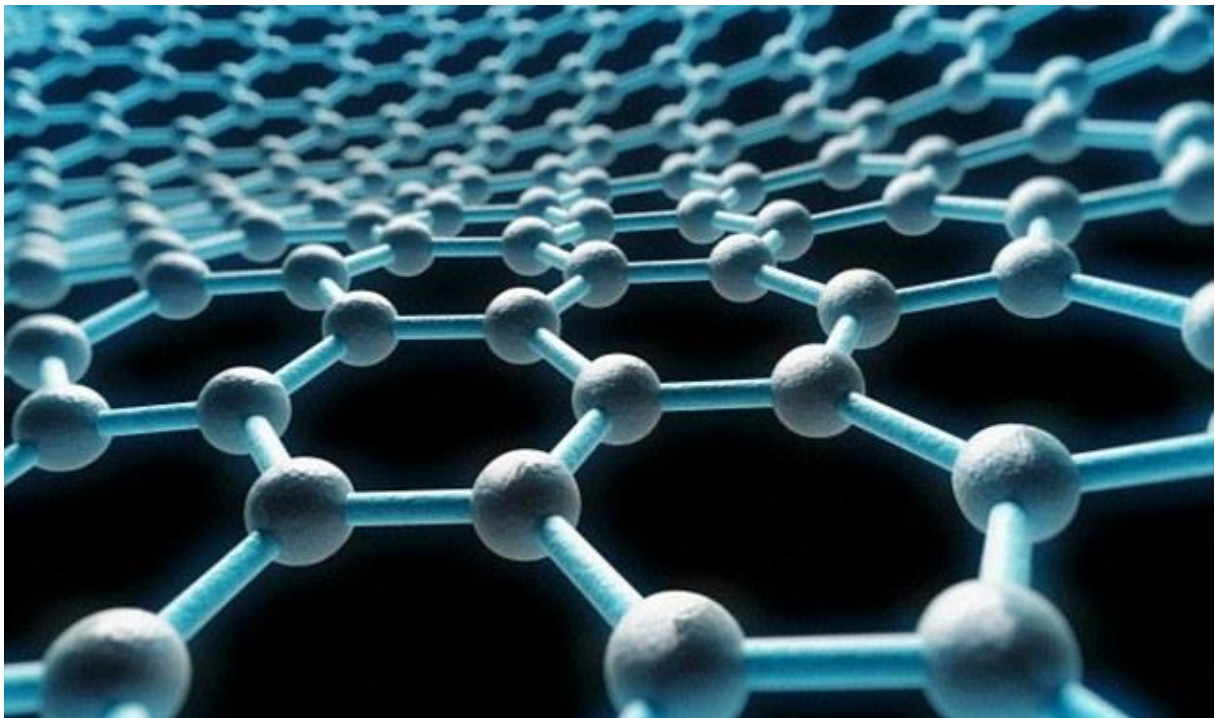


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΒΛΕΨΗ  
ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ  
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**



**ΧΡΙΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ΛΑΜΠΡΟΣ Α.Μ. 5685**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΠΑΤΡΑ 2016**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το έργο αυτό αποτελεί πτυχιακή εργασία για το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας Πάτρας και αναφέρεται στην αριθμητική πρόβλεψη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς των φύλλων γραφενίου με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Τα φύλλα γραφενίου τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων και επιστημόνων χάρη στις μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους, που τα κάνουν εξαιρετικά χρήσιμα σε πάρα πολλές εφαρμογές. Δύο Ρώσοι ερευνητές κέρδισαν το βραβείο Νόμπελ στη Φυσική το 2010 ύστερα από την ενασχόλησή τους και τις έρευνές τους πάνω στο γραφένιο. Τα συγκεκριμένα υλικά ολοένα και εισχωρούν στη ζωή μας μέσω της τεχνολογίας έχοντας ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφορετικών μεθόδων προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους.

Στην πτυχιακή αυτή εργασία προτείνεται μια αριθμητική μέθοδος βασισμένη στα πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε σε φύλλα γραφενίου διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών.

Ακόμη, είναι υποχρέωση μου να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γιαννόπουλο Ι. Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση καθόλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η νανοτεχνολογία είναι ένας ραγδαία εξελισσόμενος τομέας στην εποχή μας. Χρησιμοποιείται σε όλο και περισσότερες εφαρμογές έχοντας ως αποτέλεσμα την εξοικείωση του κοινού με τον όρο αυτό. Η νανοτεχνολογία πραγματεύεται υλικά και κατασκευές καθώς και εφαρμογές τους, σε τομείς όπως είναι τα τεχνολογικά υλικά, τα ηλεκτρονικά, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι αισθητήρες και οι μηχανές σε επίπεδο νανοκλίμακας. Η ουσιαστική πρόοδος στην επιστημονική περιοχή της νανοτεχνολογίας κατά την τελευταία δεκαετία, οφείλεται σε μία σειρά από σημαντικές εξελίξεις σε διάφορους συμπληρωματικούς τομείς, όπως οι ανακαλύψεις του γραφενίου, των νανοσωλήνων και των φουλερενίων.

Στην παρούσα εργασία προτείνεται μία αριθμητική μέθοδος για την μοντελοποίηση φύλλων γραφενίου η οποία βασίζεται στην αποκλειστική χρήση πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου, για την προσομοίωση των διατομικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων άνθρακα οι οποίες εξαρτώνται από το δυναμικό πεδίο που αναπτύσσεται γύρω από αυτά. Για την προσομοίωση αυτών των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιούνται μαθηματικές εκφράσεις της δυναμικής ενέργειας που παρέχονται από την μοριακή χημεία και είναι εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Τα δυναμικά αυτά προσομοιώνονται έπειτα μέσω γραμμικών ελαστικών πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου κατάλληλης δυσκαμψίας. Τα φύλλα γραφενίου μοντελοποιούνται σε ατομιστικό επίπεδο, δηλαδή λαμβάνεται υπ' όψιν η σχετική θέση των ατόμων άνθρακα σε νανοεπίπεδο. Στα μοντέλα που προκύπτουν επιβάλλονται κατάλληλες φορτίσεις και στηρίξεις, αλλά και περιβαλλοντικές συνθήκες για την εξαγωγή αποτελεσμάτων που έχουν να κάνουν με το μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο διάτμησης και το λόγο Poisson.

Η παρούσα πτυχιακή είναι οργανωμένη σε κεφάλαια όπως αναλύεται παρακάτω.

Η εισαγωγή πραγματεύεται μια γενική και σύντομη παρουσίαση του επιστημονικού τομέα, καθώς και μια επιφανειακή αναφορά στη μοριακή μηχανική.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικά κάποια στοιχεία για το γραφένιο, ακόμη γίνεται αναφορά των ιδιοτήτων του, των μέσων παραγωγής του αλλά και μια σύντομη αναφορά στη βασική βιβλιογραφία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη νανοτεχνολογία και τη νανομηχανική.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτεταμένη αναφορά στις νανοδομές του γραφίτη αλλά και στις διατομικές αλληλεπιδράσεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των ιδιοτήτων του γραφενίου αλλά και των φύλλων γραφίτη.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η σύνθεση του γραφενίου και των φύλλων γραφίτη.

Στο έκτο κεφάλαιο αναλύονται οι ατέλειες και οι τύποι ατελειών του γραφενίου.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζεται το υπολογιστικό μοντέλο που έχουμε δουλέψει στην παρούσα πτυχιακή.

Στο όγδοο κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγει το παρών έργο σύμφωνα πάντα με την προτεινόμενη μέθοδο.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>ii</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	<b>v</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
<b>1. ΓΡΑΦΕΝΙΟ</b> .....	<b>3</b>
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	3
1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ.....	4
1.2.1 Σχεδιαστικές μέθοδοι.....	5
1.2.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου.....	5
1.2.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη πάνω σε υποστρώματα μετάλλου.....	6
1.2.4 Πυρόλυση του αιθοξειδίου του νατρίου (sodium ethoxide).....	6
1.2.5 Μείωση του οξειδίου του γραφίτη.....	7
1.2.6 Από νανοσωλήνες.....	7
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	7
1.3.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	8
1.3.2 Οπτικές ιδιότητες.....	8
1.3.3 Στροφορμή.....	8
1.3.4 Οξείδιο του γραφενίου.....	9
1.3.5 Θερμικές ιδιότητες.....	9
1.3.6 Μαγνητικές ιδιότητες.....	9
1.3.7 Μηχανικές ιδιότητες.....	10
1.4 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	11
<b>2. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ</b> .....	<b>14</b>
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	14
2.2 ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	16
2.3 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	17
2.4 ΝΑΝΟΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	19
2.5 ΝΑΝΟΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	21
2.6 ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΗ.....	22
2.7. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ LASER.....	24
2.8. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	29

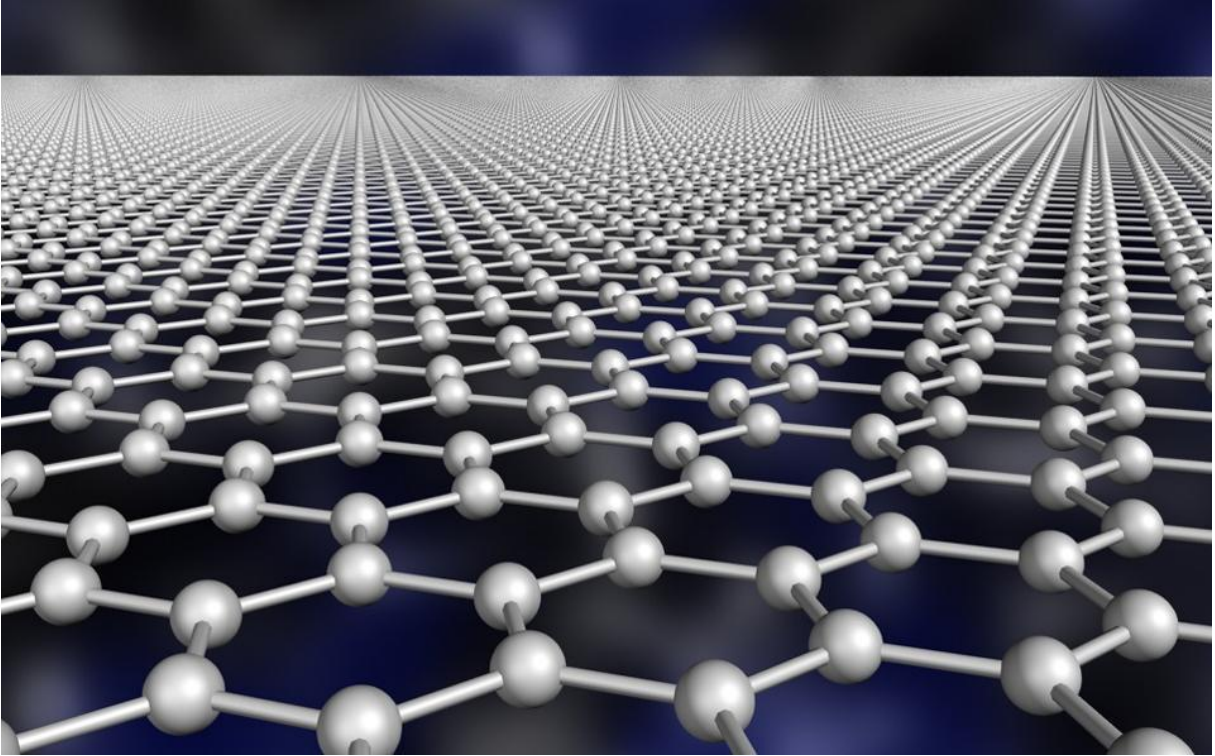
<b>3.</b>	<b>ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ.....</b>	<b>31</b>
3.1	ΝΑΝΟΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	31
3.2	ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΟΡΦΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	33
3.2.1	Νανοδομή γραφενίου.....	34
3.2.2	Νανοδομή γραφίτη.....	37
3.2.3	Φύλλα γραφενίου και γραφιτικές στοιβάδες ως μονοδιάστατα και μηδενικών διαστάσεων συστήματα.....	39
3.2.4	Διαδίκτυα Schwarzites και νανοσωλήνων.....	39
3.3	Διατομικές αλληλεπιδράσεις.....	41
<b>4.</b>	<b>ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....</b>	<b>42</b>
4.1	ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	42
4.2	ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	45
4.3	ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	45
<b>5.</b>	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....</b>	<b>47</b>
5.1	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ (CVD).....	47
5.2	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	48
5.3	ΓΡΑΦΙΤΙΚΕΣ ΝΙΦΑΔΕΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	50
5.4	ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	51
<b>6.</b>	<b>ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....</b>	<b>55</b>
6.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....	55
<b>7.</b>	<b>ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....</b>	<b>59</b>
7.1	ΘΕΡΜΟΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	59
7.3	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	62
<b>8.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>67</b>
<b>9.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>75</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>76</b>

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υλοποίηση ενός τεχνολογικού συστήματος απαιτεί γνώση από τους σχεδιαστές να περιγράψουν πως τα στοιχεία του συστήματος μπορούν να κατασκευαστούν. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να γίνει σωστή συναρμολόγηση αλλά και παρατήρηση για το πως συμπεριφέρονται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Οι ερευνητές της νανοτεχνολογίας εφαρμόζουν διάφορες μεθόδους για τη μοντελοποίηση ποικίλων συστημάτων. Η κβαντική χημεία, η μοριακή δυναμική, η δομική μηχανική αλλά και οι προσεγγίσεις μηχανικής συνεχούς μέσου είναι μερικές από αυτές.

Πιο συγκεκριμένα το γραφένιο είναι ένα μονοστρωματικό επίπεδο από άτομα άνθρακα καλά συσκευασμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών (Φύλλα Γραφενίου) (Εικόνα 1), και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένο σε (0D) φουλερένια, τυλιγμένο σε (1D) νανοσωλήνες ή να στοιβάζονται σε (3D) γραφίτη. Πρόσφατες μελέτες ανέφεραν ότι τα Φύλλα Γραφενίου με πλάτος μικρότερο των δέκα νανομέτρων μπορούν να κατασκευαστούν με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις [1]. Έχει επίσης προταθεί, για την παραγωγή στενών Φύλλων Γραφενίου οποιουδήποτε θεμιτού μεγέθους και σχήματος των απολήξεων του, η κατά μήκος κοπή νανοσωλήνων άνθρακα μέσω πλάσματος. Η υπόσχεση για την μελλοντική χρήση των φύλλων γραφενίου, ως κορυφαίων δομικών εξαρτημάτων σε κατασκευές νανοκλίμακας, προϋποθέτει την κατανόηση της εξάρτησης της θερμομηχανικής τους απόκρισης, από το πλάτος τους, το μήκος τους καθώς επίσης και από την γωνία μεταξύ των εξαγώνων άνθρακα κατά το μήκος τους. Οι θεωρητικές προσεγγίσεις έχουν επικρατήσει, καθώς μπορούν να παρέχουν αξιότιμη συμβολή στη διερεύνηση των παραπάνω προβλημάτων, μιας και οι πειραματικές διαδικασίες παρουσιάζουν δυσκολίες και πολυπλοκότητες.



