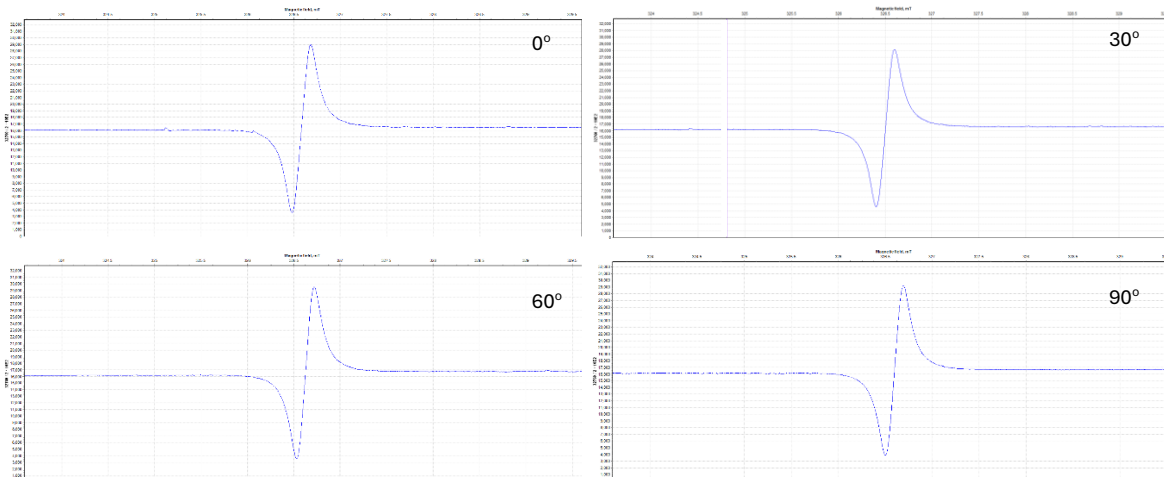
Γράφημα 6: Στα γραφήματα φαίνονται τα σήματα ελλειπτικότητας και για τα τρία δείγματα καθώς και για το διάλυμα της πολυανιλίνης. Στο γράφημα (A) παραχωρούνται οι καμπύλες απορρόφησης με αποκομμένη μήκη κύματος που προκαλούσαν θόρυβο στις μετρήσεις. Στο γράφημα (B) παρουσιάζεται η κορυφή του οξέος που προστέθηκε στο διάλυμα της πολυανιλίνης, προσδίδοντας το πράσινο χρώμα, περίπου στα 295nm. Στο γράφημα (Γ) εμφανίζονται οι κορυφές του διαλύματος ως ένδειξη της χειρικής του φύσης περίπου στα 400 και 450nm

Παρατηρείται στο γράφημα (B) πως τα δείγματα με επικάλυψη spin coating παρουσιάζουν κορυφές του οξέος ενώ το δεύτερο δείγμα (drop casting), το οποίο μελετήθηκε δις, δεν εμφανίζει κάποια εμφανής κορυφή. Αντιθέτως, στο γράφημα (Γ), η γραφική περιορίζεται στην περιοχή απορρόφησης χειρικής διχρωμίας, στην οποία όλα τα δείγματα παρουσιάζουν κορυφές στα 400 και 450 nm περίπου. Οι δύο πιο έντονες κορυφές αποτελούν μετρήσεις του δεύτερου δείγματος, λογικό αφού το υπόστρωμα ήταν πιο κορεσμένο με διάλυμα πολυανιλίνης. Από τις πιο πάνω γραφικές φαίνεται πως διατηρείται η χειρική φύση του διαλύματος σε στερεά μορφή.

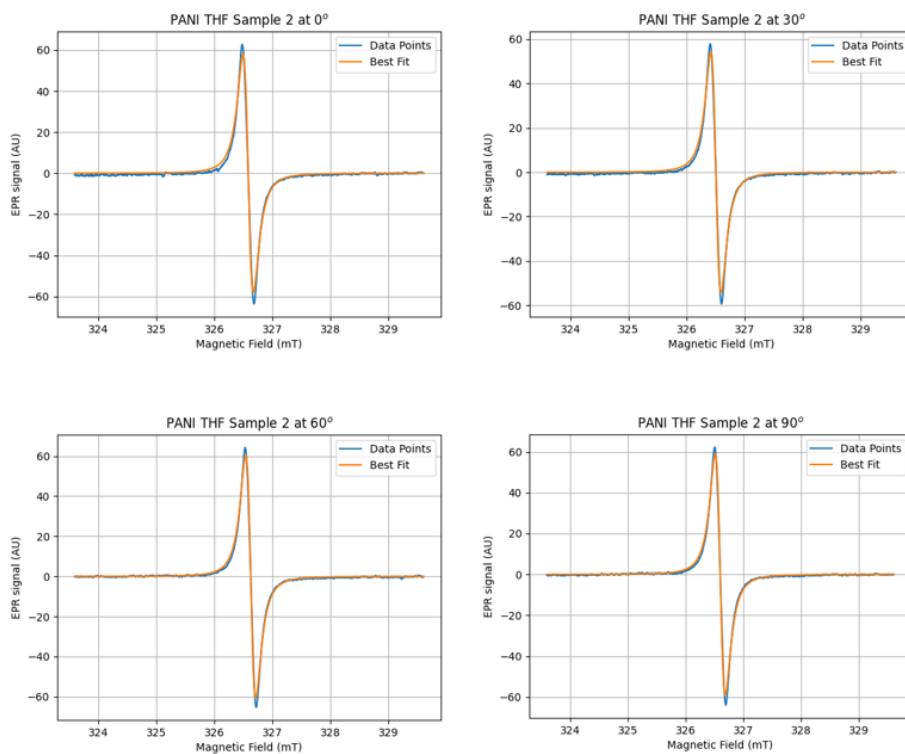
Καθώς για την δημιουργία του διαλύματος της πολυανιλίνης χρησιμοποιήθηκε οξύ, αυτό συνεπάγει πως ομοιοπολικοί δεσμοί στο μόριο της έσπασαν για να δημιουργηθεί η ελικοειδής μορφή. Με την χρήση του οξέος, το διάλυμα οξειδώνεται και έτσι «ελευθερώνεται» ένα ηλεκτρόνιο. Η «ύπαρξη» ελεύθερου ηλεκτρονίου μπορεί να μετρηθεί με την χρήση ενός φασματόμετρου EPR, το οποίο δίνει σήμα απορρόφησης. Η απορρόφηση γίνεται από το ίδιο το ηλεκτρόνιο, όταν απορροφά φωτόνια συγκεκριμένης συχνότητας, πλάτους πεδίων και φάσης, και διεγείρεται στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Το φαινόμενο του συντονισμού αυτού ανιχνεύεται από το φασματόμετρο και εικονίζεται σε μορφή της πρώτης παραγώγου της Λορεντζιανής συνάρτησης (βλ. Εξίσωση 3). Η Λορεντζιανή συνάρτηση περιγράφει εξαιρετα την διέγερση του ηλεκτρονίου, όμως η χρήση της πρώτης παραγώγου ως καμπύλη ανάλυσης, φέρει πιο ακριβή αποτελέσματα, καθώς είναι πιο «ευάλωτη» σε αλλαγές. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το φασματόμετρο EPR για το δεύτερο δείγμα PANI THF φαίνονται στο γράφημα 7, όπου το δείγμα τοποθετήθηκε σε γωνίες 0°, 30°, 60° και 90° σε σχέση με το σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Εκτός από τα γραφήματα που λήφθηκαν κατά την μέτρηση των δειγμάτων, λήφθηκε και ένα φάσμα υποβάθρου, σημαντικό για την μελέτη των φασμάτων.

Λήψη Μετρήσεων και Ανάλυση

Έπειτα, αναλύθηκαν με προσαρμογή βέλτιστης καμπύλης, η οποία ακολουθούσε την εξίσωση πρώτης παραγώγου της Λορεντζιανής με την εύρεση των παραμέτρων που την χαρακτηρίζουν, αφού πρώτα αφαιρέθηκε το υπόβαθρο. Οι καμπύλες προσαρμογής καθώς και οι παράμετροι προσαρμογής φαίνονται στο γράφημα 8 και στον πίνακα 2.



Γράφημα 7: Γραφήματα του δεύτερου δείγματος του PANI THF σε γωνίες 0°, 30°, 60° και 90°.



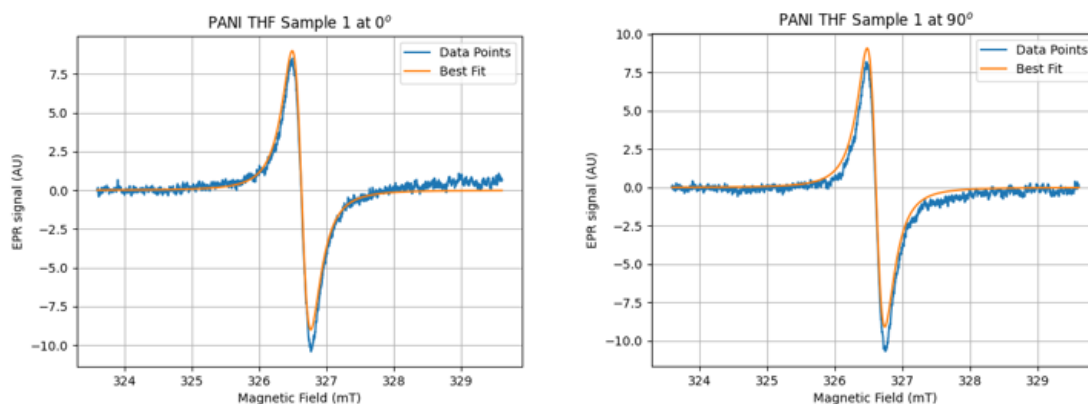
Γράφημα 8: Γραφήματα προσαρμογής πρώτης παραγώγου Λορεντζιανής σε γωνίες 0°, 30°, 60° και 90° για το δεύτερο δείγμα PANI THF

Λήψη Μετρήσεων και Ανάλυση

Πίνακας 2: Αποτελέσματα παραμέτρων από προσαρμογή γραφημάτων EPR για το δεύτερο δείγμα σε κάθε γωνία, και τα αντίστοιχα τους σφάλματα

	0°	30°	60°	90°
A	6.6403 ± 0.0241	5.9751 ± 0.0197	6.5338 ± 0.0168	6.3915 ± 0.0173
x₀ [mT]	326.5835 ± 0.0001	326.5045 ± 0.0001	326.6270 ± 0.0001	326.6000 ± 0.0001
Γ [mT]	0.1777 ± 0.0004	0.1742 ± 0.0003	0.1724 ± 0.0003	0.1730 ± 0.0003

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 2 ο παράγοντας ενίσχυσης A, το πεδίο συντονισμού x₀ και το πλάτος linewidth Γ κυμαίνονται σε παρόμοιες τιμές, υπογραμμίζοντας την ανεξαρτησία του συντονισμού των ηλεκτρονίων από την γωνία που τοποθετείται το δείγμα στο φασματομέτρο EPR. Μετά την επιβεβαίωση της ανεξαρτησίας συντονισμού – γωνίας, λήφθηκαν φάσματα EPR και για το πρώτο δείγμα PANI THF, αυτήν την φορά μόνο για δύο γωνίες, 0° και 90° τα οποία έχουν υποστεί την ίδια ανάλυση με αυτά του γραφήματος 8. Παραθέτονται τα γραφήματα προσαρμογής όπως και ο πίνακας με τις παραμέτρους προσαρμογής.



Γράφημα 9: Γραφήματα προσαρμογής πρώτης παραγώγου Λορεντζιανής σε γωνίες 0° και 90° για το δεύτερο δείγμα PANI THF

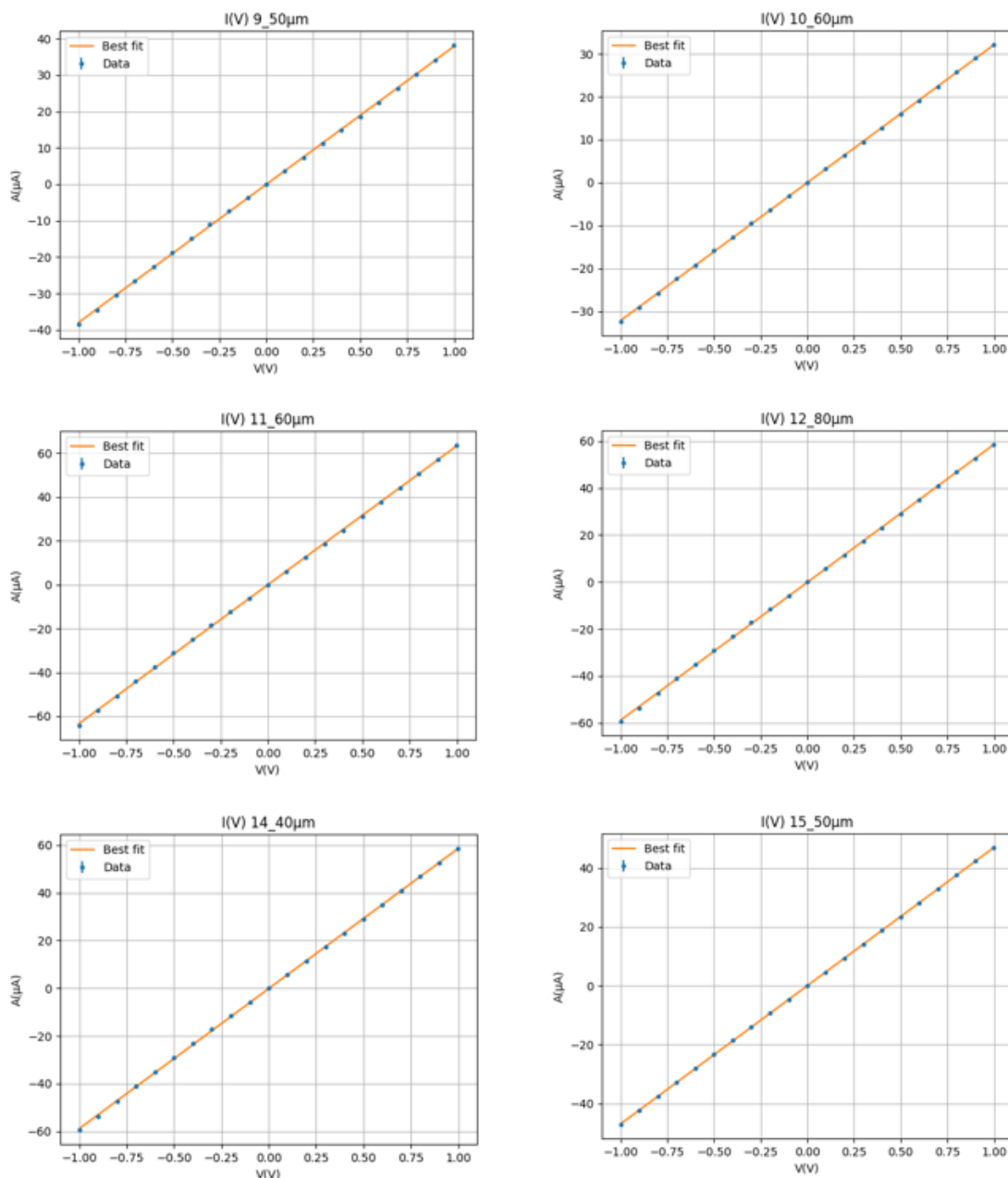
Πίνακας 3: Αποτελέσματα παραμέτρων από προσαρμογή γραφημάτων EPR για το πρώτο δείγμα σε κάθε γωνία, και τα αντίστοιχα τους σφάλματα

	0°	90°
A	2.4658 ± 0.0134	2.2455 ± 0.0154
x₀ [mT]	326.6276 ± 0.0004	326.6083 ± 0.0004
Γ [mT]	0.2747 ± 0.0009	0.2611 ± 0.0010

Όπως και προηγουμένως οι τιμές των παραμέτρων δεν αλλάζουν δραστικά από την μία γωνία στην άλλη, όμως παρατηρούνται διαφορετικές τιμές στην ενίσχυση A και στο linewidth Γ . Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διαφοράς πάχους του διαλύματος πάνω στο υπόστρωμα στην κάθε μέθοδο επικάλυψης, ή να οφείλεται στην χειρική φύση των δειγμάτων. Τα χειρικά πολυμερή τείνουν να δημιουργούν εύκολα χειρικές «αλυσίδες», ελικοειδείς δομές όταν βρίσκονται σε ένα ευνόητο περιβάλλον. Με την περιστροφή του υποστρώματος, οι βαριές αλυσίδες τείνουν να απομακρύνονται από αυτό λόγω της φυγόκεντρου δύναμης. Φυσικά, αυτό οδηγεί στην μείωση αυτών των ελικοειδών δομών στα δείγματα με επικάλυψη «spin coating». Αν και ελκυστικές ιδέες για τη μελέτη αυτή, μετρήσεις δύο μόνο δειγμάτων δεν μπορούν να καταλήξουν σε κάποιο σίγουρο συμπέρασμα.

Για περαιτέρω μελέτη της πολυανιλίνης σε «φιλμ» πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας στο πρώτο δείγμα που φτιάχτηκε. Για την συλλογή των μετρήσεων, χρειάστηκαν μεταλλικές επαφές, πάνω στο δείγμα, διαφόρων διαστάσεων για την βέλτιστη ανάλυση. Για την δημιουργία των επαφών στο δείγμα χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της εξάτμισης χαλκού στο κενό (βλ. Κεφάλαιο 2.2) με την τοποθέτηση μίας μάσκας όπως αυτής που φαίνεται στην Εικόνα 5 και ύστερα μέσα στον θάλαμο κενού. Με βάση το διάγραμμα των αποστάσεων των επαφών στην Εικόνα 5, χρησιμοποιήθηκαν οι δύο ενδιάμεσες σειρές, δηλαδή από την 6^η έως την 15^η επαφή. Με την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον θάλαμο, ξεκίνησε η εξάτμιση του χαλκού με την εφαρμογή εξωτερικής διαφοράς τάσης. Η τάση στο σύστημα χρησιμοποιείται για την θέρμανση του χαλκού, που καταλήγει στην αλλαγή της κατάστασής του, από στερεά σε υγρή και εν τέλει σε αέρια. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας και την προσεκτική αφαίρεση της μάσκας από το δείγμα ήταν εφικτή η λήψη δεδομένων για την μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας στο δείγμα, αφού επιβεβαιώθηκε η σωστή κάλυψη του χαλκού στο δείγμα και η δημιουργία «καθαρών» επαφών. Ένα παράδειγμα «καθαρής» επαφής και «θολής» επαφής φαίνεται στην Εικόνα 6. Μέσω της κάμερας του AFM, πάρθηκε η απόφαση να μετρηθεί η ειδική αγωγιμότητα του δείγματος στις επαφές με αριθμούς 9, 10, 11, 12, 14 και 15. Γνωρίζοντας την απόσταση των κενών ανάμεσα στις επαφές (οι αποστάσεις που καταγράφονται στην Εικόνα 5), το μήκος των επαφών (τυπικό μήκος 1 mm) και το πάχος του διαλύματος PANI στο υπόστρωμα με την υπόθεση των 100nm, η εύρεση της ειδικής αγωγιμότητας καταλήγει στην χρήση του γνωστού τύπου:

$$\sigma = \frac{l}{A} \cdot \frac{I}{\Delta V} \quad (5)$$



Γράφημα 10: Γραφήματα έντασης ρεύματος συναρτήσει διαφοράς τάσης, σε διαφορετικά σημεία του πρώτου δείγματος PANI THF, και τις ευθείες που τα χαρακτηρίζει, με την κλίση να υπολογίζεται η ειδική αγωγιμότητα του δείγματος σε κάθε περιοχή

Πίνακας 4: Ειδική αγωγιμότητα του πρώτου δείγματος PANI THF από τις διάφορες επαφές με τα αντίστοιχά τους σφάλματα