**Εικόνα 1:** Πλέγμα κυψελών στο γραφένιο



# 1. ΓΡΑΦΕΝΙΟ

## 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος γραφένιο χρησιμοποιήθηκε στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα. Εκείνη την περίοδο, μεγαλύτερα μόρια ή φύλλα γραφενίου (έτσι ώστε να μπορούν να θεωρηθούν ως πραγματικά απομονωμένοι δυσδιάστατοι κρύσταλλοι) δεν μπορούσαν να δημιουργηθούν. Οι στρώσεις γραφίτη, αρχής γενομένης από τη δεκαετία του 1970, προέρχονταν από κρυσταλλική αύξηση από τα άλλα υλικά. Το «κρυσταλλικά αυξανόμενο γραφένιο», όπως μπορούμε να το ονομάσουμε, αποτελείται από ένα μονοατομικού πάχους εξαγωνικό πλέγμα των  $sp^2$  δεσμών των ατόμων άνθρακα, όπως και στο αυτοτελές γραφένιο. Ωστόσο, υπάρχει σημαντική μεταφορά φορτίου από το υπόστρωμα στο κρυσταλλικά αυξανόμενο γραφένιο και σε ορισμένες περιπτώσεις υβριδοποίησης μεταξύ των  $d$  τροχιακών των ατόμων υποστρώματος και των τροχιακών  $\pi$  του γραφενίου, η οποία μεταβάλλει σημαντικά την ηλεκτρονική δομή του κρυσταλλικά αυξανόμενου γραφενίου.

Στρώσεις γραφίτη παρατηρήθηκαν με μικροσκόπια μετάδοσης ηλεκτρονίων (transmission electron microscope, TEM) σε ακατέργαστα υλικά, ιδίως σε αιθάλη που λήφθηκε με χημική αποφλοιώση. Επίσης έγιναν αρκετές προσπάθειες για να κατασκευαστούν πολύ λεπτές ταινίες από γραφίτη με μηχανική αποφλοιώση (από το 1990 και μέχρι μετά το 2004), αλλά κανένα από αυτά που παρήχθησαν δεν ήταν λεπτότερο των 50 με 100 στρωμάτων.

Το έτος 2004 έγινε το σημαντικότερο βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου, όταν ο Andre Geim και ο Konstantin Novoselov, στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ της Αγγλίας, κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη. Οι δύο φυσικοί απομόνωσαν το γραφένιο από ένα κομμάτι γραφίτη χρησιμοποιώντας συνηθισμένη κολλητική ταινία καταφέρνοντας να αποσπάσουν από τον γραφίτη μια στρώση με πάχος όσο ένα άτομο άνθρακα (Σχήμα 1.1).

Οι ερευνητές έβγαλαν στρώματα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό διοξείδιο του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου σε μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Αυτό το πρωτότυπο πείραμα τους διασφάλισε το βραβείο νόμπελ το 2010. Από εκείνη την στιγμή, όλο και περισσότεροι επιστήμονες προσελκύονται από τις προοπτικές αυτού του νέου υλικού.



Σχήμα 1.1: Απομόνωση γραφενίου

## 1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Το γραφένιο ακόμα και σήμερα είναι ένα από τα ακριβότερα υλικά και για αυτό το λόγο ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στις μεθόδους παραγωγής του. Το μικρομηχανικά παραγόμενο γραφένιο μονής ή διπλής στρώσης, πωλείται από 0.5 έως 3 λίρες ανά  $\mu\text{m}^2$ . Μπορεί όμως να προκύψει πιο οικονομικό, ως οξειδίο του γραφενίου (GO), το οποίο αν και κοστολογείται στα 20 - 30 \$/gr, τιμή που δεν μπορεί να συγκριθεί με των νανοσωλήνων άνθρακα (1 με 2 \$/gr), με κλιμάκωση της παραγωγής και με ανακύκλωση των όξινων αποβλήτων που παράγει η διαδικασία, το κόστος θα μπορέσει να μειωθεί σημαντικά και να κάνει το γραφένιο πιο ανταγωνιστικό στην αγορά.

Η επικρατέστερη από τις τεχνικές που έχουν προταθεί για μαζική παραγωγή, αφορά την παραγωγή φύλλων οξειδίου του γραφενίου, το οποίο στη συνέχεια ανάγεται με χημικές μεθόδους ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο και να μείνει καθαρό γραφένιο. Παρακάτω αναφέρονται οι μέθοδοι παραγωγής γραφενίου και η διαδικασία που ακολουθείται για την κάθε μια.

### 1.2.1 Σχεδιαστικές μέθοδοι

Το 2004, Ρώσοι ερευνητές πήραν γραφένιο από μηχανική αποφλοΐωση του γραφίτη. Χρησιμοποίησαν συνεκτική ταινία για να χωρίσουν επανειλημμένα κρυστάλλους γραφίτη σε όλο και περισσότερο λεπτότερα κομμάτια. Η ταινία με τις επικολλημένες οπτικά διαφανείς νιφάδες διαλύθηκε σε ακετόνη και μετά από μερικά περαιτέρω βήματα, οι νιφάδες συμπεριλαμβανομένων των μονοστρωμάτων είχαν κατακαθίσει σε ένα πλακίδιο πυριτίου. Τα μεμονωμένα ατομικά στρώματα απομονώθηκαν σε ένα οπτικό μικροσκόπιο.

Ένα χρόνο αργότερα, οι ερευνητές απλοποίησαν την τεχνική και άρχισαν την ξηρά απόθεση, αποφεύγοντας το στάδιο που το γραφένιο επιπλέει σε ένα υγρό. Οι σχετικά μεγάλοι κρυσταλλίτες (πρώτα, μόνο μερικά μικρόμετρα σε μέγεθος αλλά, τελικά, μεγαλύτεροι από 1 χιλιοστό και ορατοί με γυμνό μάτι) λήφθηκαν από αυτή την τεχνική. Αναφέρεται συχνά ως μέθοδος κολλητικών ταινιών ή σχεδιαστική μέθοδος. Το τελευταίο όνομα εμφανίστηκε επειδή η ξηρά απόθεση μοιάζει με σχέδιο ενός κομματιού γραφίτη.

Το κλειδί για την επιτυχία ήταν πιθανώς η χρήση της υψηλής ρυθμοαπόδοσης οπτικής αναγνώρισης του γραφενίου σε κατάλληλα επιλεγμένο υπόστρωμα, το οποίο παρέχει μια μικρή αλλά αξιοπρόσεχτη οπτική αντίθεση.

### 1.2.2 Κρυσταλλική ανάπτυξη σε καρβίδιο πυριτίου

Η θέρμανση καρβιδίου του πυριτίου σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1100 °C), είναι μια άλλη μέθοδος, για να παρασκευαστεί γραφένιο. Η διαδικασία αυτή παράγει ένα δείγμα μεγέθους που εξαρτάται από το μέγεθος του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος SiC. Η επιφάνεια του καρβιδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται για τη δημιουργία γραφενίου, το πυρίτιο ή ο άνθρακας, επηρεάζουν ιδιαίτερα το πάχος, την κινητικότητα και την πυκνότητα του φορέα γραφενίου.

Πολλές σημαντικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν βρεθεί στο γραφένιο που παράγεται με αυτή τη μέθοδο. Για παράδειγμα, ο ηλεκτρονιακός δεσμός δομής (αποκαλούμενη δομή κώνου Dirac), έχει απεικονιστεί πρώτα σε αυτό το υλικό. Ασθενής αντι-εντόπιση παρατηρείται σε αυτό το υλικό και όχι κατά την αποφλοΐωση του γραφενίου που παράγεται από τη μέθοδο του ίχνους του μολυβιού. Εξαιρετικά μεγάλη, ανεξάρτητης της θερμοκρασίας, κινητικότητα παρατηρήθηκε σε SiC επιταξιακό γραφένιο. Προσεγγίζει αυτή του αποφλοιωμένου γραφένιο τοποθετημένου σε οξείδιο του πυριτίου, αλλά εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλότερη από τη κινητικότητα του απομονωμένου γραφένιο που παράγεται με τη σχεδιαστική μέθοδο. Πιο πρόσφατα, το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall έχει παρατηρηθεί σε γραφένιο με επιφάνεια πυριτίου και επιφάνεια άνθρακα του καρβιδίου του πυριτίου.

Το κρυσταλλικά αυξανόμενο γραφένιο σε καρβίδιο του πυριτίου μπορεί να πατενταριστεί χρησιμοποιώντας τυποποιημένες μεθόδους μικροηλεκτρονικής. Η δυνατότητα των μεγάλων ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών ειδών σε SiC κρυσταλλικά αναπτυσσόμενο γραφένιο προτάθηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους ερευνητές στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Τζόρτζια, μόνο δύο μήνες μετά την ανακάλυψη των απομονωμένων γραφενίων με τη σχεδιαστική μέθοδο. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για το γραφένιο με βάση τα ηλεκτρονικά εφαρμόστηκε το 2003 και εκδόθηκε το 2006. Από τότε, έχουν γίνει σημαντικά βήματα. Το 2008, οι ερευνητές στο MIT Lincoln Lab παρήγαγαν εκατοντάδες τρανζίστορ σε ένα μόνο chip και το 2009 πολύ υψηλής συχνότητας τρανζίστορ παράχθηκαν στο Ερευνητικό Εργαστήριο Χιούζ σε μονοστρωματικό γραφένιο πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου.

### **1.2.3 Κρυσταλλική ανάπτυξη πάνω σε υποστρώματα μετάλλου**

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί την ατομική δομή ενός υποστρώματος μετάλλου για την έναρξη της ανάπτυξης του γραφενίου. Το γραφένιο που καλλιεργείται πάνω σε ρουθίνιο δεν αποφέρει συνήθως δείγμα γραφενίου με ομοιόμορφο πάχος στρωμάτων και η σύνδεση μεταξύ του κατώτερου στρώματος γραφενίου και του υποστρώματος μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες των στρωμάτων άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, το γραφένιο που καλλιεργείται πάνω σε ιρίδιο είναι πολύ αδύναμα συνδεδεμένο, με ομοιόμορφο πάχος, και μπορεί να έχει πολύ καλή διάταξη. Όπως και σε πολλά άλλα υποστρώματα, το γραφένιο πάνω σε ιρίδιο είναι ελαφρά κυματιστό. Λόγω της διάταξης του μεγάλου άξονα αυτών των κυματισμών, γίνεται ορατή η δημιουργία μικροκενών στους ηλεκτρονιακούς δεσμούς της δομής (κώνου Dirac). Υψηλής ποιότητας φύλλα ολιγοστρωματικού γραφενίου που υπερβαίνει το  $1 \text{ cm}^2$  (0,2 τετραγωνικές ίντσες) έχουν συντεθεί μέσω χημικής απόθεσης ατμού πάνω σε λεπτές ταινίες νικελίου. Αυτά τα φύλλα έχουν μεταφερθεί με επιτυχία σε διαφορά υποστρώματα διασφαλίζοντας την απόδειξη της βιωσιμότητας για πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές. Μια βελτίωση της τεχνικής αυτής έχει βρεθεί στα φύλλα χαλκού, όπου η ανάπτυξη σταματά αυτόματα μετά από ένα μονό στρώμα γραφενίου και μπορούν να δημιουργηθούν μεγάλες ταινίες γραφενίου.

### **1.2.4 Πυρόλυση του αιθοξειδίου του νατρίου (sodium ethoxide)**

Μια δημοσίευση έχει περιγράψει μια διαδικασία για την παραγωγή γραφενίου ποσοτήτων γραμμάρια, από τη μείωση της αιθανόλης από νάτριο, ακολουθούμενη από την πυρόλυση των παραγώγων του αιθοξειδίου, καθώς και το πλύσιμο με νερό για την αφαίρεση των αλάτων νατρίου.

### **1.2.5 Μείωση του οξειδίου του γραφίτη**

Η μείωση του οξειδίου του γραφίτη ήταν πιθανώς η ιστορικά πρώτη μέθοδος σύνθεσης γραφενίου. Ο P. Boehm ανέφερε μονοστρωματικές νιφάδες οξειδίου του γραφίτη από το 1962. Σε αυτό το πρώιμο έργο αποδείχθηκε η ύπαρξη μονοστρωματικών νιφάδων οξειδίου του γραφίτη. Η συμβολή του Boehm πρόσφατα αναγνωρίστηκε από τον νομπελίστα για την έρευνα του πάνω στο γραφένιο, Andre Geim. Η αποφλοίωση οξειδίου του γραφίτη μπορεί να επιτευχθεί με ταχεία θέρμανση και να παράγει σε μεγάλο βαθμό εξαπλωμένη σκόνη άνθρακα με μικρό ποσοστό νιφάδων γραφενίου. Η μείωση μονοστρωματικών φιλμ οξειδίου του γραφίτη π.χ. από υδραζίνη, ανόπτηση σε αργό/υδρογόνο, αναφέρθηκε ότι παράγει φιλμ γραφενίου. Ωστόσο, η ποιότητα του γραφενίου που παράγεται από μείωση του οξειδίου του γραφίτη είναι χαμηλότερη συγκρινόμενη με π.χ. το γραφένιο που προέρχεται με την τεχνική Scotch tape και οφείλεται στην ελλιπή απομάκρυνση των διάφορων λειτουργικών ομάδων με τις υπάρχουσες μεθόδους μείωσης.

### **1.2.6 Από νανοσωλήνες**

Αναφέρθηκαν πειραματικές μέθοδοι για την παραγωγή κορδελών γραφενίου, αποτελούμενες από το κόψιμο ανοικτών νανοσωλήνων. Σε μία τέτοια μέθοδο, νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι ανοιχτοί σε διάλυμα με δράση υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος. Σε μία άλλη μέθοδο, νανοκορδέλες γραφενίου παράγονται με εγχάραξη πλάσματος νανοσωλήνων που είναι εν μέρει ενσωματωμένοι σε πολυμερή φιλμ.