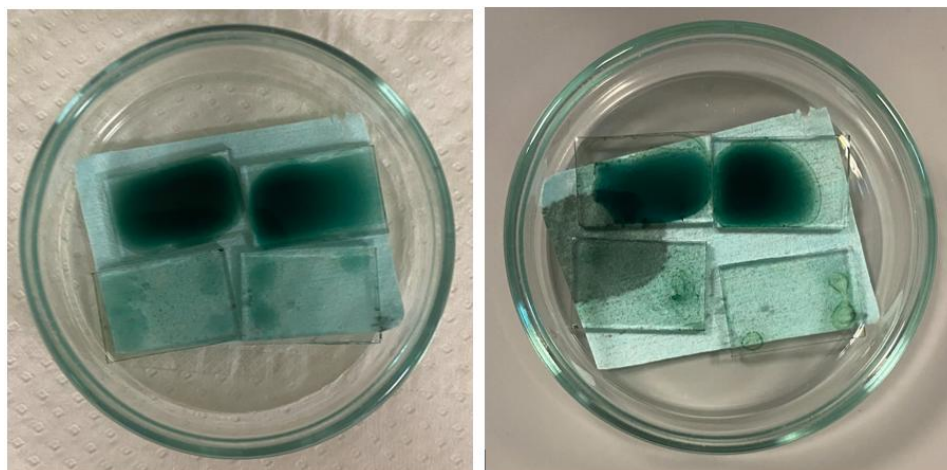
Επαφή	Αγωγιμότητα [S/m]	Επαφή	Αγωγιμότητα [S/m]
9_50 μm	18.977 \pm 0.049	10_60 μm	19.281 \pm 0.028
11_60 μm	38.026 \pm 0.093	12_80 μm	47.003 \pm 0.098
14_40 μm	23.501 \pm 0.049	15_50 μm	23.480 \pm 0.019

Από τα αποτελέσματα της ειδικής αγωγιμότητας παρατηρείται πως αν και σε κάθε επαφή υπολογίζονται διαφορετικές τιμές, κυμαίνονται όλες στην ίδια τάξη μεγέθους. Επιπλέον, με βάση το διάγραμμα των αποστάσεων των επαφών στην Εικόνα 5, οι επαφές 9,10,14 και 15 βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, σε αντίθεση με τις επαφές 11 και 12. Αυτό μπορεί να δικαιολογήσει τις κοντινές τιμές αγωγιμότητας των επαφών 9,10, 14 και 15 (19-23 S/m), όπως και τις τιμές των επαφών 11 και 12 (~40-50 S/m), καθώς η διαφορά στις τιμές ειδικής αγωγιμότητας μπορεί να οφείλεται από την διαφορετική τοπική επικάλυψη του διαλύματος PANI THF στο υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, από τα αποτελέσματα είναι αντιληπτό πως το δείγμα είναι αγωγίμο σε σύγκριση με πολλά οργανικά υλικά, βεβαίως όχι ιδιαίτερα αγωγίμο όπως τα μέταλλα, αλλά είναι εντός του αναμενόμενου εύρους για την «ντοπαρισμένη» πολυανιλίνη στη μορφή emeraldine salt. [27]

Αν και αρκετά κατάλληλο για την έρευνα χειρικών πολυμερών, το γεγονός ότι το διάλυμα PANI THF αποτελεί πολύπλοκο δείγμα, καθώς εμπεριέχει διάφορες χημικές ουσίες για την επίτευξη του πολυμερισμού, το καθιστά δύσκολο στην αντιγραφή του. Επομένως, ήταν απαραίτητη η δημιουργία πιο «αναμενόμενων» διαλυμάτων, τα οποία θα μπορούσαν να αναπαραχθούν ξανά για μελλοντικές μετρήσεις. Έτσι, με βάση ένα ήδη πολυμερισμένο διάλυμα πολυανιλίνης (σε αντίθεση με το προηγούμενο διάλυμα που πολυμερίστηκε από την αρχή), προστέθηκαν διαφορετικοί διαλύτες για την παρασκευή πολλαπλών δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες DMF και NMP, με ποσότητες όπως αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3. Με τον τρόπο αυτό, αν με την επανάληψη των προηγούμενων μετρήσεων με αυτά τα δείγματα, είχαν παρόμοια αποτελέσματα με το PANI THF, θα μπορούσαν κάλλιστα να το αντικαταστήσουν στην έρευνα. Επομένως, έγινε ξανά η προετοιμασία υποστρωμάτων με τον καθιερωμένο τρόπο και στην συνέχεια φτιάχτηκαν δύο δείγματα από τον κάθε διαλύτη, όπως φαίνονται στον Πίνακα 1. Κατά την διάρκεια της επικάλυψης των υποστρωμάτων με τα νέα διαλύματα, παρατηρήθηκαν κάποια προβλήματα. Αρχικά, με την μέθοδο «spin coating» παρατηρήθηκαν «κουκκίδες» πάνω στο υπόστρωμα (είναι πιο ευδιάκριτες στα στεγνά δείγματα της Εικόνας 11), που αυτό προϋποθέτει στο γεγονός ότι μπορεί εν τέλει οι αλυσίδες της πολυανιλίνης να «δέθηκαν» μεταξύ τους σχηματίζοντας αυτές τις συστάδες. Επιπλέον, με την μέθοδο «drop casting» η σταγόνα διαλύματος που αφέθηκε στο υπόστρωμα δεν είχε την τάση να «απλωθεί» εύκολα στην επιφάνεια. Και στις δύο μεθόδους υπήρξε πρόβλημα στην εξάτμιση του διαλύτη και κατά συνέπεια στην στερεοποίηση του διαλύματος, όμως στα δείγματα στα οποία αφέθηκε το διάλυμα ήταν αρκετά πιο εμφανές. Μία πιθανή λύση του προβλήματος ήταν το ζέσταμα των δειγμάτων στην θερμοκρασία εξάτμισης του κάθε διαλύτη. Ωστόσο, με την πρώτη επαφή των δειγμάτων πάνω στην θερμαινόμενη πλάκα του εργαστηρίου (όταν αυτή βρισκόταν στην κατάλληλη θερμοκρασία) τα διαλύματα έτειναν να μαζεύονται στον εαυτό τους, δημιουργώντας μία σταγόνα πάνω στο υπόστρωμα (όπως μία σταγόνα νερό πάνω σε μία μη υδρόφιλη επιφάνεια). Φυσικά, η αντίδραση αυτή δημιούργησε ένα μεγάλο ερώτημα στο τι

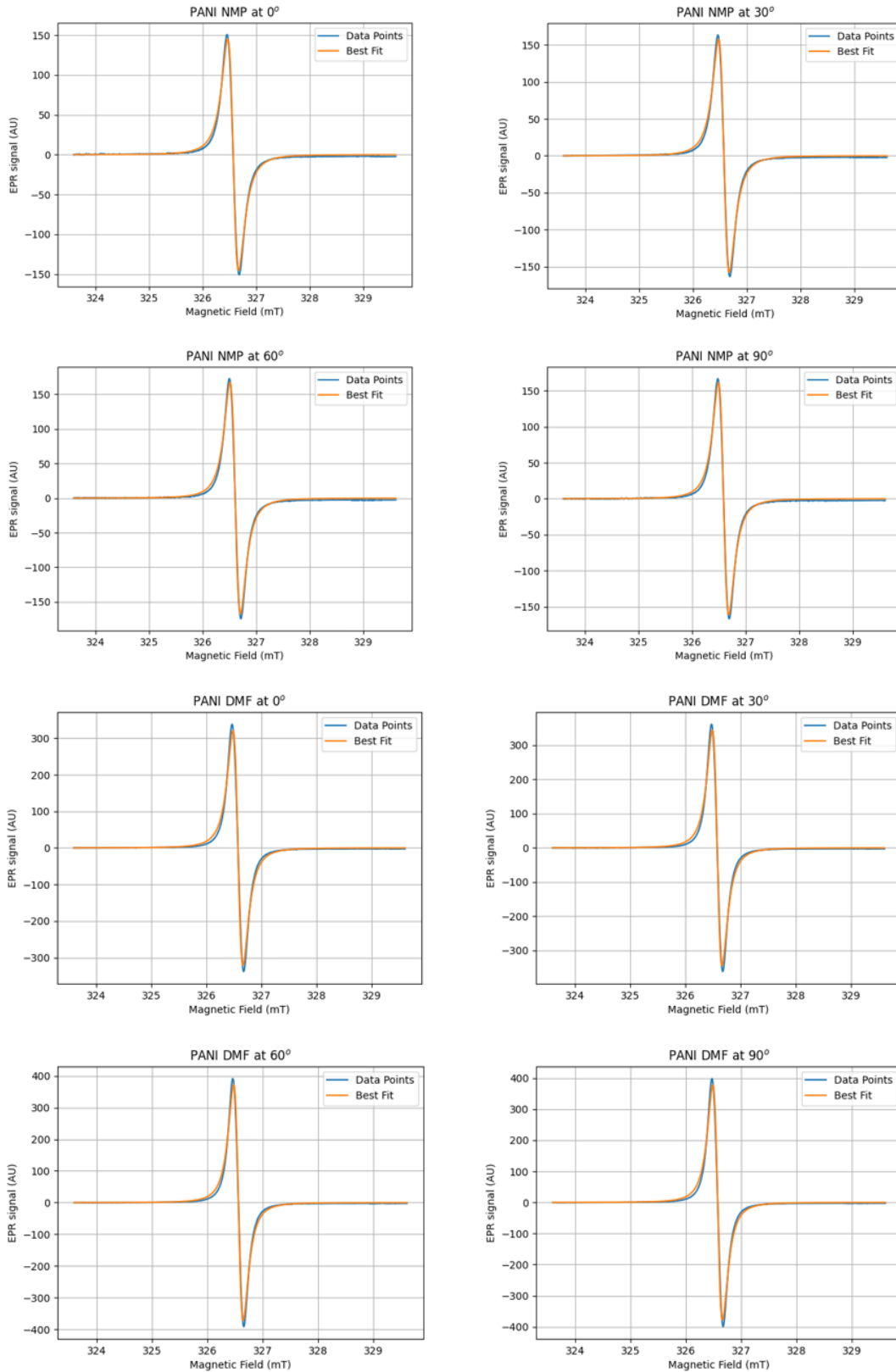
Λήψη Μετρήσεων και Ανάλυση

μπορεί να οφείλεται μία τόσο παράξενη συμπεριφορά, όμως ταυτόχρονα υπήρξε και η απορία στο πως θα μπορέσει να στεγνώσει το διάλυμα πάνω στο υπόστρωμα με τρόπο που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η επόμενη λογική σκέψη ήταν η στερεοποίηση των δειγμάτων με την χρήση κενού, καθώς με τον τρόπο αυτό πέφτει το σημείο βρασμού του κάθε διαλύτη και έτσι η στερεοποίηση γίνεται με έναν πιο ήπιο τρόπο. Στα αρχικά στάδια της διαδικασίας αυτής παρατηρήθηκε ξανά ένα μάζεμα των διαλυμάτων πάνω στο υπόστρωμα, όχι όμως τόσο έντονο όσο με την προηγούμενη μέθοδο στερεοποίησης. Επομένως, αφέθηκαν τα δείγματα στον θάλαμο κενού έως ότου στεγνώσουν. Αν και χρονοβόρα διαδικασία, αποτέλεσε επιτυχής καθώς πέτυχε η στερεοποίηση, ωστόσο η ανομοιομορφή επικάλυψη των υποστρωμάτων δεν τα καθιστούσε δείγματα προς μελέτη. Η ανομοιομορφία των δειγμάτων παρατηρείται εύκολα και στην υγρή αλλά και στην στερεά μορφή των διαλυμάτων μέσω της Εικόνας 11 όπως και οι συστάδες που προαναφέρθηκαν. Μολονότι τα δείγματα δεν θα ωφελούσαν στην έρευνα, πραγματοποιήθηκαν κάποιες EPR μετρήσεις για την σύγκριση των διαλυμάτων αυτών με τα αρχικά (διαλύτης THF). Επομένως με την κοπή των «drop casted» δειγμάτων τοποθετήθηκαν στο φασματόμετρο EPR και λήφθηκαν μετρήσεις για το καθένα σε γωνίες 0° , 30° , 60° και 90° σε σχέση με το κύμα συντονισμού. Λήφθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα και αναλύθηκαν με την γνωστή πλέον μεθοδολογία (βλ. Γράφημα 11).



Εικόνα 11: Φωτογραφίες των διαλυμάτων PANI NMP και DMF μόλις είχε γίνει επικάλυψη (τα διαλύματα δεν είχαν στεγνώσει ακόμη), στην αριστερή εικόνα, και αφού στέγνωσαν, στην δεξιά. Τα δείγματα που αποτελούνται από διαλύτη NMP είναι τα δύο αριστερά δείγματα σε κάθε εικόνα, ενώ αυτά που εμπεριέχουν DMF είναι τα δύο δεξιά.

Λήψη Μετρήσεων και Ανάλυση



Γράφημα ι: Γραφήματα προσαρμογής πρώτης παραγώγου Λορεντζιανής σε γωνίες 0° , 30° , 60° και 90° για τα δείγματα PANI NMP και DMF

Λήψη Μετρήσεων και Ανάλυση

Πίνακας 5: Αποτελέσματα παραμέτρων από προσαρμογή γραφημάτων EPR για τα δείγματα NMP και DMF σε κάθε γωνία, και τα αντίστοιχά τους σφάλματα

NMP	0°	30°	60°	90°
A	21.7135±0.0542	22.6551±0.0552	22.7814±0.0573	21.6374±0.0530
x₀ [mT]	326.5697±0.0001	326.5738±0.0001	326.6074±0.0001	326.5869±0.0001
Γ [mT]	0.2030±0.0003	0.1991±0.0003	0.1938±0.0003	0.1925±0.0003
DMF	0°	30°	60°	90°
A	38.8028±0.1191	38.8019±0.1149	40.0059±0.1181	41.4297±0.1280
x₀ [mT]	326.5727±0.0001	326.5768±0.0001	326.5612±0.0001	326.5749±0.0001
Γ [mT]	0.1826±0.0003	0.1763±0.0003	0.1721±0.0003	0.1738±0.0003

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5 ο παράγοντας ενίσχυσης A, το πεδίο συντονισμού x₀ και το πλάτος διέγερσης/χαλάρωσης Γ του κάθε δείγματος, κυμαίνονται σε παρόμοιες τιμές, υπογραμμίζοντας και πάλι την ανεξαρτησία του συντονισμού των ηλεκτρονίων από την γωνία που τοποθετείται το δείγμα στο φασματόμετρο EPR. Καθώς παρέχονται οι παράγοντες και των τριών διαλυμάτων, αξίζουν μία σύγκριση μεταξύ τους, κυρίως της παραμέτρου Γ, του linewidth, των δειγμάτων μεθόδου επικάλυψης «drop casting».

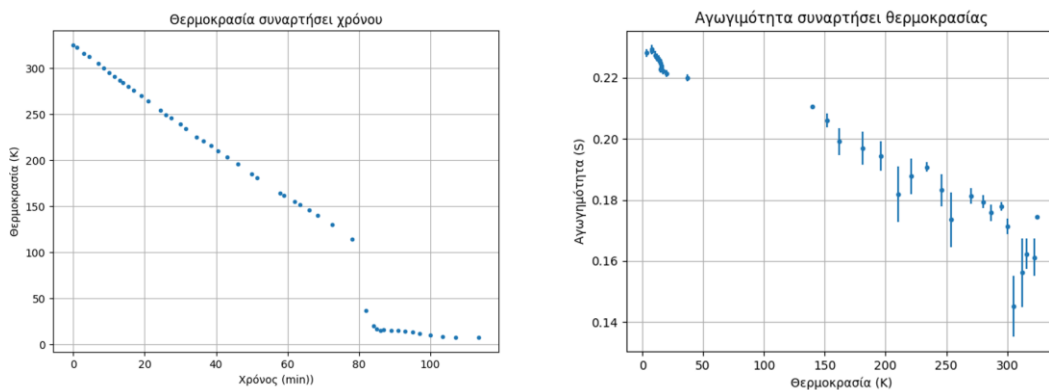
Πίνακας 6: Σύγκριση πλάτους διέγερσης/χαλάρωσης Γ, μεταξύ των τριών διαλυμάτων με διαλύτες THF, NMP και DMF

	0°	30°	60°	90°
THF	0.1777	0.1742	0.1724	0.1730
NMP	0.2030	0.1991	0.1938	0.1925
DMF	0.1826	0.1763	0.1721	0.1738

Όπως φαίνεται και από τον πιο πάνω πίνακα οι τιμές κυμαίνονται ανάμεσα σε 0.17-0.20, που δεν αποτελεί μεγάλη διακύμανση του linewidth. Η σύγκριση μόνο των «drop casted» δειγμάτων, με την υπόθεση ότι τα πάχη των διαλυμάτων στο υπόστρωμα κυμαίνονται στην ίδια τάξη μεγέθους, ενισχύει την σκέψη ότι ο παράγοντας Γ μπορεί να επηρεάζεται άμεσα από αυτά, όπως αναφέρθηκε και στα δείγματα THF. Αφού λήφθηκαν μετρήσεις EPR μόνο για τα «drop casted» διαλύματα NMP και DMF δεν μπορεί να υποστηριχθεί η πιθανή αιτιολόγηση της επιρροής του παράγοντα Γ από την χειρική φύση.

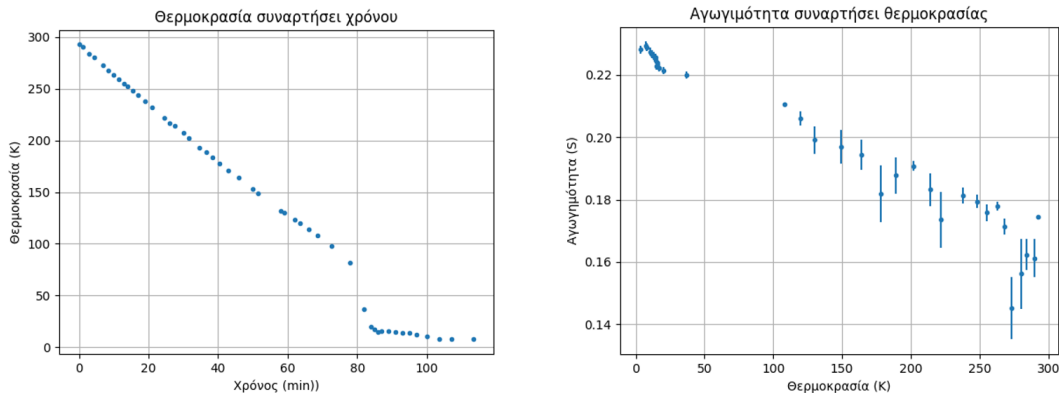
4.2 Λήψη Μετρήσεων με Χρήση Κρυοστάτη

Με τα αποτελέσματα των δειγμάτων με PANI NMP και DMF να αποτελούν αυτά που μόλις παρουσιάστηκαν, είναι λογική η επιστροφή στο αρχικό διάλυμα πολυανιλίνης, καθώς υπήρχε περιορισμός χρόνου και ένα νέο διάλυμα, με διαφορετικό διαλύτη, σήμαινε επανάληψη όλων των μετρήσεων, εφόσον το δείγμα παρασκευαστεί επιτυχώς. Με την επιστροφή στο διάλυμα PANI THF, ήταν εφικτή η περαιτέρω μελέτη του σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές του εργαστηρίου, φτάνοντας μέχρι σε περιοχές κοντά στην θερμοκρασία υγρού ηλίου. Για μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε στον οποίο έγιναν οι απαραίτητες καλωδιώσεις για να μπορεί να υποστηρίξει μετρήσεις αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Με την απαραίτητη προετοιμασία του μηχανήματος τοποθετήθηκε ως πρώτο δείγμα προς ανάλυση ένα υλικό γνώριμης συμπεριφοράς σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο κασσίτερος (tin), που ως καλός αγωγός θερμότητας, δεν θα εμπόδιζε την μεταφορά θερμότητας από τον κρυοστάτη, και έτσι θα ήταν εφικτή η λήψη έγκυρων μετρήσεων θερμοκρασίας (καθώς η απόσταση κασσίτερου – αισθητήρα θερμοκρασίας ήταν μικρή και όλα τα υλικά εν χρήση ήταν εξαιρετοι θερμικοί αγωγοί). Επιπλέον, με την σύνδεση των εσωτερικών, απομονωμένων καλωδίων, με των εξωτερικών καλωδίων μέσω ενός κατάλληλου feedthrough, μπορούσε να γίνει χρήση ενός ψηφιακού πολύμετρου για την λήψη δεδομένων έντασης ρεύματος και τάσης, ούτως ώστε να βρεθεί η αγωγιμότητα του μετάλλου προς μελέτη. Επομένως, με την τοποθέτηση του κασσίτερου στον κρυοστάτη, σφραγίστηκε και μετά από την άντληση του ατμοσφαιρικού αέρα στο εσωτερικό του κρυοστάτη, επιτεύχθηκε κενό ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-6} mbar), το οποίο ήταν αρκετό για την έναρξη της ψύξης. Η διαδικασία των μετρήσεων ακολούθησε ως εξής: με την πτώση μερικών Kelvin, λαμβάνεται μία καμπύλη έντασης ρεύματος και τάσης, σημειώνοντας παράλληλα τον χρόνο που έχει περάσει από την έναρξη της ψύξης. Με την επίβλεψη της θερμοκρασίας στον χρόνο, επιβεβαιώνεται η ορθή πτώση της θερμοκρασίας, με βάση το εγχειρίδιο του μηχανήματος και με την λήψη μετρήσεων έντασης ρεύματος – τάσης, επιβεβαιώνεται ότι μπορεί να υπάρξει συλλογή δεδομένων μέσα στον κρυοστάτη.