## **1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

Το γραφένιο αποτελείται από εύκαμπτα, ημιδιαφανή και υπέρλεπτα στρώματα από άτομα άνθρακα και είναι εξαιρετικά καλός αγωγός ηλεκτρισμού. Είναι ο πρώτος δισδιάστατος κρύσταλλος που γνωρίζουμε. Ως υλικό είναι σκληρότερο από το διαμάντι και περίπου 300 φορές δυνατότερο από το ατσάλι. Το πιο εντυπωσιακό όμως είναι ότι αυτοί οι κρύσταλλοι μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους, ώστε να μας δώσουν νέα υλικά που θα πληρούν τις ανάγκες διάφορων βιομηχανιών (αυτοκινητοβιομηχανία, ηλεκτρονική, αποθήκευση ενέργειας, αεροδιαστημική, επικοινωνίες και πολλές άλλες).

### 1.3.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημιμέταλλο ή μηδενικού κενού ημιαγωγός. Το σημείο εκκίνησης για την εξεύρεση της δομής των ζωνών του γραφίτη, είναι η κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου. Συνειδητοποιήθηκε νωρίς ότι η σχέση  $E - k$  είναι γραμμική για χαμηλές ενέργειες κοντά στις έξι γωνίες των δισδιάστατων εξαγωνικών ζωνών Brillouin, που οδηγεί σε μηδενική ενεργή μάζα για τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Λόγω αυτής της γραμμικής διασποράς, σε χαμηλές ενέργειες, τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια και η σχέση  $E - k$  περιγράφεται από την εξίσωση του Dirac για σωματίδια με spin  $\frac{1}{2}$ . Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια και οι οπές ονομάζονται φερμιόνια Dirac, και οι έξι γωνίες της ζώνης Brillouin ονομάζονται σημεία Dirac.

### 1.3.2 Οπτικές ιδιότητες

Ακόμη, το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες το οποίο το οφείλει στις μοναδικές του ηλεκτρονικές ιδιότητες οι οποίες παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη αδιαφάνεια για μια ατομική μονή στρώση, με εκπληκτικά απλή τιμή: απορροφά  $\alpha \approx 2.3\%$  του λευκού φωτός, όπου  $\alpha$  είναι η σταθερά της τέλει δομής. Αυτό έρχεται ως συνέπεια της ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονικής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου το οποίο αναδεικνύει ηλεκτρόνια και οπές κωνικής ζώνης που συναντιούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac που είναι ποιοτικά διαφορετικό από τις πιο κοινές τετραγωνικές συμπαγείς ζώνες. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά, αλλά η μέτρηση δεν είναι αρκετά ακριβής ώστε να αποδειχθεί με άλλες τεχνικές για τον καθορισμό της σταθεράς της τέλει δομής. Πρόσφατα έχει καταδειχθεί ότι το κενό ζωνών του γραφενίου μπορεί να συντονιστεί από 0 έως 0.25 eV (περίπου 5 μικρόμετρα μήκος κύματος) με εφαρμογή της τάσης σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field-effect transistor, FET) διπλής πύλης διπλοστρωματικού γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου. Η οπτική απόκριση των νανοκορδέλων γραφενίου έχει αποδειχθεί να είναι συντονίσιμη σε περιβάλλον τεραχέρτζ (THz) μέσω ενός εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου.

### 1.3.3 Στροφορμή

Το γραφένιο θεωρείται ιδανικό υλικό για την σπιντρονική λόγω της χαμηλής αλληλεπίδρασης της τροχιάς σπιν και επίσης λόγω της σχεδόν απουσίας της πυρηνικής μαγνητικής ροπής στον άνθρακα. Ηλεκτρικό ρεύμα περιστροφής (spin-current) έγχυσης και αντίχενυσης στο γραφένιο

παρουσιάστηκε πρόσφατα σε θερμοκρασία δωματίου. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί σπιν συνοχής μήκους πάνω από 1  $\mu\text{m}$  σε θερμοκρασία δωματίου και ο έλεγχος του ρεύματος περιστροφής του σπιν σε μια ηλεκτρική είσοδο παρατηρήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία.

### 1.3.4 Οξείδιο του γραφενίου

Με την διασπορά οξειδωμένου και χημικά κατεργασμένου γραφίτη σε νερό, και χρησιμοποιώντας τεχνικές κατασκευής χαρτιού, οι μονοστρωματικές νιφάδες σχηματίζουν ένα μονό φύλλο με πολύ ισχυρούς δεσμούς. Αυτά τα φύλλα, που ονομάζονται χαρτί οξειδίου του γραφενίου, έχουν μέτρο εφελκυσμού 32 GPa. Άλλη μια περίεργη χημική ιδιότητα των οξειδίων του γραφίτη είναι ότι μπορούν ακόμα να μεταβάλλουν αισθητά τον δρόμο πολυμερισμού τους και παρόμοιων χημικών διεργασιών. Νιφάδες οξειδίου του γραφενίου σε πολυμερή δείχνουν επίσης αυξημένες φωτοαγώγιμες ιδιότητες.

### 1.3.5 Θερμικές ιδιότητες

Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου, μετράται μεταξύ  $4.84 \pm 0.44 \times 10^3$  έως  $5.30 \pm 0.48 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Οι μετρήσεις αυτές, που πραγματοποιούνται από τεχνική μη οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που μετρώνται για νανοσωλήνες ή διαμάντι. Μπορεί να αποδειχθεί με τη χρήση του νόμου των Wiedemann – Franz, ότι η θερμική αγωγιμότητα κυριαρχείται από φωνόνια. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισότροπη.

Από την εξέταση του γραφίτη μπορούμε να διαπιστώσουμε τη δυναμικότητα για αυτή την υψηλή αγωγιμότητα, μια 3D έκδοση του γραφενίου που έχει βασικό επίπεδο θερμικής αγωγιμότητας πάνω από  $1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (συγκρίσιμη με το διαμάντι). Στο γραφίτη, στον  $\gamma$  άξονα (εκτός στρώματος) η θερμική αγωγιμότητα είναι κατά ένα παράγοντα περίπου 100 μικρότερη λόγω των περιορισμένων δεσμειτικών δυνάμεων μεταξύ των βασικών επιπέδων, καθώς και του μεγαλύτερου διαστήματος πλέγματος. Επιπλέον, η βαλλιστική θερμικών αγωγιμοτήτων, ανά μονάδα περιφέρειας, μήκους των νανοσωλήνων άνθρακα.

### 1.3.6 Μαγνητικές ιδιότητες

Όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες του γραφενίου, η μαγνήτιση στα υλικά που έχουν ως κύριο συστατικό τον άνθρακα με δεσμούς ατόμων  $\text{sp}^2$  υπήρξε αμφίβολη εξαιτίας μόλυνσης που προερχόταν από μαγνητικές ακαθαρσίες. Έχει παρατηρηθεί, εντούτοις, ότι οι αιχμές στα φύλλα γραφενίου

παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ηλεκτρονικής δομής και ότι οι zigzag αιχμές με μη δεσμευμένα ηλεκτρόνια αυξάνουν τις δυνατές καταστάσεις αιχμών. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες από διάφορους ερευνητές, πάνω στη δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων γραφίτη, με σκοπό την ανάδειξη της σπουδαιότητας των δυνατών καταστάσεων αιχμών. Η παραμαγνήτιση, καθώς και μερικά μαγνητικά χαρακτηριστικά, όπως η spin-glass συμπεριφορά και η μαγνητική εναλλαγή έχουν παρατηρηθεί σε νανοσωματίδια γραφίτη. Ο υδρογονοποιημένος νανογραφίτης παρουσιάζει μια εσωτερικά αναπτυσσόμενη μαγνήτιση. Οι μαγνητικές ιδιότητες του νανογραφίτη και του νανογραφενίου έχουν μελετηθεί από διάφορες ερευνητές και το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι οι δυνατές καταστάσεις αιχμών παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση και στο καθορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων.

Η προσρόφηση διάφορων μορίων στο γραφένιο δίνει τη δυνατότητα εμφάνισης σε ένα αντιστρεπτό φαινόμενο low spin / high spin και μαγνητικής εναλλαγής το οποίο βασίζεται στη φύση των προσροφημένων μορίων. Η ύπαρξη μιας φερομαγνητικά διατεταγμένης βασικής κατάστασης στις zigzag αιχμές, έχει αναδειχθεί μέσω θεωρητικών μελετών και ακόμα οι μελέτες αυτές τονίζουν τη σπουδαιότητα της κρυσταλλογραφικής φύσης του γραφενίου και του ημιμεταλλικού χαρακτήρα του. Οι zigzag αιχμές προβλέπονται να είναι μαγνητικές, άσχετα με το αν οι αιχμές είναι ομαλές ή μη ομαλές. Φερομαγνητικά και αντιφερομαγνητικά στοιχεία μπορούν να μεταδοθούν στο γραφένιο από τα φάσματα τοποθέτησης και άλλες ατέλειες. Τα παράλληλα spin προκαλούν φερομαγνήτιση, σύμφωνα με ένα γεωμετρικό κανόνα για τη νανομαγνήτιση, ενώ τα αντιπαράλληλα προκαλούν αντιφερομαγνήτιση. Η φερομαγνήτιση του γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου οφείλεται στις διάφορες ατέλειες.

### 1.3.7 Μηχανικές ιδιότητες

Μετρήσεις έδειξαν πως το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που έχει δοκιμαστεί ποτέ (2009). Αυτές οι μετρήσεις έδειξαν πως έχει αντοχή σε εφελκυσμό 300 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δυναμικής (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου. Τα φύλλα γραφενίου, τοποθετήθηκαν σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου όταν μια άκρη του μικροσκοπίου ατομικής δυναμικής μέτρησε τις μηχανικές του ιδιότητες. Η σταθερά ελαστικότητας του ήταν σταθερή στο εύρος 1 – 5 N/m και το μέτρο ελαστικότητας του Young ήταν 0.5 TPa, η οποία διαφέρει από εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ ισχυρό και άκαμπτο. Αυτές οι εγγενείς ιδιότητες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αξιοποίηση του γραφενίου σε εφαρμογές NEMS, όπως αισθητήρες πίεσης και ηχεία. Οι μηχανικές ιδιότητες



των φύλλων γραφενίου έχουν διερευνηθεί χρησιμοποιώντας πειραματικές [2] και θεωρητικές [3] προσεγγίσεις. Σχετικές θεωρητικές μελέτες σε ΦΓ είναι βασισμένες σε μεθόδους μηχανικής του συνεχούς μέσου, μοριακής δυναμικής και δομικής μηχανικής. Οι μέθοδοι δομικής μηχανικής θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε αριθμητικές προσεγγίσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται στοιχεία δοκού και αριθμητικές προσεγγίσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται στοιχεία ελατηρίου.

#### 1.4 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Ο Lee και οι συνεργάτες του [2] μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας ενός τέλει φύλλου γραφενίου περίπου στο 1 TPa, μέσω νανο-σκληρομέτρησης χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο ατομικής δυναμικής. Ο Rasuli και οι συνεργάτες του [4] διερεύνησαν φύλλα γραφενίου σε πλέγμα armchair χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δυναμικής και μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας του περίπου στα 0.7 TPa. Ακόμη, οι Arroy και Belytschko [3] πρόβλεψαν ένα μέτρο ελαστικότητας και ένα λόγο Poisson γραφενίου της τάξης των 0.714 TPa και 0.397, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας μια μη μοριακή γραμμική θεωρία ελαστικότητας, που προέκυψε από τα διατομικά δυναμικά και βασίστηκε σε μία επέκταση του νόμου του Cauchy – Born. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία συναρτήσεων πυκνότητας μαζί με μία τοπική προσέγγιση πυκνότητας, ο Liu [5] και οι συνεργάτες του εκτίμησαν ένα μέτρο ελαστικότητας και ένα λόγο Poisson γραφενίου της τάξης των 1.05 TPa και 0.186 αντίστοιχα. Ο Lier και οι συνεργάτες του [6] ανέφεραν ένα μέτρο ελαστικότητας ίσο με 1.11 TPa χρησιμοποιώντας ab initio υπολογισμούς. Ο Ni και οι συνεργάτες του [7] προέβλεψαν ένα μέσο όρο μέτρου ελαστικότητας γραφενίου στη διαμήκη και εγκάρσια διεύθυνση περίπου στα 1.13 TPa και 1.05 TPa, αντίστοιχα, μέσω μεθόδου μοριακής μηχανικής. Από την άλλη ο Xu [9], εκτελώντας προσομοιώσεις μοριακής μηχανικής σε φύλλα γραφενίου, εκτίμησε έναν μέσο όρο μέτρου ελαστικότητας ίσο με 0.71 TPa ενώ με παρόμοιους υπολογισμούς ο Bu [10] οδηγήθηκε σε μία μέση τιμή γύρω στα 1.2 TPa. Ο Zhao και οι συνεργάτες του [11] υπολόγισαν ένα μέτρο ελαστικότητας γύρω στο 1.01 TPa χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής και το δυναμικό προσαρμοστικής διαμοριακής διαδραστικής διάταξης δεσμών (AIREBO). Ο Yiming και ο Xiaoxian [12] πρότειναν ένα τύπο μοντέλου με δοκούς για να μεταχειριστούν ένα μονό φύλλο γραφενίου και ανέφεραν μία τιμή του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 0.98 TPa. Οι Shokrieh και Rafiee [13], χρησιμοποιώντας ισοδύναμα διακριτά δομικά πλαίσια φύλλων γραφενίου, παρουσίασαν αναλυτικές εξισώσεις οι οποίες οδήγησαν σε μία μέση τιμή του μέτρου ελαστικότητας 1.04 TPa. Ο Meo και ο Rossi [14] υιοθέτησαν μη γραμμικά και στρεπτικά στοιχεία ελατηρίου, για να εκτιμήσουν ένα μέσο

όρο μέτρου ελαστικότητας του γραφενίου γύρω στο 0.95TPa. Ο Georgantzinou και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν σχηματισμούς γραμμικών [15] και μη γραμμικών στοιχείων ελατηρίου [16], για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου. Οι υπολογισμοί τους σε αυτές τις δύο μελέτες οδήγησαν σε μία μέση τιμή του μέτρου ελαστικότητας ίσο με 1.35TPa και 0.74TPa, αντίστοιχα.

Σε αυτήν την εργασία, το μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο διάτμησης, και ο λόγος Poisson διαφόρων μεγεθών zigzag και armchair φύλλων γραφενίου μελετήθηκαν αριθμητικά χρησιμοποιώντας μία νέα ατομιστική προσέγγιση δομικής μηχανικής κατάλληλη για την πρόβλεψη της ελαστικής συμπεριφοράς των αλλοτροπιών του άνθρακα σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι προαναφερόμενες ιδιότητες διερευνήθηκαν πλήρως σε σχέση με τις διαστάσεις των φύλλων γραφενίου μέχρι 10nm.