Γράφημα 12: Γραφήματα θερμοκρασίας - χρόνου και αγωγιμότητας - θερμοκρασίας για τον κασσίτερο

Από το γράφημα της θερμοκρασίας ως συνάρτηση του χρόνου σημειώνονται αρκετά ασυνήθιστα σημεία. Αρχικά, η ένδειξη του αισθητήρα θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου ήταν στους 324.79 Kelvin, δηλαδή περίπου 52° Celsius, που αποτελεί σίγουρα μία εσφαλμένη μέτρηση, καθώς η θερμοκρασία του εργαστηρίου βρισκόταν συνεχώς ανάμεσα σε 19 με 20° C, δηλαδή περίπου 293 K. Επίσης, η πιο εμφανής παράξενη συμπεριφορά της καμπύλης αυτής, είναι η απότομη πτώση θερμοκρασίας από τους 114 K στους 37 K μέσα σε χρονικό διάστημα τεσσάρων (4) λεπτών. Η ραγδαία αλλαγή της θερμοκρασίας οδήγησε στην έλλειψη μετρήσεων ανάμεσα στις θερμοκρασίες αυτές, που μπορεί να εντοπιστεί και στην δεύτερη γραφική (βλ. Γράφημα 12), της αγωγιμότητας συναρτήσει θερμοκρασίας. Η σκέψη στο τι μπορούσε να δημιουργεί αυτές τις συμπεριφορές είναι φυσικά ο αισθητήρας θερμοκρασίας και η εσφαλμένη βαθμονόμησή του. Ως πρώτη λύση θεωρήθηκε ικανοποιητικό η αφαίρεση της «πλεονάζουσας» ένδειξης. Εφόσον ήταν γνωστή η θερμοκρασία του εργαστηρίου στους 20°C και η ένδειξη του αισθητήρα στην ίδια θερμοκρασία ήταν στους 52°C, με την αφαίρεση 32°C θα γινόταν μία γρήγορη διόρθωση της βαθμονόμησης του αισθητήρα. Με την εξωτερική διόρθωση αυτή οι δύο προηγούμενες γραφικές παραστάσεις έχουν ως εξής:

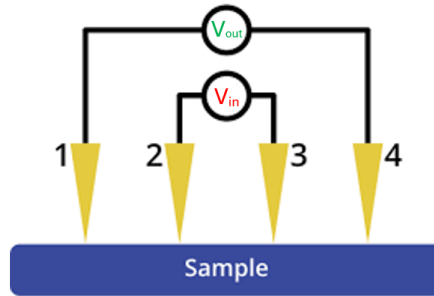


Γράφημα 13: Γραφήματα θερμοκρασίας - χρόνου και αγωγιμότητας - θερμοκρασίας για τον κασσίτερο μετά την εξωτερική βαθμονόμηση

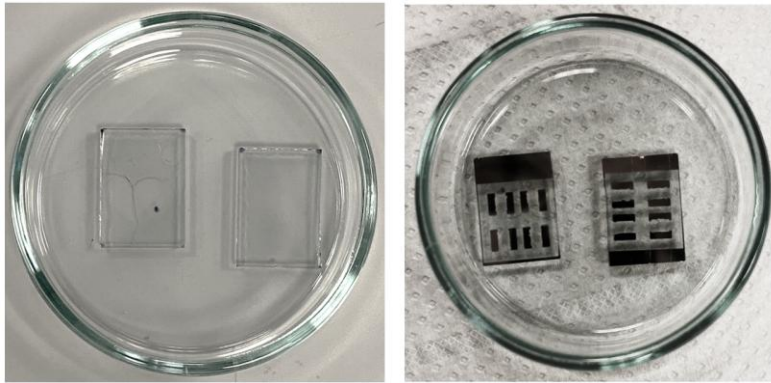
Φυσικά εξακολουθεί να είναι εμφανής η γρήγορη πτώση θερμοκρασιών και στις δύο γραφικές παραστάσεις, όμως όχι τόσο μεγάλη όσο προηγούμενως. Η εμφάνιση δύο διαφορετικών κλίσεων στην γραφική παράσταση της θερμοκρασίας – χρόνου προϋποθέτει την διαφορετική συμπεριφορά του αισθητήρα σε ανάλογες περιοχές θερμοκρασίας. Ο αισθητήρας αποτελείται από έναν κρύσταλλο AlGaAs. Μία πιθανή εξήγηση είναι πως με την πτώση της θερμοκρασίας, η κρυσταλλική δομή του αισθητήρα αλλάζει, μεταβάλλοντας έτσι την λειτουργία του. Ωστόσο, από την στιγμή που δεν ήταν γνωστή η αιτία της ασυνήθιστης λειτουργίας του αισθητήρα, δεν μπορούσε να γίνει κάποια διόρθωση, και το επόμενο βήμα είναι να σταλεί σε εξειδικευμένο εργαστήριο για βαθμονόμηση.

Προχωρώντας στην γραφική παράσταση της αγωγιμότητας του κασσίτερου συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται η προφανής σχέση αγωγιμότητας του μετάλλου αυτού σε σχέση με την θερμοκρασία, δηλαδή με την μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται η αγωγιμότητα, όπως και σε κάθε άλλο μέταλλο. Εύκολα μπορεί να μετατραπεί η αντίσταση σε ειδική αγωγιμότητα με την χρήση της εξίσωσης 5 και την γνώση των διαστάσεων του υλικού που χρησιμοποιήθηκε (5cm μήκος και 0.5mm ακτίνα). Καθώς είναι γνωστή η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας του καθαρού κασσίτερου σε θερμοκρασία 20°C, γύρω στα $9.17 \cdot 10^6 S/m$, μπορούσε να γίνει μία σύγκριση. Στην ίδια θερμοκρασία η τιμή της στο δείγμα υπολογίστηκε $1.08 \cdot 10^4 S/m$, δηλαδή σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους πιο κάτω. Φυσικά ο κασσίτερος που χρησιμοποιήθηκε περιείχε προσμίξεις που χαμηλώνουν την αγωγιμότητά του, όχι όμως σε αυτόν τον βαθμό. Πιθανή αιτιολόγηση είναι η συνδεσμολογία του κασσίτερου με τους αγωγίμους ακροδέκτες του κρουστάτη. Τα δύο άκρα του κασσίτερου τυλίχτηκαν γύρω από τους ακροδέκτες, που μπορεί εν τέλει να δημιούργησαν κακές ηλεκτρικές επαφές, αυξάνοντας έτσι την αντίσταση μεταξύ τους. Παρόλα αυτά, η λήψη μετρήσεων έντασης ρεύματος και τάσης ήταν εφικτή και έτσι συνεχίστηκε η χρήση του κρουστάτη.

Καθώς ο σκοπός του κρουστάτη ήταν η χρήση του για την μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων πολυανιλίνης, ενός οργανικού πολυμερούς και όχι ενός μετάλλου, χρειάστηκε να γίνει μία δεύτερη δοκιμή της πειραματικής διαδικασίας με ένα γνωστό οργανικό υλικό. Το PEDOT:PSS αποτέλεσε το ιδανικό οργανικό πολυμερές καθώς η παρασκευή δειγμάτων από αυτό ήταν μία συνήθης διαδικασία στο εργαστήριο. Επομένως, παρασκευάστηκαν δείγματα PEDOT:PSS και PEDOT:PSS DMSO, μετά από τον ήδη γνωστό τρόπο καθαρισμού, με δοσολογίες και μεθόδους επικάλυψης όπως φαίνονται στον πίνακα 1, και για την στερεοποίηση των δειγμάτων τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα 120°C για δεκαπέντε (15) λεπτά. Καθώς το PEDOT:PSS αποτελεί γνωστό οργανικό ημιαγωγό, δεν χρειάστηκαν να πραγματοποιηθούν EPR μετρήσεις για ένδειξη ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων. Συνεπώς, για την λήψη μετρήσεων αγωγιμότητας, χρειάστηκαν μεταλλικές, χάλκινες επαφές πάνω στο δείγμα. Αυτή τη φορά δεν χρησιμοποιήθηκε η μάσκα του Κεφαλαίου 2.2 (βλ. Εικόνα 5), αλλά μία μάσκα τεσσάρων (4) επαφών (four point probe) για τετραπολική μέτρηση ειδικής αγωγιμότητας.

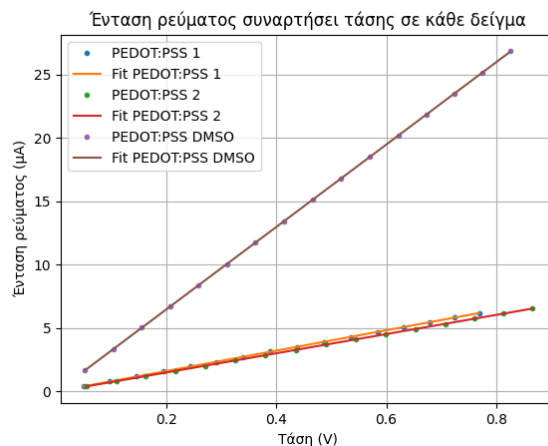


Εικόνα 12: Διάγραμμα ακροδεκτών για τετραπολική μέτρηση ειδικής αγωγιμότητας, με V_{out} να αποτελεί την τάση που εφαρμόζεται στις εξωτερικές επαφές και V_{in} την τάση που λήφθηκε ως μέτρηση



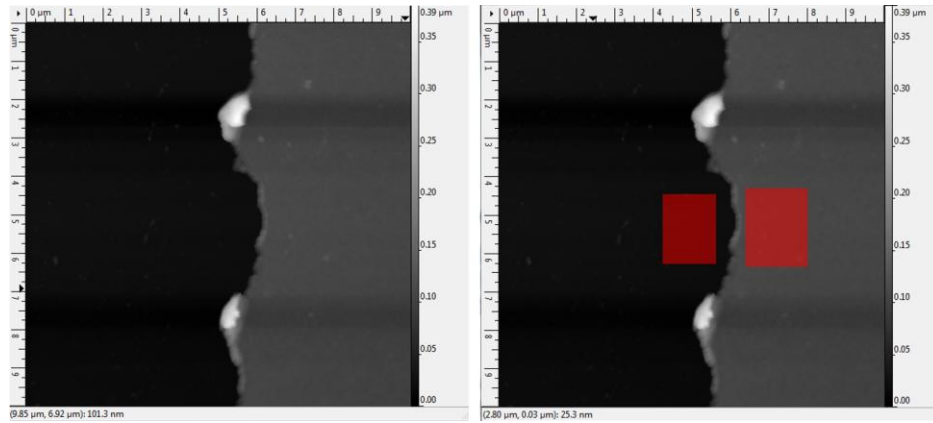
Εικόνα 13: Φωτογραφίες δειγμάτων PEDOT:PSS μετά την παρασκευή τους, και μετά την δημιουργία μεταλλικών επαφών από χαλκό. Στα αριστερά της κάθε φωτογραφίας βρίσκεται το δείγμα διαλύματος PEDOT:PSS DMSO και στα αριστερά το δείγμα διαλύματος PEDOT:PSS. Στην πρώτη φωτογραφία είναι εμφανής η περιπλοκή κατά την παρασκευή του δείγματος, προκαλώντας έτσι ανομοιομορφη επικάλυψη του υποστρώματος.

Με τον τρόπο αυτό εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού στις εξωτερικές επαφές, και λαμβάνονται μετρήσεις για την τάση και την ένταση ρεύματος που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο εσωτερικών επαφών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12. Κατά την παρασκευή των δειγμάτων, υπήρξε μία περιπλοκή προκαλώντας μία ανομοιομορφία στην επικάλυψη του υποστρώματος με το διάλυμα PEDOT:PSS DMSO όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 13. Συνεπώς μπόρεσαν να ληφθούν δύο σειρές από μετρήσεις για το ομοιόμορφο δείγμα ενώ μία σειρά από μετρήσεις για το μη ομοιόμορφο δείγμα. Από το Γράφημα 14 είναι ευδιάκριτη η διαφορά ανάμεσα στο δείγμα PEDOT: PSS και PEDOT:PSS DMSO, το δεύτερο έχει αυξημένη αγωγιμότητα από το πρώτο, όμως αυτό δεν αποτελεί μία καινούργια πληροφορία, καθώς η χρήση του DMSO είναι για τη βελτίωση της αγωγιμότητας των «φιλμ» μέσω δημιουργίας φορέων στο PEDOT:PSS. Για τον υπολογισμό της ειδικής αγωγιμότητας των δειγμάτων, είναι αναγκαία η γνώση των διαστάσεων της μάσκας καθώς και το ύψος του «φιλμ».



Γράφημα 14: Γραφική παράσταση έντασης ρεύματος - τάσης και για τα δύο δείγματα. Είναι εμφανής η υψηλότερη αγωγιμότητα του PEDOT:PSS DMSO από την κλίση της ευθείας που χαρακτηρίζει τα δεδομένα

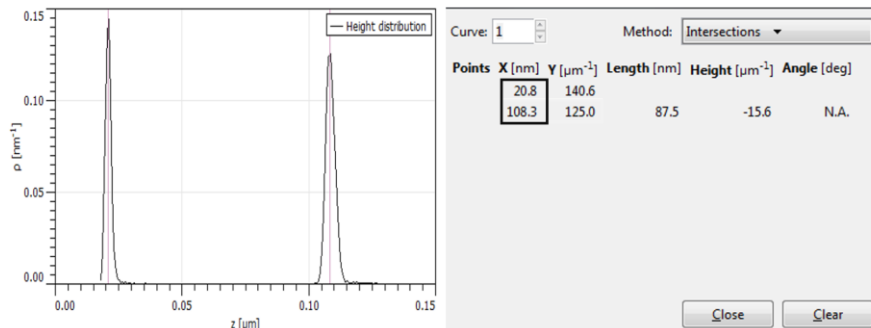
Χρησιμοποιήθηκε παχύμετρο ακριβείας για την μέτρηση των διαστάσεων της μάσκας, που υποδηλώνουν τις διαστάσεις του μήκους των επαφών καθώς και της απόστασης μεταξύ τους και για την μέτρηση του ύψους του δείγματος ήταν απαραίτητη η χρήση του AFM και στα δύο δείγματα. Για τον σκοπό αυτό, χρειαζόταν η δημιουργία δύο επιπέδων στην επιφάνεια των δειγμάτων, όπου η διαφορά του υψόμετρου αυτών θα έδινε το ύψος του ίδιου του «φιλμ». Επομένως, με την χάραξη της επιφάνειας με μία λεπτή βελόνα δημιουργήθηκαν τα δύο επίπεδα. Χρησιμοποιήθηκε η κάμερα του AFM για τον εντοπισμό της κατάλληλης θέσης μέτρησης, με σκοπό την αποφυγή περιοχών με συσσωματώματα του διαλύματος καθώς θα επηρέαζαν την μέτρηση. Ένα παράδειγμα μέτρησης είναι η Εικόνα 14 που εμφανίζει μία περιοχή $100\mu\text{m}^2$ του PEDOT:PSS. Στην εικόνα είναι εμφανείς τα επίπεδα μέτρησης καθώς και κάποια συσσωματώματα δείγματος. Με την βοήθεια του προγράμματος που συντονίζει το μηχάνημα ήταν εφικτή η μελέτη της τοπογραφικής απεικόνισης του δείγματος, και η προσεκτική επιλογή δύο περιοχών προς μελέτη οδήγησε στον υπολογισμό της κατανομή του ύψους των δύο επιφανειών (βλ. Εικόνα 15). Το ανώτατο σημείο της κάθε κατανομής αντιστοιχούσε στο πάχος κάθε επιπέδου, συνεπώς, η αφαίρεσή τους θα κατέληγε στην τιμή του ύψους του δείγματος, με αποτέλεσμα τα δείγματα PEDOT:PSS και PEDOT:PSS DMSO να έχουν πάχος 87.5nm και 91.5nm αντίστοιχα. Επομένως, με την γνώση όλων των αναγκαίων διαστάσεων προσδιορίστηκαν οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας του κάθε δείγματος (βλ. Πίνακα 7), παρουσιάζοντας προβλεπόμενες τιμές που στηρίζονται στην βιβλιογραφία [23].



Εικόνα 14: Αριστερά: Εικόνα που λήφθηκε από την μέτρηση AFM του PEDOT:PSS με διαστάσεις 10µm x 10µm. Στην εικόνα εμφανίζονται τα δύο επίπεδα που δημιουργήθηκαν (μαύρο- επιφάνεια υποστρώματος και γκριζο-επιφάνεια «φιλμ») καθώς και κάποια συσσωματώματα του διαλύματος (άσπρα). Δεξιά: Εικόνα που έγινε επιλογή των περιοχών μελέτης, προσεκτική αποφυγή των συσσωματωμάτων.

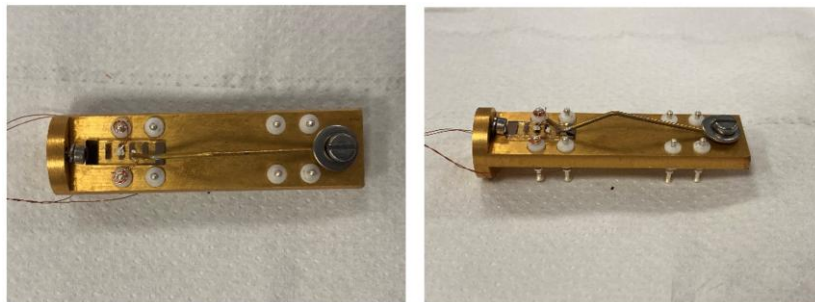
Πίνακας 7: Ειδικές αγωγιμότητες των δειγμάτων PEDOT:PSS και PEDOT:PSS DMSO

	Ειδική Αγωγιμότητα [S/ι]	Σφάλμα [S/m]
PEDOT:PSS	30.6046	0.0099
	28.8032	0.0751
PEDOT:PSS DMSO	118.2121	0.0718



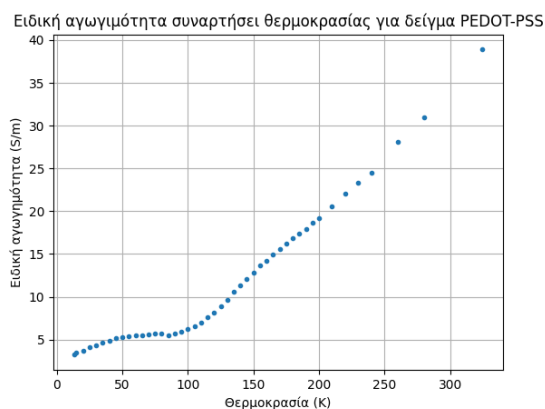
Εικόνα 15: Παρατηρούνται οι κατανομές των παχών της κάθε επιφάνειας, όπως και η επιλογή του υψηλότερου σημείου της κάθε κατανομής για την εύρεση του ύψους

Μετά την επιβεβαίωση της παρασκευής του ορθού δείγματος PEDOT:PSS και PEDOT:PSS DMSO, έγινε η χρήση ενός στον κρυοστάτη, συγκεκριμένα επιλέχθηκε η σειρά επαφών με την μεγαλύτερη ειδική αγωγιμότητα του δείγματος PEDOT:PSS. Αυτήν την φορά η συνδεσμολογία του στον κρυοστάτη ήταν αρκετά πιο δύσκολη και χρειαζόταν κομψή και λεπτεπίλεπτη δουλειά. Έγινε χρήση ασημένιας πάστας για την ένωση των καλωδίων πάνω στο δείγμα, λαμβάνοντας υπόψη τα σύρματα που χρησιμοποιήθηκαν να μην είναι τεντωμένα καθώς με την ψύξη τα υλικά συστέλλονται και θα μπορούσε να οδηγήσει σε διακοπή λήψης μετρήσεων. Για την στήριξη του δείγματος στον κρυοστάτη προστέθηκε ένας μικρός βραχίονας, από αγωγιμα υλικά, χωρίς να επηρεάζει την συνδεσμολογία και το ίδιο το δείγμα (βλ. Εικόνα 16).