Η προτεινόμενη μέθοδος είναι μία περαιτέρω εξέλιξη μιας προηγούμενης παρουσιασμένης προσέγγισης σχετικά με τις καμπτικές και στρεπτικές παραμορφώσεις μεταξύ των δεσμών των ατόμων του άνθρακα, της εισαγωγής της θερμοκρασίας ως μεταβλητής του προβλήματος, όπως επίσης και του αιτούμενου υπολογιστικού κόστους. Υιοθετεί τρισδιάστατα, γραμμικά, δίκωμα πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου, τριών βαθμών ελευθερίας ανά κόμβο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ελατήρια που έχουν συγκεκριμένη δυσκαμψία κατά μήκος της διεύθυνσης του δεσμού και μηδενική δυσκαμψία στις άλλες διευθύνσεις, για την διασύνδεση των ομοιοπολικών δεσμευμένων ατόμων άνθρακα (C-C νανοδομή) ώστε να προσομοιώσουν αποκλειστικά την αλληλεπίδραση του εφελκυσμού των δεσμών. Επιπλέον, ελατήρια συγκεκριμένης δυσκαμψίας και στις τρεις διευθύνσεις υιοθετούνται για την διασύνδεση αντικριστών ατόμων άνθρακα δύο γειτονικών δεσμών (C-C-C νανοδομές) με τέτοιο τρόπο ώστε καταστεί εφικτή η ταυτόχρονη προσομοίωση της κάμψης και της στρέψης των δεσμών. Αυτό το αριθμητικό σχήμα αναμένεται να έχει μερικά προτερήματα σε σχέση με μεθόδους δομικής μηχανικής που βασίζονται στη χρήση στοιχείων δοκού [14] για τρεις βασικούς λόγους. Πρώτον, τα ελατήρια επιτρέπουν στους δεσμούς να παραμένουν ευθύγραμμοι σύμφωνα με την μοριακή θεωρία. Δεύτερον, δεδομένου ότι η κάμψη της γωνίας των δεσμών όπως επίσης και οι διατομικές αλληλεπιδράσεις λόγω στρέψης εκτός επιπέδου είναι αλληλοσχετιζόμενα φαινόμενα μεταξύ δύο δεσμών, η χρήση ελατηρίων για την διασύνδεση αντικριστών ατόμων σε μία C-C-C νανοδομή δείχνει ότι επιτρέπει πιο ρεαλιστικές παραμορφώσεις δεσμών. Τρίτον, η προτεινόμενη μέθοδος οδηγεί σε μικρότερο υπολογιστικό κόστος αφού οι περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας είναι απόντες σε κάθε επικόμβια θέση. Ο τελευταίος λόγος όπως επίσης και το γεγονός ότι η παρούσα μέθοδος δεν απαιτεί την χρήση στρεπτικών ελατηρίων και άρα τη χρήση τριπλών κόμβων σε κάθε θέση ατόμου άνθρακα, οδηγεί σε ευκολότερη προεπεξεργασία κατά τη μοντελοποίηση σε σχέση με άλλες μεθόδους όπου βασίζονται στη χρήση ελατηρίων. Η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί απλοϊκή

και μικρού υπολογιστικού κόστους. Η επίλυση των εξισώσεων γίνεται μέσω του λογισμικού πακέτου πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea. Με τη χρήση της συγκεκριμένης αριθμητικής τεχνικής, μελετάται η μηχανική ελαστική συμπεριφορά φύλλων γραφενίου υπό διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και φόρτισης. Μελετώνται ποικίλων μεγεθών σε zigzag και armchair διάταξη φύλλα γραφενίου.

## 2. NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη της μηχανικής στην οποία δημιουργούνται λειτουργικές δομές σε μια κλίμακα μεταξύ 1 και 100 νανόμετρων. Η Νανοτεχνολογία και οι Νανοεπιστήμες είναι η μελέτη και η χρήση εφαρμογών εξαιρετικά μικρών διαστάσεων σε πολλά επιστημονικά πεδία όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και μηχανικές επιστήμες. Είναι μια νέα προσέγγιση για την κατανόηση και την άρτια γνώση των ιδιοτήτων της ύλης σε νανοκλίμακα: ένα νανόμετρο (ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου, δηλαδή  $10^{-9}$  μέτρα) είναι το μήκος ενός μικρού μορίου. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται με το 1/80000 μιας ανθρώπινη τρίχας ενώ τα μικρότερα βακτήρια έχουν μήκος 200 νανόμετρα. Στο επίπεδο αυτό αποκαλύπτονται διαφορετικές και συχνά καταπληκτικές ιδιότητες της ύλης και είναι δυσδιάκριτα τα όρια μεταξύ καθιερωμένων επιστημών και τεχνικών κλάδων. Ως εκ τούτου, ο χαρακτήρας της νανοτεχνολογίας είναι άκρως διεπιστημονικός.

Οι Νανοεπιστήμες και η Νανοτεχνολογία σχετίζονται με τη δυνατότητα να βλέπουμε και να διαχειριζόμαστε τα άτομα και τα μόρια. Ωστόσο, είναι τόσο μικρές οι διαστάσεις για τις οποίες αναφερόμαστε, που καθίσταται αδύνατο να μελετηθούν χωρίς τον απαραίτητο εξοπλισμό. Συγκεκριμένα, τα απαραίτητα εργαλεία για την προσέγγιση της νανοκλίμακας αναπτύχθηκαν τα τελευταία μόλις 30-40 χρόνια, και έτσι γεννήθηκαν οι Νανοεπιστήμες και η Νανοτεχνολογία. Μόλις το 1981 ήρθε η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Tunneling Microscope, STM), όπως και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή χημεία με ακρίβεια ατόμου από τον K. Eric Drexler. Το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Σχήμα 2.1) έδωσαν μεγάλη δυναμική, που επιβεβαιώνεται με την δημοσίευση πολλών ερευνητικών προσπαθειών για την νανοκλίμακα και την έκδοση πολλών νέων επιστημονικών περιοδικών που αφορούν αποκλειστικά τις νανοδιαστάσεις.

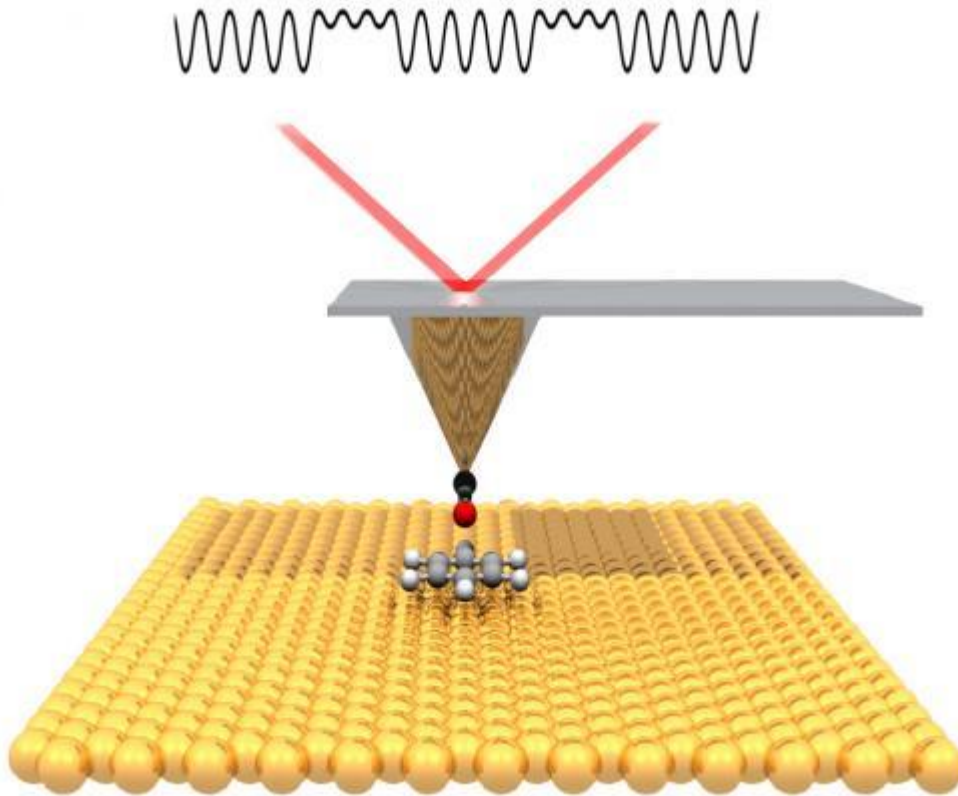
Ο όρος Νανοτεχνολογία δημιουργήθηκε από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο Norio Taniguchi το 1974 σε μία διατριβή του με τίτλο “Σχετικά με τη βασική έννοια της ‘Νανοτεχνολογίας’ για να

περιγράψει την ακρίβεια κατασκευής υλικών με ανοχές νανόμετρου. Ωστόσο η πρώτη επιστημονική αναφορά στη νανοτεχνολογία, έστω και χωρίς τη χρήση του ονόματος αυτού, έγινε σε μια ομιλία του Richard Feynman, το 1959, με τίτλο «Υπάρχει Πολύς Χώρος Στον Πάτο» (“There’s Plenty of Room at the Bottom”).

Είναι συχνές οι αναφορές στο «ρηξικέλευθο» ή «επαναστατικό» δυναμικό της νανοτεχνολογίας, δηλαδή στις δυνατότητες να έχει επιπτώσεις στις μεθόδους βιομηχανικής παραγωγής. Τα μικρότερα, ελαφρύτερα, ταχύτερα και αποδοτικότερα υλικά, κατασκευαστικά στοιχεία και συστήματα που προσφέρει η νανοτεχνολογία είναι δυνατόν να δώσουν λύσεις σε πολλά τρέχοντα προβλήματα. Ανοίγονται έτσι νέες ευκαιρίες για δημιουργία πλούτου και απασχόλησης. Εξάλλου, αναμένεται ότι η νανοτεχνολογία θα συμβάλει σημαντικά στην αντιμετώπιση παγκόσμιων και περιβαλλοντικών προκλήσεων, επειδή θα καταστήσει δυνατή την υλοποίηση προϊόντων και διαδικασιών προσαρμοσμένων σε συγκεκριμένες χρήσεις, την εξοικονόμηση πόρων και τη μείωση των αποβλήτων και των εκπομπών ρύπων.

Η πρόοδος της νανοτεχνολογίας σήμερα είναι τεράστια και αυτό κυρίως λόγω του μεγάλου ανταγωνισμού σε παγκόσμιο επίπεδο. Η Ευρώπη επένδυσε έγκαιρα σε πολλά προγράμματα στις νανοεπιστήμες, στα μέσα μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1990. Αυτό επέτρεψε να αναπτυχθεί στερεή βάση γνώσεων και πρέπει πλέον να εξασφαλιστεί ότι η ευρωπαϊκή βιομηχανία και κοινωνία θα μπορέσουν να δρέψουν τα οφέλη αυτής της γνώσης, με την ανάπτυξη νέων προϊόντων και διεργασιών.

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας είναι αναρίθμητες για αυτό και ο συγκεκριμένος όρος είναι πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει εντός νανοκλίμακας.



Σχήμα 2.1: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης

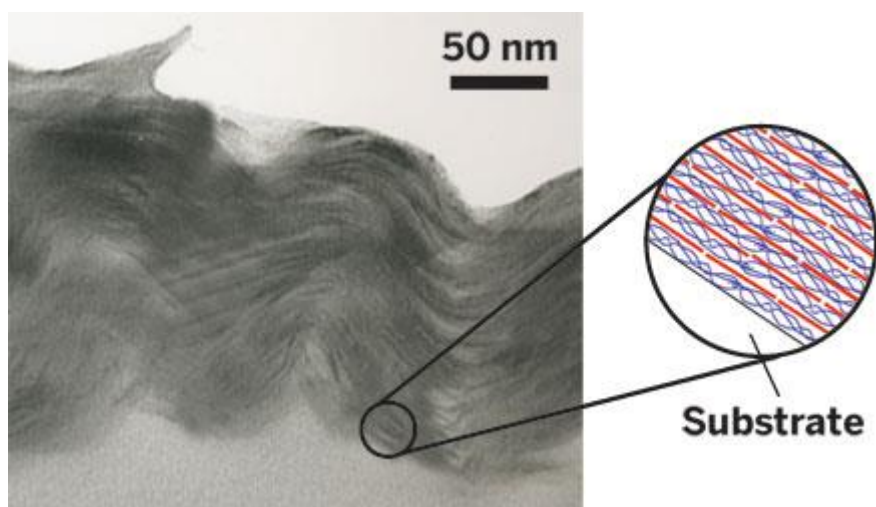
## 2.2 ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

Νανοδομημένα υλικά είναι τα υλικά με χαρακτηριστική μικροδομή μεγέθους νανοκλίμακας (1 έως 100 νανόμετρα). Η μικροδομή αφορά τη χημική σύνθεση, τη διάταξη των ατόμων (ατομική δομή), και το μέγεθος ενός στερεού σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Οι πιθανοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών αφορούν επενέργειες λόγω μεγέθους (όπου η κρίσιμη κλίμακα μεγέθους των φυσικών φαινομένων είναι συγκρίσιμη με το χαρακτηριστικό μέγεθος των δομικών στοιχείων της μικροδομής), αλλαγές των διαστάσεων του συστήματος, αλλαγές της ατομικής δομής, καθώς και αλλαγές της χημικής σύστασης.

Τα νανοϋλικά ομαδοποιούνται σε: (α) νανοσωματίδια (τα δομικά στοιχεία), (β) νανοενδιάμεσα, και (γ) νανοςύνθετα. Μπορούν να βρίσκονται ή να είναι πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Για παράδειγμα, νανοδομημένα υλικά που αποτελούνται από κρυσταλλίτες μεγέθους νανομέτρων Au ή NaCl με διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς και διαφορετικές χημικές συνθέσεις διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό από την θερμοδυναμική ισορροπία τους. Νανοϋλικά των οποίων η σύνθεση προκύπτει από υπερμοριακή χημεία μπορεί να αποδώσουν νανοςυστήματα τα οποία βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

## 2.3 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα νανοσύνθετα υλικά τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, διότι παρουσιάζουν εξελιγμένες υβριδικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται συνεργατικά από τα δύο αυτά συστατικά. Στην πραγματικότητα τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες και υπάρχουν γύρω μας στη φύση. Ωστόσο δεν είναι παρά τα τελευταία χρόνια που ο χαρακτηρισμός και ο έλεγχος της ύλης στις νανοδιαστάσεις, διερευνήθηκαν διεξοδικά [17]. Νανοσύνθετο υλικό ορίζεται ως σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάστασή στη νανοκλίμακα [18]. Ανάλογα με τις διαστάσεις του ανόργανου υλικού, μπορούν να συντεθούν τέσσερις τύποι νανοσύνθετων υλικών: μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια), μιας διάστασης (νανοϊνες ή νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (νανοστρώματα) (Σχήμα 2.2) και τριών διαστάσεων (δίκτυα). Τα νανοσύνθετα υλικά αφορούν τις δύο τελευταίες δομές. Η πρόκληση και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξή τους είναι να βρούμε τρόπους να δημιουργήσουμε μακροδομές που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που θα υπάρχουν μέσα τους.



Σχήμα 2.1: Νανοστρώματα

Φυσικά υλικά όπως τα κόκκαλα, τα δόντια, είναι πολύ καλά παραδείγματα της πετυχημένης εφαρμογής αυτής της ιδέας, προσφέροντας άριστες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και στις νανοδιαστάσεις. Συνήθως τα υλικά αυτά αποτελούνται από δύο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης, οι διαστάσεις του

οποίου είναι στην νανοκλίμακα και τη μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, και η οποία είναι ένα μαλακό υλικό, συνήθως πρωτεϊνικής φύσης.

Όπως γίνεται αντιληπτό, η νανοκλίμακα έχει πολύ σημαντικό ρόλο. Ο μηχανισμός για αυτά τα βιοσύνθετα είναι απλός: η μήτρα μεταφέρει τη φόρτιση μέσω διάτμησης στην ενίσχυση. Ο λόγος μήκους προς τη διάμετρο της ενίσχυσης (aspect ratio) είναι μεγάλος και αντισταθμίζει το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας της μαλακής πρωτεϊνικής μήτρας οδηγώντας σε βελτιωμένη δυσκαμψία του συνθέτου. Ακόμη, η αντοχή στη θραύση των βιοσυνθέτων εξαρτάται από τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό της ενίσχυσης. Η χρήση, λοιπόν, νανοδομών επιτρέπει την προσέγγιση της μέγιστης θεωρητικής αντοχής του υλικού, καθώς οι μηχανικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από ατέλειες στη νανοκλίμακα. Αυτή η παρατήρηση είναι μια επέκταση της κλασσικής προσέγγισης για ανθεκτικά υλικά, σύμφωνα με την οποία πρέπει να μειώνονται οι διαστάσεις τόσο ώστε να αποκλείονται κρίσιμες ατέλειες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά έχουν υψηλή κρυσταλλικότητα και διαστάσεις σε νανόμετρα. Αυτό επιτρέπει να εξαλειφθούν όλες οι ατέλειες εκτός από τις ατομικές. Αυτή η εξερεύνηση των ιδιοτήτων σαν συνάρτηση των ατελειών δεν περιορίζεται μόνο στις μηχανικές, καθώς ένα μεγάλο εύρος από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών επίσης εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των ατελειών. Ακόμη, η μικρή κλίμακα μεγέθους μπορεί να δημιουργήσει διάφορα εγγενή φαινόμενα, για παράδειγμα μέσω του κβαντικού περιορισμού ή της δραματικής αύξησης της διεπιφανειακής περιοχής.

Τα πλεονεκτήματα των νανοσύνθετων υλικών έναντι των συμβατικών σύνθετων υλικών είναι σημαντικά. Τα νανοσύνθετα υλικά είναι πιο ελαφρά καθώς επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακαμψία και συνοχή λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας τους σε ανόργανο υλικό. Ακόμη, παρουσιάζουν πολύ μικρή διαπερατότητα από αέρια και υγρά.

Αυτή τη στιγμή στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος βρίσκεται η ιδέα της ανάπτυξης δομικών και λειτουργικών νανοσύνθετων υλικών με βελτιωμένη συμπεριφορά. Παρότι, κυρίως, έχει δοθεί έμφαση στα πολυμερή υλικά υπάρχει και μια ευρεία ποικιλία μεταλλικών, κεραμικών και πολυμερικών μητρών τα οποία ερευνούνται.

Μερικά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά ενίσχυσης είναι διάφορες αλλοτροπίες του άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φύλλα γραφενίου και άλλα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φύλλα γραφενίου έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί προβλέφθηκε αρχικά και στη συνέχεια επαληθεύτηκε πειραματικά ότι έχουν αξιόλογες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με τη χαμηλή τους πυκνότητα τα καθιστά ιδανικά για πολυμερικά σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης.

Η διαδικασία παραγωγής αποτελεί «κλειδί» για την πλήρη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών της ενίσχυσης, καθώς παρά την πρόοδο που έχει γίνει να ξεπεραστούν οι δυσκολίες στην παραγωγή τους ακόμη υπάρχουν. Μια πρωταρχική δυσκολία είναι η επίτευξη καλής διασποράς της ενίσχυσης στη

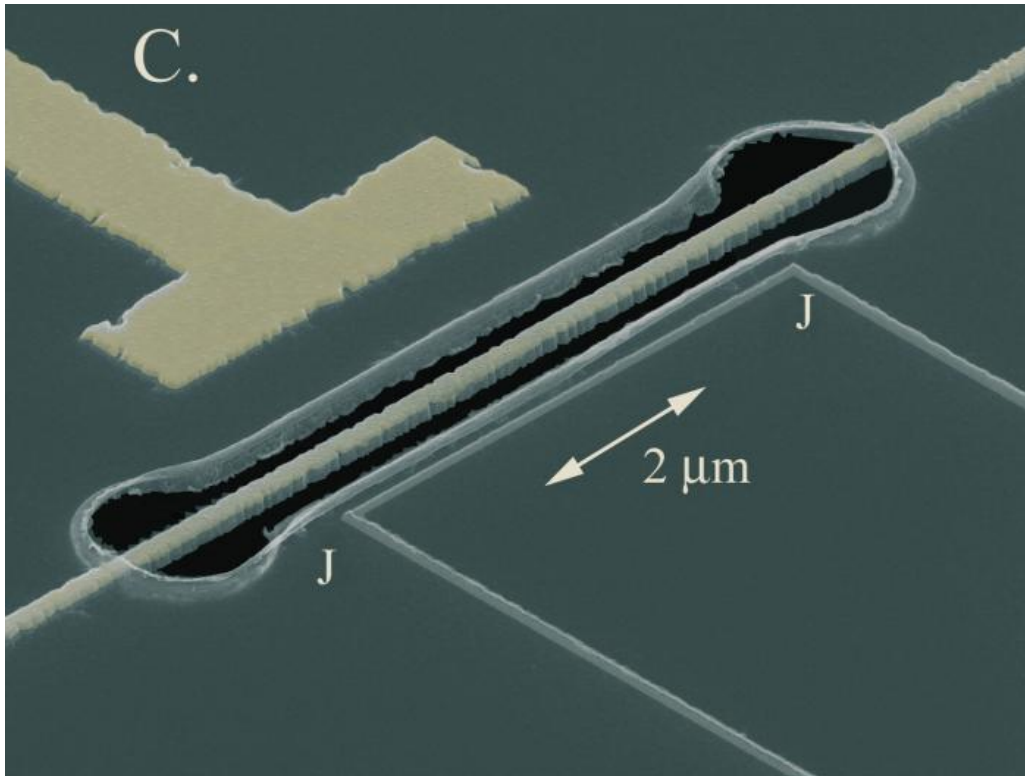


μήτρα. Αν δεν επιτευχθεί, τότε τα συσσωματώματα δρουν ως ατέλειες, γεγονός που περιορίζει τη μηχανική συμπεριφορά του συνθέτου. Τα συσσωματώματα αυτά επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως για παράδειγμα την οπτική διαπερατότητα.

Η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων οδηγεί στην ανάπτυξη βιομηχανικών εφαρμογών. Τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στις αυτοκινητοβιομηχανίες, σε εφαρμογές όπως σε αντλίες καυσίμων, προφυλακτήρες και σε κατασκευαστικά υλικά. Λόγω της θερμικής τους σταθερότητας και της επιβράδυνσης της καύσης, βρίσκουν εφαρμογή στην επίστρωση κινητήρων εσωτερικής καύσης. Επίσης, λόγω της χαμηλής διαπερατότητάς τους από αέρια και υγρά, χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων.

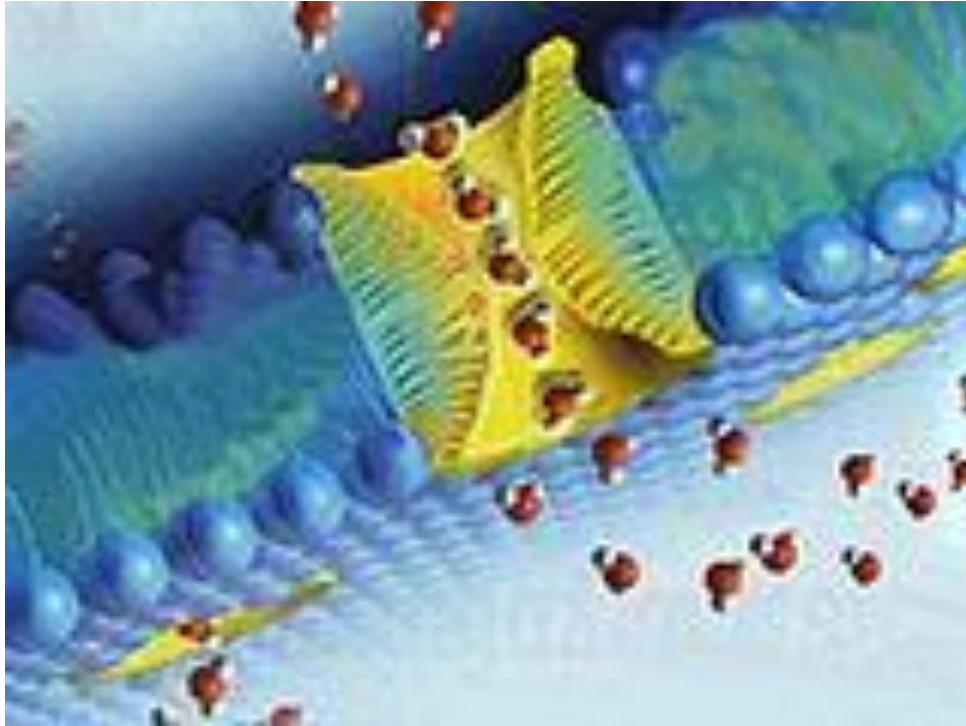
## **2.4 ΝΑΝΟΣΥΣΚΕΥΕΣ**

Κάθε πλήρες σύστημα με νανοδομημένα στοιχεία που ασκεί λειτουργίες σε επίπεδο νανοκλίμακας μπορεί να θεωρηθεί ως μια νανοσυσκευή. Η πρώτη νανοσυσκευή στην αγορά ήταν η κβαντική τελεία φθορισμού βιοανιχνευτών. Τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) (Σχήμα 2.2) είναι μια άλλη σημαντική κατηγορία συσκευών που χρησιμοποιούνται χαρακτηριστικά ως επιταχυνσιόμετρα σε αερόσακους αυτοκινήτων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι συσκευές όπως τα μικροσκόπια ατομικής δύναμης, μικροσκόπια σάρωσης και εργαλεία νανολιθογραφίας.



**Εικόνα 2.3:** Παράδειγμα μικροηλεκτρομηχανικού συστήματος

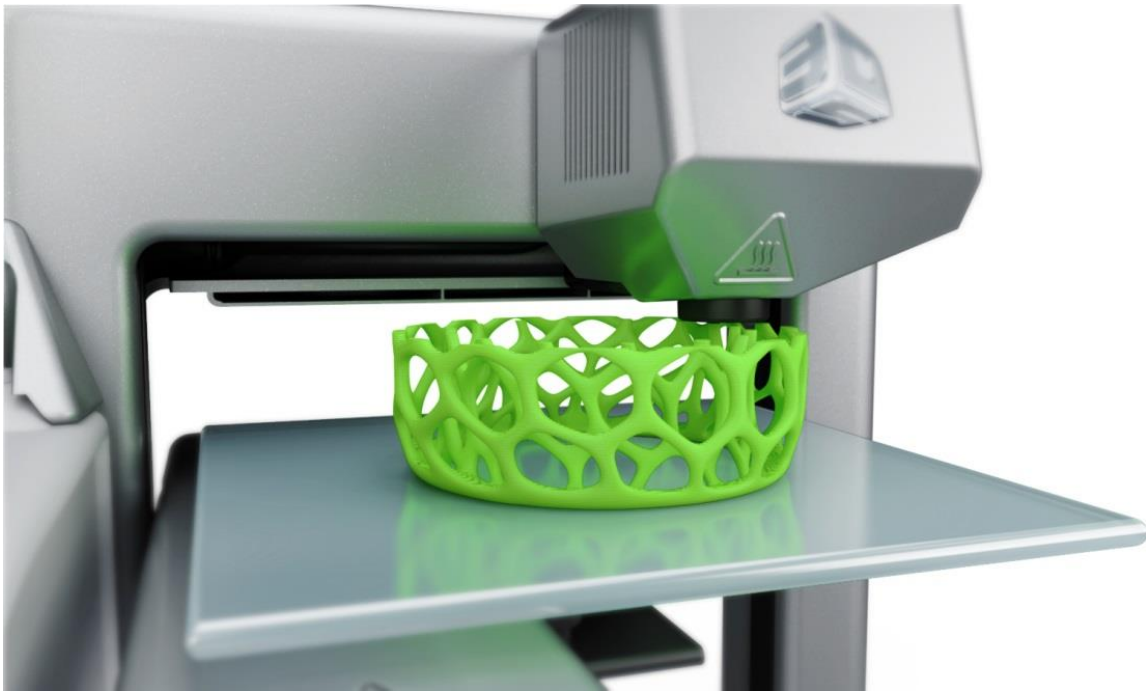
Ορισμένα άλλα νανοεργαλεία περιλαμβάνουν τεχνικές παραγωγής, τεχνικές ανάλυσης και μέσα μετρολογίας. Πολλές άλλες υποσχόμενες εφαρμογές είναι σε εξέλιξη, όπως οι νανοηλεκτρονικές συσκευές μνήμης, οι νανοαισθητήρες. Συνιστώσες των νανοσυσκευών είναι τα νανοϋλικά, τα ημιαγώγιμα οργανικά μόρια, τα πολυμερή και τα χημικά προϊόντα και τα υλικά υψηλής καθαρότητας. Ακόμη, πριν από περίπου πέντε έτη μετά από μελέτη του Γιογκιόν Χαν εφευρέθηκε η νανοσυσκευή η οποία κάνει το θαλασσινό νερό πόσιμο, ώστε να αντικαταστήσει κάποια στιγμή τις ογκώδεις, στάσιμες, ακριβές και ενεργοβόρες συμβατικές εγκαταστάσεις αφαλάτωσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην «πόλωση της συγκέντρωσης των ιόντων» και υπολογίζεται ότι χρειάζονται 1600 νανο-τσιπ (λίγων τετραγωνικών χιλιοστών) πάνω σε μια ενιαία επιφάνεια για να αφαλατώσουν 300ml νερού ανά λεπτό (Σχήμα 2.3) [19].