Εικόνα 16: Τοποθέτηση δείγματος στο αφαιρετέο κομμάτι του κρυοστάτη με την χρήση μικρού βραχίονα. Επιπρόσθετα φαίνεται και η συγκόλληση των καλωδίων στο δείγμα με την χρήση ασημένιας πάστας

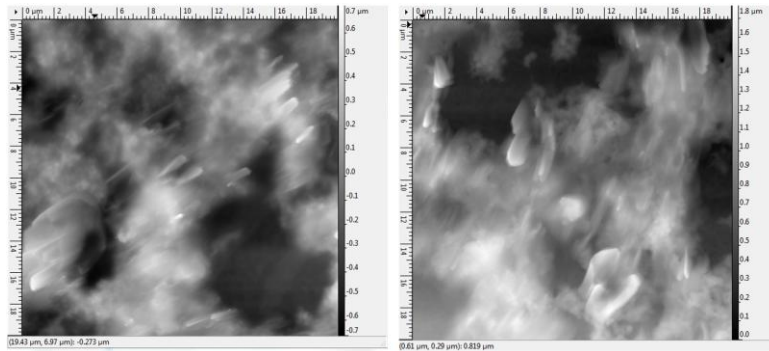
Με την τοποθέτηση του δείγματος στον κρυοστάτη, αφαιρέθηκε ο ατμοσφαιρικός αέρας, δημιουργώντας κενό στο εσωτερικό του, και έπειτα ξεκίνησε η διαδικασία ψύξης. Αυτή τη φορά, αντί να αφήνεται η θερμοκρασία να πέσει σταδιακά από μόνη της και να λαμβάνονται μετρήσεις σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, έγινε χρήση εξωτερικού μηχανισμού για την «ρύθμισή» της. Ο εξοπλισμός που «διάβαζε» τα δεδομένα του αισθητήρα θερμοκρασίας ήταν παράλληλα συνδεδεμένος και με τον μηχανισμό που ήταν υπεύθυνος στην ψύξη. Έτσι ήταν εφικτή η επιλογή μίας θερμοκρασίας στην οποία θα σταθεροποιούταν ο κρυοστάτης. Επομένως, η επιλογή συγκεκριμένων θερμοκρασιών για να γίνει η μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων θα επέφερε πιο εύστοχα αποτελέσματα στις μετρήσεις που πάρθηκαν. Με την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας, λαμβανόταν μία σειρά μετρήσεων έντασης ρεύματος και τάσης για την εύρεση της εξάρτησης της ειδικής αγωγιμότητας του PEDOT:PSS με την αλλαγή της θερμοκρασίας.



Γράφημα 15: Γραφική παράσταση ειδικής αγωγιμότητας συναρτήσει θερμοκρασίας για το δείγμα PEDOT:PSS

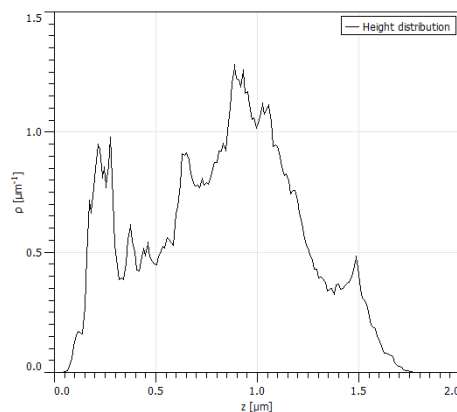
Ως πρώτη παρατήρηση των αποτελεσμάτων ειδικής αγωγιμότητας (βλ. Γράφημα 15) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σημειώνεται η διαφορετική τιμή ειδικής αγωγιμότητας του δείγματος σε θερμοκρασία «δωματίου» (ο αισθητήρας είχε ένδειξη 324.79K) σε περιβάλλον κενού, από ότι σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα. Το αποτέλεσμα σε κενό είναι 38.8954 S/m ενώ σε ατμοσφαιρική πίεση 30.6046 S/m , δηλαδή σχεδόν κατά 8 S/m υψηλότερη ειδική αγωγιμότητα. Ωστόσο, σε σύγκριση με την βιβλιογραφία^[23] δεν αποτελεί ασυνήθιστη συμπεριφορά καθώς αναφέρεται αύξηση της τάξης 10 S/m με την ύπαρξη κενού. Επιπρόσθετα, στο άρθρο υπογραμμίζεται η πτώση της ειδικής αγωγιμότητας από τους 21°C στους -150°C (294-123K) με τιμές 32.0 S/m και 6.50 S/m αντίστοιχα (πτώση στο 20% της αρχικής τιμής). Στην περίπτωση των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το εργαστήριο, φάνηκε μία παρόμοια πτώση της ειδικής αγωγιμότητας, στις ίδιες θερμοκρασίες (293-125K), από 38.8954 S/m σε 8.9318 S/m (πτώση στα 22.96% της αρχικής τιμής). Όμως, στην προηγούμενη λήψη μετρήσεων με την χρήση του κρυοστάτη (κασσίτερο) υπήρξε μία αβεβαιότητα στην βαθμονόμηση του αισθητήρα θερμοκρασίας. Με τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνεται η ορθή λειτουργία του αισθητήρα από χαμηλές θερμοκρασίες έως 125K, αλλά όχι σε υψηλότερες, επομένως η μετακίνηση των θερμοκρασιών κατά 32K πιο κάτω (όπως έγινε στον κασσίτερο) δεν θα οδηγούσε σε ορθά αποτελέσματα. Με την ολοκλήρωση της μελέτης του PEDOT:PSS, αποδείχθηκε εφικτή η λήψη έγκυρων μετρήσεων σε οργανικά δείγματα.

Το επόμενο και τελευταίο βήμα της έρευνας ήταν η λήψη μετρήσεων ειδικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες με δείγματα PANI THF. Συνεπώς, έγινε παρασκευή νέων δειγμάτων με ποσότητα πολυανιλίνης και μέθοδο επικάλυψης όπως αναγράφεται στον Πίνακα 1, καθώς και με την γνωστή πορεία δημιουργίας χάλκινων τετραπολικών επαφών με την χρήση του θαλάμου κενού. Η προσπάθεια αφαίρεσης της τετραπολικής μάσκας από το δείγμα φάνηκε δύσκολη λόγω της κολλώδους επιφάνειας που απέκτησε το δείγμα. Επομένως, αποφεύχθηκε η χάραξη της επιφάνειας για την εύρεση του ύψους της πολυανιλίνης πάνω στο υπόστρωμα, όμως λήφθηκε μέτρηση AFM για την μελέτη της και ίσως την εύρεση του πάχους παράλληλα. Με την λήψη της μέτρησης, εμφανίστηκαν μεγάλες δομές χειρικής πολυανιλίνης, σαν κύλινδροι μέσα στο διάλυμα, σαν νανοράβδοι. Επομένως, για την περαιτέρω μελέτη των μορφών αυτών λήφθηκε και μία δεύτερη μέτρηση, σε μία διαφορετική περιοχή του ίδιου δείγματος (βλ. Εικόνα 17). Και στις δύο φωτογραφίες που λήφθηκαν εντοπίζονται αυτές οι μορφές, όμως στην πρώτη εικόνα παρατηρείται πως οι «ράβδοι» που δημιουργήθηκαν είναι προσανατολισμένοι όλοι προς μία κατεύθυνση. Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα της φυγόκεντρου δύναμης λόγω της διαδικασίας «spin coating», όμως δεν μπορεί να στηριχθεί η αιτία αυτή λόγω της δεύτερης εικόνας.



Εικόνα 17: Φωτογραφίες δείγματος PANI περιοχής $400\mu\text{m}^2$. Αριστερά: πρώτη μέτρηση, Δεξιά: δεύτερη μέτρηση. Και στις δύο φωτογραφίες εμφανίζονται οι νανοράβδοι της πολυανιλίνης. Επιπρόσθετα η ανομοιομορφία της επικάλυψης του φαίνεται με ευκρίνεια

Για την εύρεση του πάχους του δείγματος έγινε ο υπολογισμός της κατανομής της επιφάνειας για την δεύτερη μέτρηση (βλ. Γράφημα 16). Όπως ήταν αντιληπτό η μορφή της κατανομής αυτού του δείγματος δεν έχει διακριτές κορυφές όπως στο δείγμα του PEDOT:PSS (βλ. Εικόνα 15), όμως περιγράφεται από ένα συνεχές φάσμα υψομέτρων. Αν και συνεχές, διακρίνονται δύο κορυφές, στα $0.25\mu\text{m}$ και $0.90\mu\text{m}$ περίπου, και με την σύγκριση αυτών των κορυφών με την εικόνα επιφάνειας, μπορούν να υποτεθούν ως τα ύψη των δύο επιπέδων υποστρώματος και δείγματος. Αφαιρώντας τα πάχη αυτά υπολογίστηκε μία μέση τιμή του ύψους του διαλύματος PANI THF πάνω στο υπόστρωμα (περίπου 650nm). Επομένως, το δείγμα ήταν έτοιμο να τοποθετηθεί στον κρουστάτη για λήψη μετρήσεων έντασης ρεύματος και τάσης και εν τέλει για υπολογισμό της ειδικής του αγωγιμότητας. Το δείγμα τοποθετήθηκε στο αφαιρετέο άκρο του κρουστάτη, καλωδιώθηκε με ασημένια πάστα και στηρίχτηκε από τον βραχίονα, ακριβώς όπως και στο δείγμα PEDOT:PSS.