Σχήμα 2.3: Νανοσυσκευή αφαλάτωσης

## 2.5 NANOTEΧΝΙΚΕΣ

Τα νανοεργαλεία και οι νανοτεχνικές είναι μια υποκατηγορία της νανοτεχνολογίας και αποτελούν συσκευές που χειρίζονται υλικά και αντικείμενα σε νάνο και ατομικό επίπεδο. Η ανάπτυξη λογισμικού υπολογιστικής νανοτεχνολογίας είναι μια σημαντική τεχνική για την έρευνα και την ανάπτυξη. Οι νανοτεχνικές χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία, τη χημική εναπόθεση ατμού (CVD), την τρισδιάστατη εκτύπωση (3-D) (Σχήμα 2.3), και τα νανορευστά σε τομείς εφαρμογών όπως η ιατρική διάγνωση και οι βιοαισθητήρες.



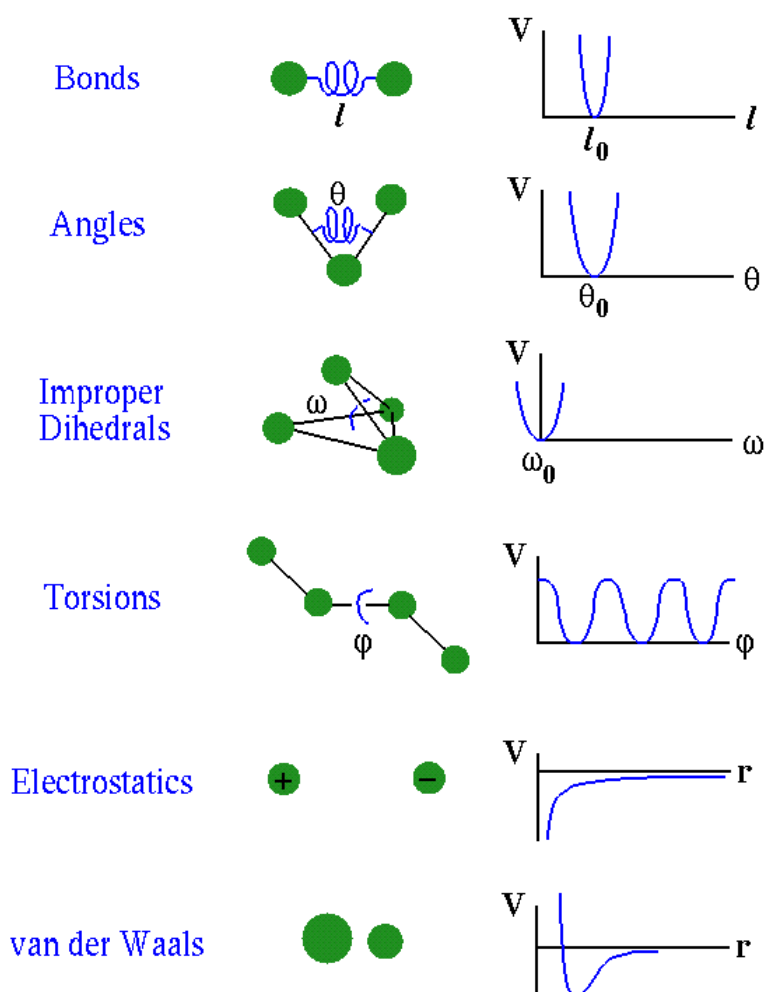
**Σχήμα 2.3:** Τρισδιάστατος εκτυπωτής και το προϊόν που παράχθηκε

## 2.6 NANOMΗΧΑΝΙΚΗ

Η νανομηχανική είναι ένας κλάδος των νανοεπιστημών που μελετά τις θεμελιώδεις μηχανικές (ελαστικές, θερμικές και ηλεκτρικές) ιδιότητες των φυσικών συστημάτων στην νανοκλίμακα. Η νανομηχανική προκύπτει συνδυάζοντας την κλασική μηχανική, τη φυσική στερεά κατάσταση, τη στατιστική μηχανική, την επιστήμη των υλικών και της κβαντικής χημείας.

Τα κβαντικά φαινόμενα που εμπεριέχονται στις νανοδομές καθορίζουν δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ μεμονωμένων ατόμων, οι οποίες εντάσσονται στη νανομηχανική δια μέσου μαθηματικών μοντέλων που ονομάζονται διατομικά δυναμικά (Σχήμα 2.4). Η αξιοποίηση των διατομικών δυναμικών εντός της κλασικής δυναμικής παρέχει προσδιοριστικά μηχανικά μοντέλα νανοδομών και συστημάτων σε ατομική κλίμακα. Οι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης αυτών των μοντέλων μπορεί να είναι η μοριακή δυναμική ή η μοριακή μηχανική. Σύγχρονα αριθμητικά εργαλεία περιλαμβάνουν επίσης υβριδικές προσεγγίσεις πολυκλίμακας που επιτρέπουν την ταυτόχρονη ή διαδοχική χρήση των ατομικών μεθόδων και των συνεχών μεθόδων (μακροκλίμακας), συνήθως, την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, σε ένα ενιαίο μαθηματικό μοντέλο. Η ανάπτυξη αυτών των σύνθετων μεθόδων είναι ένα ξεχωριστό αντικείμενο της έρευνας της εφαρμοσμένης μηχανικής.

## Empirical Potential Energy Function



Σχήμα 2.3: Διατομικά δυναμικά

Για την περιγραφή της ενέργειας μιας νανοδομής, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που συνυπάρχουν στο σύστημα. Το άθροισμα της ενέργειας όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η βάση ενός δυναμικού πεδίου. Ένα δυναμικό πεδίο επιτρέπει τον υπολογισμό όλων των δυνάμεων του συστήματος, το οποίο με τη σειρά του δίνει την ενέργεια του συστήματος. Για να δημιουργηθεί ένα δυναμικό πεδίο, χρειαζόμαστε μια μαθηματική εξίσωση σε όρους ενέργειας καθώς και τις τυχόν απαιτούμενες παραμέτρους (σταθερές) για αυτές τις εξισώσεις. Οι εξισώσεις αυτές προέρχονται από την κλασική φυσική, και οι παράμετροι προέρχονται είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από υπολογισμούς κβαντικής μηχανικής υψηλότερου επίπεδου.

Γνωρίζοντας την δυναμική ενέργεια που διέπει τις διατομικές αλληλεπιδράσεις, το πρώτο βήμα είναι να βρεθεί η γεωμετρία ενός μορίου (ή μιας συναρμολόγησης μορίων) που αντιστοιχεί στο ελάχιστο δυναμικό της συνολικής ενέργειας. Η διαδικασία αυτή παράγει μια σταθερή, εξιδανικευμένη γεωμετρία του μορίου. Η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας (δηλαδή, η

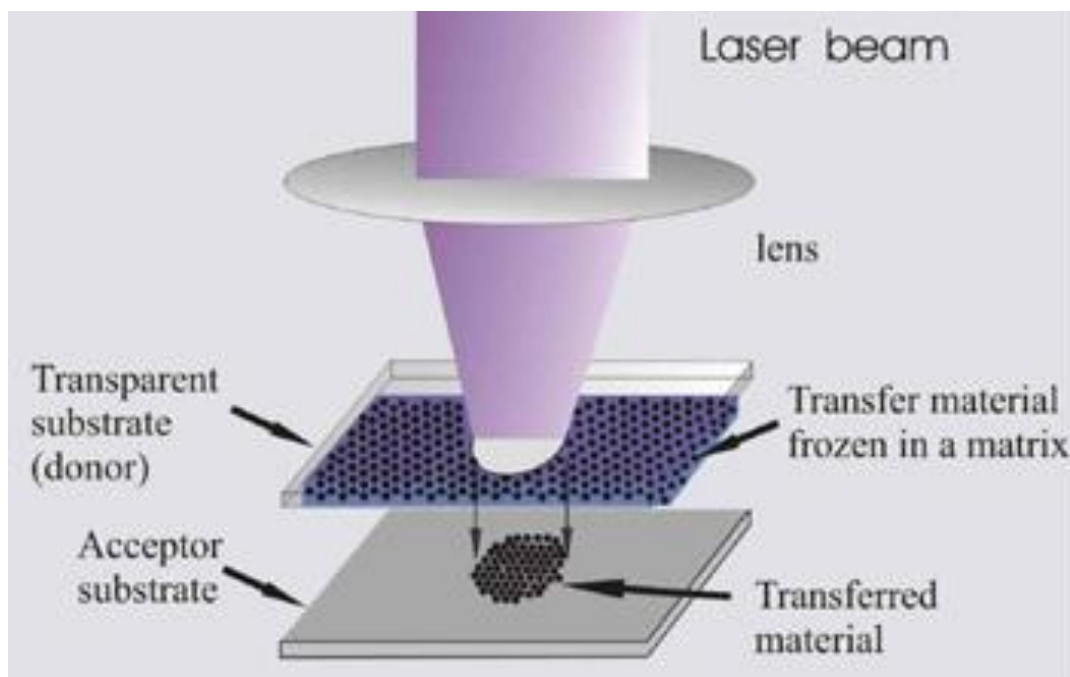
βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μιας νανοδομής) περιλαμβάνει την αναζήτηση του ελάχιστου των συναρτήσεων, και συγκεκριμένα απαιτεί υπολογισμούς των παραγώγων των συναρτήσεων (στην προκειμένη περίπτωση, του ενεργειακού δυναμικού), σε σχέση με τις ανεξάρτητες μεταβλητές που εδώ είναι οι συντεταγμένες (συνήθως οι καρτεσιανές) των ατόμων της δομής.

Η χρησιμότητα της μοριακής μηχανικής εξαρτάται σημαντικά από την ανάπτυξη πεδίων δυνάμεων ακριβείας. Πεδία δυνάμεων καλής ποιότητας έχουν αναπτυχθεί για ένα ευρύ φάσμα ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων και πολλών ενώσεων με ενδιαφέρον στη βιοχημεία. Ένα συγκεκριμένο υποσύνολο ενώσεων για τις οποίες διατίθενται καλής ποιότητας πεδία περιλαμβάνουν H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl όταν περιορίζονται στο να σχηματίζουν απλές χημικά δομές. Πολλές ατομικά ακριβείς δομές που θα μπορούσαν να είναι χρήσιμες στη νανοτεχνολογία εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία και μπορούν να διαμορφωθούν με αρκετή ακρίβεια για να καθορίσουν τη συμπεριφορά των μοριακών μηχανών.

## **2.7. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ LASER**

Η εφεύρεση των Λείζερ στις αρχές της δεκαετία του 1960 εξασφάλισε στην επιστημονική κοινότητα ένα εξαιρετικό εργαλείο για ελεγχόμενη απόθεση ενέργειας με μεγάλη χωρική ακρίβεια. Σαν αποτέλεσμα της μοναδικής αυτής ιδιότητας, η χρήση της ακτινοβολίας Λείζερ έχει βρει πλήθος εφαρμογών στο πεδίο της κατεργασίας των υλικών. Ιδιαίτερα στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών τα Λείζερ υψηλής ισχύος αποτελούν ένα βασικό εργαλείο για κατεργασία μετάλλων (κοπή, συγκόλληση, εγχάραξη κ.α.) και άλλων υλικών. Η δυνατότητα ελέγχου της ακτινοβολίας Λείζερ με χρήση οπτικών συστημάτων έχει οδηγήσει σε μια σειρά από εφαρμογές που σχετίζονται με μικρο-διεργασίες και μικρο-κατασκευές. Η πιο διαδεδομένη ίσως εφαρμογή των Λείζερ στον 'μικρο-κόσμο' είναι γνωστή ως μικρο-μηχανική με χρήση Λείζερ (laser micromachining), η οποία στοχεύει στον σχηματισμό μικρο-δομών μέσω της επιλεκτικής αποδόμησης ενός τμήματος ενός συμπαγούς υλικού. Η ανάπτυξη συστημάτων Λείζερ υπερ-βραχέων παλμών σε συνδυασμό με την χρήση συστημάτων κίνησης υψηλής ακρίβειας, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη συστημάτων μικρο-μηχανικής με ακρίβεια μικρομέτρου. Η εξέλιξη της τεχνολογίας της Μικροηλεκτρονικής τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας πληθώρας μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων αίσθησης τόσο στο πεδίο των βιοαισθητήρων όσο και σε αυτό των χημικών αισθητήρων. Μικρομηχανικά συστήματα όπως μικρο-πρόβολοι, μεμβράνες χωρητικότητας και μεμβράνες συντονισμού θέτουν ιδιαίτερες απαιτήσεις για την επιλεκτική εναπόθεση των ευαίσθητων υλικών που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των μικρο-αισθητήρων. Το ίδιο ισχύει και για ηλεκτροχημικά

συστήματα αίσθησης που βασίζονται σε ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια, μικρο-ηλεκτρόδια ή και νανοδομές όπως νανοσωματίδια, νανοσωλήνες και νανοκαλώδια. Η υψηλή διακριτική ικανότητα στην εναπόθεση (ακρίβεια μικρομέτρων) και η προστασία των ευαίσθητων υποστρωμάτων αίσθησης από την επαφή με τον φορέα του υλικού, αποτελούν τις δύο βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν οι τεχνικές εναπόθεσης. Ως εκ τούτου, περιορίζεται σημαντικά το εύρος των τεχνικών εναπόθεσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη των μικρο-συστημάτων αίσθησης. Διαδεδομένες συμβατικές τεχνικές εναπόθεσης όπως η εκτύπωση από μικρό-επαφή (micro-contact printing), η εκτύπωση με χρήση στάμπας και η εκτύπωση μεταξοτυπίας (screen printing) είναι πρακτικά ανεφάρμοστες στην ανάπτυξη μικρο-αισθητήρων, δεδομένου ότι βασίζονται σε επαφή του φορέα του υλικού και του υποστρώματος. Η τεχνική της 54 πρόσθιας εκτύπωσης μικροδομών με χρήση Λείζερ (Laser Induced Forward Transfer – LIFT) αναπτύχθηκε τα τελευταία είκοσι χρόνια ως εναλλακτική τεχνική μικρο-εναπόθεσης υλικών (Σχήμα 2.4.). Οι σημαντικές δυνατότητες της τεχνικής μικρο-εναπόθεσης LIFT αποτέλεσαν το εφαλτήριο για την ιδέα της εφαρμογής της για την ανάπτυξη μικρο-αισθητήρων [20].