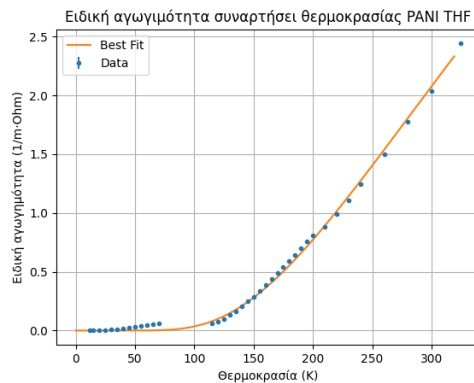


Γράφημα 16:Κατανομή υψόμετρου της επιφάνειας του δείγματος PANI THF. Παρατηρείται συνεχής κατανομή υψόμετρου και όχι διακριτού

Τοποθετώντας το άκρο στον κρουστάτη, σφραγίστηκε και άρχισε η διαδικασία εκκένωσης του ατμοσφαιρικού αέρα, δημιουργώντας κενό για μία τελευταία φορά. Έγινε χρήση της ρύθμισης

της θερμοκρασίας για λήψη μετρήσεων σε σταθερές τιμές, ωστόσο η συλλογή δεδομένων στην περιοχή της απότομης ψύξης δεν κατέστη εφικτή, λόγω της αδυναμίας του κρυστάτη να σταθεροποιηθεί στη ζητούμενη θερμοκρασία. Συνεπώς υπήρξε ένα κενό μετρήσεων σε θερμοκρασίες ανάμεσα σε 70 – 115 K (βλ. Γράφημα 17). Παρόλα αυτά, από τα αποτελέσματα είναι εμφανής η πτώση της ειδικής αγωγιμότητας με την ψύξη του δείγματος PANI THF, η οποία μπορεί να συγκριθεί με την βιβλιογραφία[24]. Αν και στο άρθρο μελετήθηκε το PANI PVA (ντοπαρισμένη μη χειρική ανιλίνη), η συμπεριφορά της ειδικής αγωγιμότητας του φαίνεται να είναι παρόμοια με αυτή των αποτελεσμάτων του εργαστηρίου. Φυσικά, ο κάθε διαλύτης μπορεί να επιφέρει διαφορετικές συνέπειες στις τιμές της ειδικής αγωγιμότητας, όμως δεν παύουν τα δείγματα να αποτελούνται από το ίδιο πολυμερές (PANI). Στο άρθρο αυτό αναγράφεται η εξίσωση (6) η οποία περιγράφει την συμπεριφορά της ειδικής αγωγιμότητας οργανικών ημιαγωγών στην αλλαγή της θερμοκρασίας, η οποία οφείλεται στο variable range hopping (VRH). Δηλαδή στην ευκολία την ευκολία ή δυσκολία των ηλεκτρονίων να μεταπηδούν από την μία αλυσίδα πολυμερούς στην άλλη. Η εξίσωση περιγράφεται από τις παραμέτρους σ_0 , T_0 και γ , όπου σ_0 είναι η τιμή στην οποία συγκλίνει η ειδική αγωγιμότητα του πολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες, T_0 είναι η χαρακτηριστική θερμοκρασία του δείγματος και γ είναι η παράμετρος που εμπεριέχει το dimensionality της πορείας των ηλεκτρονίων στην αλυσίδα. Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (6)$$



Γράφημα 17: Γραφική παράσταση ειδικής αγωγιμότητας - θερμοκρασίας για το δείγμα PANI THF. Στην γραφική παρατηρείται η περιοχή στην οποία ήταν ανέφικτη η συλλογή δεδομένων λόγω αστάθειας της θερμοκρασίας

Πίνακας 8: Αποτελέσματα παραμέτρων εξίσωσης (6) από προσαρμογή δεδομένων

σ_0	T_0	γ
12.7426 ± 4.7051	522.5901 ± 143.0940	1.0729 ± 0.1632

Κεφάλαιο 5

Σύνοψη και Συμπεράσματα

Στην μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν δείγματα λεπτών υμενίων χειρικής πολυανιλίνης με διάφορες μεθόδους επικάλυψης διαλύματος στο υπόστρωμα. Επιβεβαιώθηκε η χειρική φύση των δειγμάτων όχι μόνο σε διάλυμα αλλά και σε λεπτά υμένια με την βοήθεια φασματομέτρου CD. Επιπρόσθετα, δημιουργήθηκαν ηλεκτρικές επαφές με εναπόθεση χαλκού σε κενό (thermal evaporation) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη μετρήσεων έντασης ρεύματος και τάσης. Με την επιβεβαίωση πως τα δείγματα έδιναν λογικά αποτελέσματα αγωγιμότητας, προχωρήσαμε σε συστηματική μελέτη της αγωγιμότητας σε χαμηλότερες. Αφού δημιουργήθηκε η κατάλληλη διάταξη σε κρυστάτη, με τις απαραίτητες καλωδιώσεις για αυτές τις μετρήσεις, έγινε μία πρώτη δοκιμή μετρώντας μεταλλικό δείγμα από κασίτερο. Λαμβάνοντας μετρήσεις αγωγιμότητας του μετάλλου και δεδομένων θερμοκρασίας και χρόνου λειτουργίας, επιβεβαιώθηκε πως η συλλογή δεδομένων του δείγματος εκτός του κρυστάτη ήταν εφικτή. Μία δεύτερη δοκιμή της λειτουργίας του κρυστάτη πραγματοποιήθηκε με την χρήση γνωστού οργανικού υλικού (PEDOT:PSS). Καθώς αποδείχτηκε η αναμενόμενη συμπεριφορά του δείγματος στην αλλαγή της θερμοκρασίας, συντελέστηκε η τελευταία μέτρηση του κρυστάτη με την χρήση δείγματος PANI THF. Η ανάγκη γνώσης του πάχους της πολυανιλίνης στο υπόστρωμα οδήγησε σε ενδιαφέρουσες εικόνες μέσω AFM, με εμφάνιση «νανοράβδων» σε διαφορετικά σημεία του δείγματος. Η συλλογή μετρήσεων έντασης ρεύματος και τάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, οδήγησε σε αποτελέσματα ειδικής αγωγιμότητας του δείγματος PANI THF. Για να συνοψίσουμε, τα αποτελέσματά μας δείχνουν επιτυχημένη δημιουργία χειρικών υμενίων ντοπαρισμένου οργανικού ημιαγωγού με την αναμενόμενη συμπεριφορά αγωγιμότητας σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Βιβλιογραφία

- [1] Griffiths D. J. & Schroeter D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3rd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- [2] Becker A. (2022, November 22). *Quantum Particles Aren't Spinning - So Where Does Their Spin Come From?*. Scientific American. <https://www.scientificamerican.com/article/quantum-particles-arent-spinning-so-where-does-their-spin-come-from/>
- [3] Weil J. A. & Bolton J. R. (2007). *Electron Paramagnetic Resonance* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [4] Kittel C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [5] Griffiths D. J. (2013). *Introduction to Electrodynamics* (4th ed.). Pearson Education, Inc.
- [6] Di Ventura, M., Gutierrez, R., & Cuniberti, G. (2024). *Chirality-induced spin-orbit coupling and spin selectivity* [Preprint]. arXiv. <https://arxiv.org/abs/2502.09338>
- [7] Coatings Directory. (2024, July 2). *Guide to spin coating processes*. <https://coatingsdirectory.com/blog/guide-to-spin-coating-processes/>
- [8] Spin Coater. (2019). *What is spin coating?* <https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>
- [9] Angstrom Engineering. (2025). *Resistive thermal evaporation*. <https://angstromengineering.com/tech/resistive-thermal-evaporation/>
- [10] Mattox D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (2nd ed.). William Andrew.
- [11] van der Est, A. (2016). *EPR basics* [PDF]. Brock University. <https://221opc.chem.uic.edu/nmr/downloads/2016-03-van-der-Est-EPR-Basics.pdf>

- [12] University of Kansas NMR Laboratory. (2023). *Things to know before operating an EPR spectrometer* [PDF]. [https://nmrlab.ku.edu/sites/nmrlab/files/documents/Things to know before operating a n EPR Spectrometer 230405.pdf](https://nmrlab.ku.edu/sites/nmrlab/files/documents/Things%20to%20know%20before%20operating%20an%20EPR%20Spectrometer%20230405.pdf)
- [13] Oxford Instruments. (2025). *How does an AFM microscope work?* <https://afm.oxinst.com/outreach/how-does-an-afm-microscope-work>
- [14] Nicolaides, C. (2023). *Unraveling the Spin Current Control in Solution – Processed – Organic Material Systems* [Doctoral dissertation, UCY]. UCY Department of Physics. <https://gnosis.library.ucy.ac.cy/handle/7/65748>
- [15] Quintanilla, M. A. S. (2013). Surface analysis using contact mode AFM. In Q. J. Wang & Y. W. Chung (Eds.), *Encyclopedia of tribology*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_323
- [16] Nanoscience Instruments. (n.d.). *Atomic Force Microscopy (AFM) – Principle and Modes*. <http://www.nanoscience.de/HTML/methods/afm.html>
- [17] Alessandrini, A., & Facci, P. (2005). *AFM: a versatile tool in biophysics*. *Measurement Science and Technology*, 16(6), R65–R92. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/6/roi>
- [18] Hasini A. (2023, May 12). *What is the difference between interatomic and intermolecular forces?* Pediaa. <https://pediaa.com/what-is-the-difference-between-interatomic-and-intermolecular-forces/>
- [19] Nanyang Technological University. (n.d.). *An introduction to circular dichroism spectroscopy*. <https://www.ntu.edu.sg/docs/librariesprovider12/default-document-library/circular-dichroism.pdf>
- [20] Chemical Instrumentation Facility. (2012, February 7). *Jasco J-715 CD operating instructions*. Iowa State University. <https://www.cif.iastate.edu/files/inline-files/Jasco%20manual.pdf>
- [21] INOXCVA. (2025, March 26). *What is a cryostat and how does it work?* <https://inoxcva.com/blog/what-is-a-cryostat-and-how-does-it-work/>

- [22] Mitchinson, S. (2022, August). *What is a cryostat?* Oxford Instruments. <https://andor.oxinst.com/learning/view/article/what-is-a-cryostat>
- [23] Zhou, J., Anjum, D. H., Chen, L., Xu, X., Ventura, I. A., Jiang, L., & Lubineau, G. (2014). The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses. *J. Mater. Chem. C*, 2(46), 9903–9910. <https://doi.org/10.1039/c4tc01593b>
- [24] Gosh, M., Barman, A., De, S. K., & Chatterjee, S. (1997). Low temperature electrical conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends. *Solid State Communications*, 103(11), 629–633. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(97\)00236-6](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(97)00236-6)
- [25] Roos G. & Roos C. (2015). *Organic Chemistry Concepts*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801699-2.00003-1>.
- [26] Behera, S. K., Moioli, M., Cococcioni, M., Sala, R., Karmakar, A. R., & Martinazzo, R. (2025). Relativistic dynamics and electron transport in isolated chiral molecules. *arXiv*. <https://arxiv.org/abs/2412.18413v2>
- [27] Manaf, A., Hafizah, M. A. E., Riyadi, A. F., & Andreas. (2019). Electrical conductivity of polyaniline (PANI) assisted by anionic surfactant through emulsion polymerization technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 1153, 012067. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1153/1/012067>