**Σχήμα 2.4:** Εκτύπωση μικροδομών με Λείζερ

Η τεχνική LIFT είναι μια τεχνική μικρο-εναπόθεσης στην οποία δεν απαιτείται επαφή (non-contact printing) και μπορεί να λάβει χώρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η προστασία των ιδιαίτερα ευαίσθητων μικροσυστημάτων αίσθησης. Η τεχνική μικρο-εναπόθεσης LIFT αποτελεί μια τεχνική ταχείας προτυποποίησης η οποία

δεν περιλαμβάνει την χρήση μάσκας. Κατά συνέπεια μια διάταξη μικρο-εναπόθεσης LIFT μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα και με χαμηλό κόστος ώστε να καλύψει τις ανάγκες εναπόθεσης πλήθους διαφορετικών υλικών σε μικρο-συστήματα αίσθησης διαφορετικής μορφολογίας. Η ελάχιστη διακριτική ικανότητα είναι της τάξης των μερικών μικρομέτρων και καλύπτει τις ανάγκες που θέτουν τα περισσότερα μικρό-συστήματα αίσθησης [20]. Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε στερεά όσο και σε υγρή φάση όσον αφορά στο προς εκτύπωση υλικό. Στην τεχνική αυτή, ένα λεπτό υμένιο του προς εκτύπωση υλικού επιστρώνεται σε ένα υπόστρωμα δότη, είτε μέσω εναπόθεσης με πιπέτα είτε με τη χρήση spin-coating και ακολούθως τοποθετείται σε κοντινή απόσταση από το υπόστρωμα δέκτη, πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εκτύπωση. Όταν το λέιζερ εστιάζεται στο δότη, το απορροφητικό στρώμα, δηλαδή το τιτάνιο ή ο χρυσός θερμαίνεται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού και κατά συνέπεια η δημιουργία θύλακα υψηλής πίεσης. Καθώς ο θύλακας αυτός επεκτείνεται η εσωτερική πίεση μειώνεται οδηγώντας στην εκτόνωσή του. Όταν η εσωτερική πίεση του θύλακα σταματήσει να είναι μεγαλύτερη από την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση και την επιφανειακή τάση του υγρού, ο θύλακας καταρρέει. Το στρώμα υγρού που βρίσκεται κάτω από το θύλακα απομακρύνεται από το δότη με τη μορφή ενός πίδακα (jet) [21]. Επίσης σημαντικό είναι να τονιστεί πως μέσω της τεχνικής LIFT παρέχεται η δυνατότητα επιλογής ρύθμισης λειτουργίας είτε στην εστία ή στην απεικόνιση, με την κατάλληλη τοποθέτηση του υποστρώματος δότη. Με τον όρο εστία εννοούμε τη θέση εκείνη στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί αποδόμηση (ablation) του υλικού που ακτινοβολείται, ενώ με τον όρο απεικόνιση (imaging) περιγράφεται η θέση εκείνη στην 55 οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτύπωση του υλικού με σαφείς ακμές και με ελαχιστοποίηση των φαινομένων περίθλασης που συχνά λαμβάνουν χώρα.

Η τεχνική LIFT, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1986 από τους Bohandy et al., οι οποίοι έκαναν την υπόθεση πως ο παλμός του λέιζερ απορροφούταν από το μεταλλικό υπόστρωμα του δότη προκαλώντας την εξάχνωση του προς εκτύπωση υλικού. Ο, θύλακας ατμού που εγκλωβίζεται στη διεπιφάνεια υποστρώματος-δότη και εναποτιθέμενου υλικού παρέχει την απαιτούμενη ώθηση στην σταγόνα ώστε να 'εκτοξευθεί' στο υπόστρωμα δέκτη. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε και από θεωρητικά μοντέλα τα οποία προτάθηκαν από τους Adrian et al. [22], και Baseman et al. [23]. Στην πρώτη εφαρμογή της τεχνικής LIFT από τους Bohandy et al., μεταλλικές γραμμές χαλκού εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα πυριτίου, με τη χρήση παλμών διάρκειας nanosecond, από ένα μοριακό λέιζερ διεγερμένων διμερών (excimer, μήκος κύματος 193nm, διάρκεια παλμού 15ns). Σε αυτή την εργασία, παρατηρήθηκε ότι η ποιότητα του εκτυπωμένου υλικού εξαρτάται σημαντικά από την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ κατά την εκτύπωση. Για παράδειγμα η σταγόνα παρατηρήθηκε πως διαλυόταν και πως ο όγκος της περιοριζόταν πια σε ένα μεγάλο αριθμό περιφερειακών σταγόνων, για μεγαλύτερες από το επιτρεπτό



πυκνότητες ενέργειας, ενώ η εκτύπωση δεν πραγματοποιούταν για πυκνότητες ενέργειας κάτω από το όριο εναπόθεσης. Για αυτό το λόγο, στη συγκεκριμένη τεχνική, είναι ιδιαίτερος σημαντικό να εντοπίσει κανείς το παράθυρο ενεργειών στις οποίες δύναται να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση. Παρά το γεγονός πως η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών αναπτύχθηκε αρχικά για την επισκευή κατεστραμμένων φωτο-μασκών, εξαπλώθηκε γρήγορα και στην εκτύπωση 56 διαφόρων μετάλλων όπως το Pd, το W, το Cr, το Ni, καθώς και μεταλλικά οξείδια, ημιαγώγιμα υλικά, υπεραγωγοί, νανοσωλήνες άνθρακα, πολυμερή, βιοϋλικά και πιο πρόσφατα το γραφένιο.



**Σχήμα 2.5:** Εναπόθεση υλικού με την τεχνική ψεκασμού μελάνης

Στην εναπόθεση υλικού με την τεχνική ψεκασμού μελάνης χρησιμοποιούνται κυρίως πιεζοηλεκτρικές τεχνικές προώθησης και μεταφοράς του υγρού στην επιφάνεια του αισθητήρα (Σχήμα 2.5.). Το εσωτερικό μέρος της κεφαλής που δημιουργεί τη μικροσταγόνα αποτελείται από έναν γυάλινο τριχοειδή σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από έναν πιεζοηλεκτρικό μηχανισμό κίνησης (actuator). Στη μια άκρη του ο τριχοειδής σωλήνας σχηματίζει ακροφύσιο. Με την εφαρμογή ενός παλμού τάσης, το πιεζοηλεκτρικό υλικό συστέλλεται και δημιουργεί ένα κύμα πίεσης που διαδίδεται μέσω του γυαλιού στο υγρό προς εναπόθεση. Στην περιοχή του ακροφυσίου το κύμα της πίεσης επιταχύνει το υγρό το οποίο απομακρύνεται ως μια μικρή στήλη, σπάει και τελικά ως σταγονίδιο κινείται ελεύθερα στον αέρα. Ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου (30-100  $\mu\text{m}$ ) οι σταγόνες έχουν όγκο από 25 ως και 500 pl. Οι κηλίδες που δημιουργούνται στο υπόστρωμα έχουν διάμετρο μερικών δεκάδων μικρομέτρων και το μέγεθός τους εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υγρού που χρησιμοποιείται αλλά και από την αλληλεπίδραση που έχει το υγρό με το υπόστρωμα.

Η εναπόθεση ενός χημικά ευαίσθητου πολυμερούς πάνω στην μεμβράνη του αισθητήρα με την τεχνική ψεκασμού μελάνης προσφέρει πλεονεκτήματα όπως, εναπόθεση χωρίς επαφή με το υπόστρωμα, δημιουργία σταγόνων μικρού όγκου και περίπου 1% διασπορά στον όγκο (ανάλογα και με το υγρό που

χρησιμοποιείται), ρυθμό εναπόθεσης 1 ως 2000 Hz (που εξαρτάται από τον ρυθμό που εφαρμόζονται οι παλμοί τάσης, επομένως τα ηλεκτρονικά που χρησιμοποιούνται). Ωστόσο, τα υγρά που μπορούν να εναποτεθούν, ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου, πρέπει να έχουν χαμηλό ιξώδες (μέχρι 20 mPa·s). Το μειονέκτημα αυτό ως ένα βαθμό μπορεί να αντισταθμιστεί χρησιμοποιώντας συστήματα που έχουν τη δυνατότητα να θερμαίνουν το υγρό. Σε αυτή την περίπτωση μπορούν να εναποτεθούν υγρά με ιξώδες έως 10000 mPa·s σε θερμοκρασία δωματίου, που ουσιαστικά με τη θέρμανση θα μειωθεί στα 20 mPa·s ή λιγότερο [24].

Η τεχνική εναπόθεσης μέσω ακίδας παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1999 από την ομάδα του Mirkins και αποτελεί σήμα κατατεθέν της εταιρίας Nanoink με έδρα τις Ηνωμένες Πολιτείες. Η εναπόθεση σύμφωνα με την τεχνική αυτή γίνεται είτε με εμφύσηση μιας ακίδας AFM στο υγρό προς εναπόθεση είτε μέσω μιας νάνο-πιπέτας (nanoripette). Και στις δύο περιπτώσεις, τόσο η ακίδα όσο και η νάνο-πιπέτα έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα, εκτυπώνοντας σταγονίδια του υγρού. Τυπική δύναμη επαφής του προβόλου με το υπόστρωμα είναι 1nN. Η τεχνική DPN είναι υψηλής απόδοσης, ευέλικτη και ευπροσάρμοστη για την κατασκευή συστοιχιών σε νανομετρική κλίμακα. Η χρήση της ακίδας μειονεκτεί έναντι αυτής της νάνο-πιπέτας, εφόσον με την εμφύσηση της ακίδας δεν υπάρχει έλεγχος της ροής του υγρού.

Σημαντικότερος παράγοντας για τα χαρακτηριστικά των εναποτιθέμενων σταγόνων είναι το μέγεθος της ακίδας ή της nanoripette. Η μικρότερη δυνατή διάμετρος ακίδας του DPN ή της nanoripette είναι 10nm. Με τη χρήση της ακίδας εναποτίθεται σταγόνα ίδιας διαμέτρου [21], ενώ με τη χρήση nanoripette διαμέτρου 10nm η εναποτιθέμενη σταγόνα είναι της τάξεως των 40nm.

Αντίθετα με τις προαναφερθείσες τεχνικές εναπόθεσης, η χρήση αντλίας προϋποθέτει τη συνεχή ροή μελάνης στο υπόστρωμα. Μεταξύ των σημαντικότερων πλεονεκτημάτων της συγκεκριμένης τεχνικής είναι το γεγονός ότι δεν χρειάζεται αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού καθώς επίσης και ο πολύ μικρός όγκος που δύναται να εναποτεθεί. Οι δυο πιο γνωστές αντλίες εναπόθεσης ονομάζονται nScrypt και MicroPen, οι οποίες είναι κατοχυρωμένες με διπλώματα ευρεσιτεχνίας.

Η τεχνική MAPLE παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1999 από την ομάδα των Pique et al. και αρχικά βασίστηκε στην ιδέα της τεχνικής εναπόθεσης με τη χρήση παλμικού λέιζερ (Pulsed Laser Deposition, PLD). Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στόχος, ο οποίος αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα quartz καθώς και ένα στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερούς. Πάνω στο στόχο αυτό γίνεται επίστρωση του υλικού προς εναπόθεση, ενώ το υπόστρωμα τοποθετείται σε μικρή απόσταση από το στόχο. Όταν η δέσμη του λέιζερ εστιάζεται στο στόχο, ένα μέρος του πολυμερούς αποσυντίθεται, εναποθέτοντας το υλικό στο υπόστρωμα. Το υλικό που εναποτίθεται δεν εξατμίζεται, εφόσον η ενέργεια του λέιζερ που χρειάζεται για την αποσύνθεση του πολυμερούς είναι πολύ μικρότερη της ενέργειας που μπορεί να εξατμίσει το υγρό [21].

## 2.8. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Με τον όρο νανοτεχνολογία εννοούμε τη δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα με στόχο την παραγωγή δομών με πρωτότυπες ιδιότητες και λειτουργίες που οφείλονται στο μέγεθός τους, στο σχήμα τους ή στη σύνθεσή τους. Δημιουργούνται νέα νοήμονα υλικά διαφορετικού μεγέθους και σχήματος σε νανοκλίμακα, τα οποία χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες όπως ηλεκτρικές, οπτικές, φυσικές, χημικές, κ.ά. Στο επίπεδο της νανοκλίμακας οι ιδιότητες αυτές των υλικών μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των ίδιων υλικών σε συμβατική κλίμακα. Τα νέα αυτά πολυλειτουργικά υλικά οφείλουν τις μοναδικές τους λειτουργικές δυνατότητες στις νανοδομές από τις οποίες προήλθαν. Η επιστήμη των νανοϋλικών, δηλαδή των υλικών που περιέχουν δομημένες μονάδες (π.χ. φύλλα γραφενίου) στην κλίμακα του νανόμετρου, είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη περιοχή στην επιστήμη των υλικών και της τεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα χειρισμού μορίων με μακρομηχανική ακρίβεια οδήγησε στη δημιουργία υλικών και συσκευών σε επίπεδο νανοκλίμακας (νανοδομών) με έμφυτα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις αντίστοιχες διατάξεις της μακροκλίμακας.

Το πολύ μικρό μέγεθος στο οποίο αναφέρεται η νανοτεχνολογία έθεσε εξ αρχής την ανάγκη δημιουργίας προτύπων. Τα κλασσικά πρότυπα (models) που χρησιμοποιούνται στην επιστήμη έχουν διαφορετικές φύσεις. Πρώτα από όλα, χρησιμοποιούνται για απλοποίηση. Δεύτερον, χρησιμοποιούνται ως διδακτικές απεικονίσεις περίπλοκων καταστάσεων που δεν είναι εύκολα παρατηρήσιμες, αν και τα πρότυπα δεν απεικονίζουν επακριβώς την πραγματικότητα. Το τρίτο πλεονέκτημα αφορά τις μηχανικές αναλογίες που διατηρούν τα πρότυπα. Η εμπειρική αυτών των προτύπων επιτρέπει ρύθμιση ή βελτιστοποίηση των παραμέτρων ώστε να συμβαδίζουν με την πραγματικότητα. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι τα πρότυπα βασίζονται σε μαθηματική μοντελοποίηση πράγμα που σημαίνει ότι έχουν θεωρητικό υπόβαθρο. Μία ευκαιρία δημιουργίας προτύπων παρέχουν οι υπολογιστικές διαδικασίες, καθώς προσφέρουν δυνατότητες όχι μόνο προσέγγισης των φαινομένων, αλλά και απεικόνισης αυτών. Για το λόγο αυτό, από το ξεκίνημα της νανοτεχνολογίας, η υπολογιστική προσομοίωση έχει κεντρικό ρόλο στην ανάλυση της συμπεριφοράς των νανοδομημάτων. Η επιλογή αυτή, όμως, οφείλεται και σε ειδικότερους λόγους. Πρώτον, οι ενεργειακές παράμετροι που παράγονται από το δυναμικό πεδίο της μοριακής μηχανικής είναι ουσιώδεις στον υπολογισμό και εξορθολογισμό της δομής. Δεύτερον, τα πρότυπα δεν καταστρώνονται με το χέρι, αλλά δομούνται και πιστοποιούνται αυτόματα με εφαρμογή κατάλληλων αλγόριθμων. Επομένως, η προσπάθεια καταναλώνεται στην ανάπτυξη αλγορίθμων και

προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Τρίτον, η αφθονία δυναμικής πληροφορίας που παρέχει η υπολογιστική προσομοίωση καθώς και η ακρίβεια αυτής την καθιστά μοναδικό εργαλείο στην ανάλυση ναυτοτεχνολογικών εφαρμογών.

Η υπολογιστική ναυτοτεχνολογία είναι ένας ταχέως εξελισσόμενος τομέας που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των ναυοδομών ώστε να γίνει κατανοητός και να προβλεφθεί η συμπεριφορά αυτών σε μοριακό επίπεδο. Έχει δε σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της ναυτοτεχνολογίας. Οι κλίμακες του μήκους και του χρόνου στις ναυοδομές αλλά και τα φαινόμενα που τις διέπουν έχουν συρρικνωθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να μπορούν να προσομοιωθούν άμεσα και με ακρίβεια εφαρμόζοντας την υπολογιστική τεχνολογία και τη θεωρία της μοντελοποίησης. Η ταχέως αυξανόμενη υπολογιστική ισχύς που χρησιμοποιείται για μεγάλης κλίμακας και υψηλής αξιοπιστίας προσομοιώσεις καθιστά ικανές τις προσομοιώσεις σε επίπεδο ναυοκλίμακας, που εξελίσσονται πλέον σε προβλεπτικές. Η υπολογιστική ναυτοτεχνολογία είναι ανερχόμενη με τη μορφή εργαλείου θεμελιώδους τεχνολογικής ανάλυσης για το σχεδιασμό ναυοσυσκευών, όπως ακριβώς χρησιμοποιείται η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων για την ανάλυση και το σχεδιασμό των περισσότερων τεχνολογικών συστημάτων. Η αύξηση του αριθμού των ερευνητικών εργασιών που χρησιμοποιούν υπολογιστική τεχνολογία για να προσομοιώσουν τις ιδιότητες των ναυοσωλήνων και γενικότερα των ναυοδομών ή ναυομηχανών βασίζεται στη διαθεσιμότητα υπολογιστικών αλγόριθμων και υπολογιστικής ισχύος που απαιτούνται για τις βαρυσήμαντες μελέτες. Οι προσομοιώσεις σε επίπεδο ναυομηχανικής έχουν τεράστιες απαιτήσεις όσον αφορά τις διαστάσεις του προβλήματος, την διαθέσιμη μνήμη, και το χρόνο υπολογισμών. Αυτό συμβαίνει διότι όσο μικραίνει το μέγεθος του αντικειμενικού όγκου αναφοράς αυξάνει η απαίτηση λεπτομερούς προσομοίωσης των σωματιδιακών αλληλεπιδράσεων. Για να γεφυρωθεί αυτό το κενό, είναι αναγκαία η επιτάχυνση των αλγόριθμων και του λογισμικού, πέρα από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η υπολογιστική τεχνολογία. Όμως μόνο οι παράμετροι αυτές δεν είναι αρκετές για την επίτευξη του στόχου. Κατά προσθήκη, υπάρχει ανάγκη για μία βελτιωμένη φυσική προτυποποίηση παράλληλα με την ανάπτυξη νέων θεωρητικών αρχών και αλγόριθμων.

### 3. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Οι δομές αποτελούν την ιδεατή κατάσταση ισορροπίας που προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, βάση της οποίας βρίσκονται οι συντεταγμένες των ατόμων σε ένα ορισμένο καρτεσιανό σύστημα. Μια από τις πιο γνωστές νανοδομές είναι το γραφένιο.

#### 3.1 ΝΑΝΟΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σύμφωνα με μελέτες, η δομή ενός μονότοιχου νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να αναπαραχθεί με την περιστροφή ενός φύλλου γραφενίου, το οποίο ιδεατά κόβεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να σχηματιστεί ένας κύλινδρος. Το γραφένιο πρέπει να περιστραφεί στην κατεύθυνση που ορίζει το διάνυσμα  $\mathbf{r}$ , το οποίο ορίζεται ως:

$$\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (3.1)$$

όπου  $\mathbf{a}_1$  και  $\mathbf{a}_2$  είναι τα διανύσματα βάσης του κυψελοειδούς δικτυώματος και οι μεταβλητές  $(n,m)$  είναι ακέραιοι αριθμοί που αντιστοιχούν σε αριθμούς βημάτων κατά μήκος δεσμών άνθρακα μορφής zigzag και γενικά χρησιμοποιούνται για να ονοματίσουν έναν συγκεκριμένο τύπο νανοσωλήνα.

Ένας νανοσωλήνας τύπου  $(n,n)$  συνήθως ονοματίζεται ως τύπου armchair ενώ ένας νανοσωλήνας τύπου  $(n,0)$  συνήθως λέγεται zigzag. Η γωνία  $\psi$  ( $0 < \psi < 30^\circ$ ) ορίζεται ως:

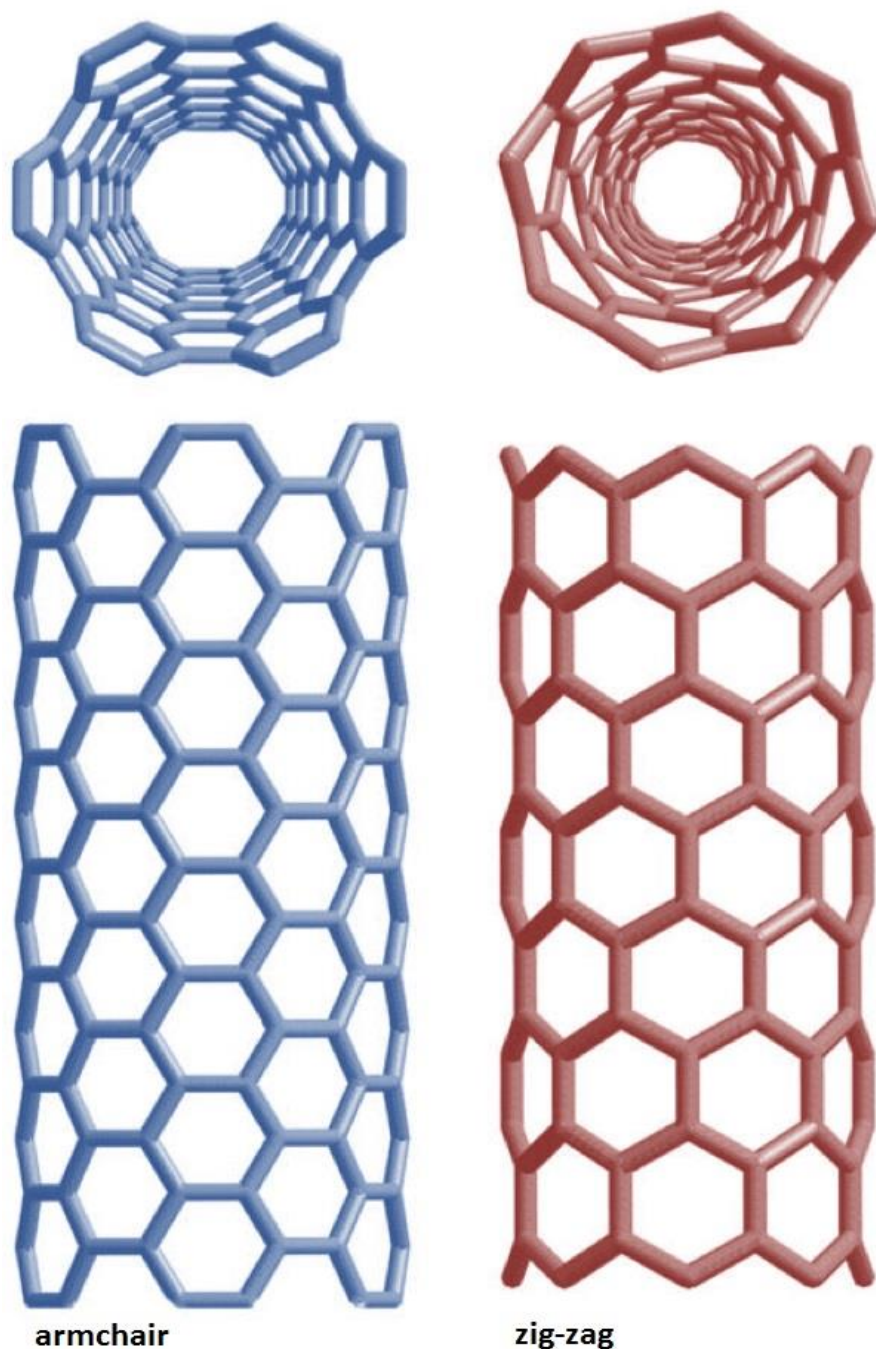
$$\tan\psi = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)} \quad (3.2)$$

Έτσι μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι ένας νανοσωλήνας τύπου armchair αντιστοιχεί σε γωνία  $\psi = 30^\circ$  ενώ ένας νανοσωλήνας τύπου zigzag αντιστοιχεί σε γωνία  $\psi = 0^\circ$ , αντίστοιχα. Η διάμετρος ενός νανοσωλήνα  $D$  υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$D = \frac{r_0 \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (3.3)$$

όπου  $r_0$  είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων άνθρακα, ίση με 0.1421 nm με βάση το δυναμικό που αντιστοιχεί στην απλή αρμονική προσέγγιση.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.1) παρουσιάζονται δυο χαρακτηριστικές γεωμετρίες ενός νανοσωλήνα τύπου armchair και ενός νανοσωλήνα τύπου zigzag. Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί η ιδιόμορφη διαφορετική διάταξη των άκρων των δύο περιπτώσεων.

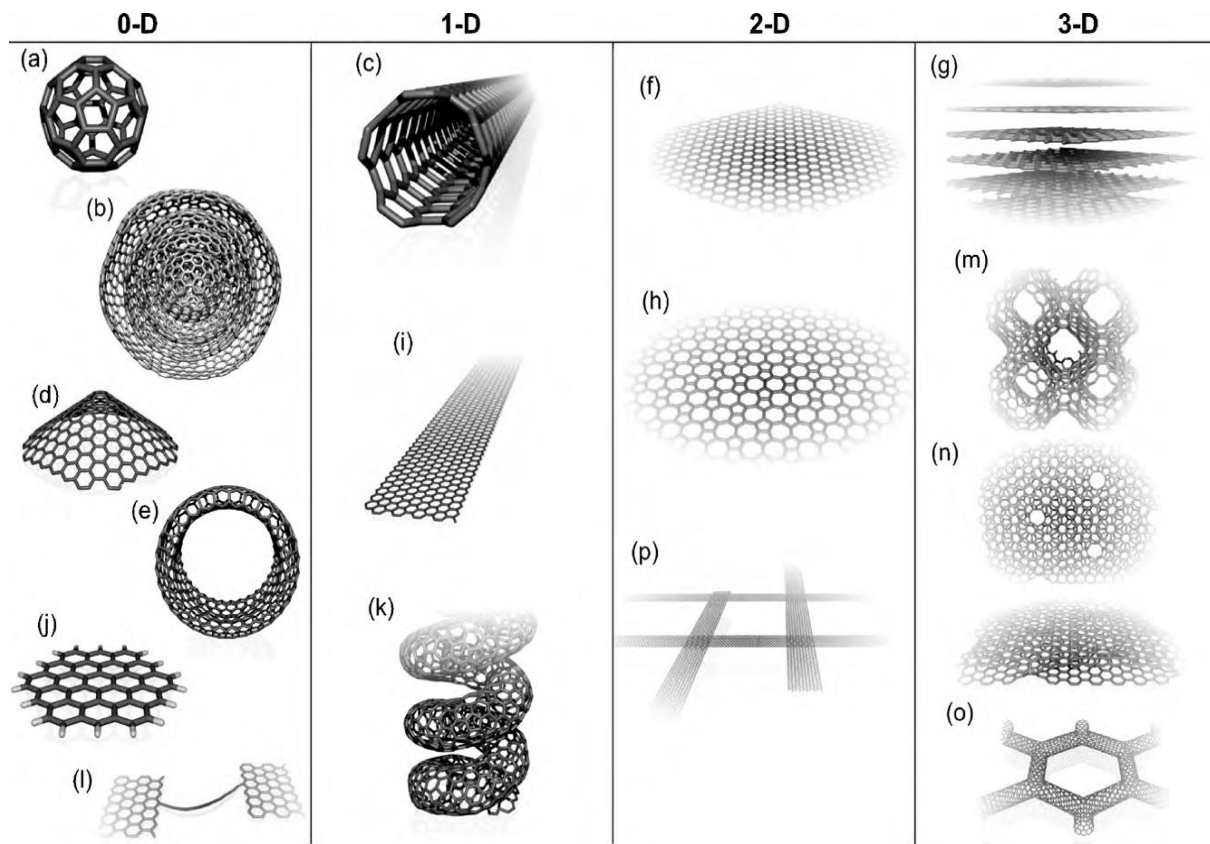


Σχήμα 3.1: Τύποι νανοσωλήνων

### 3.2 ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΟΡΦΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Είναι σημαντικό να προσδώσουμε μερικούς σημαντικούς ορισμούς που σχετίζονται στους διάφορους τύπους ομοιοπολικού δεσμού  $sp^2$  υβριδοποιημένων νανοανθράκων, έχοντας ως βάση τις διαφορετικές μορφολογίες των νανοδομών που βασίζονται στο γραφένιο μέχρι στιγμής (Σχήμα 3.2), και όλες τις άλλες που πιθανώς βρεθούν. Παρακάτω θα

αναφερθούν οι ορισμοί αυτοί, σύμφωνα και με άλλες μελέτες που έχουν γίνει [25], για τις δομές τύπου γραφενίου που αναφερόμαστε σε αυτή την εργασία.



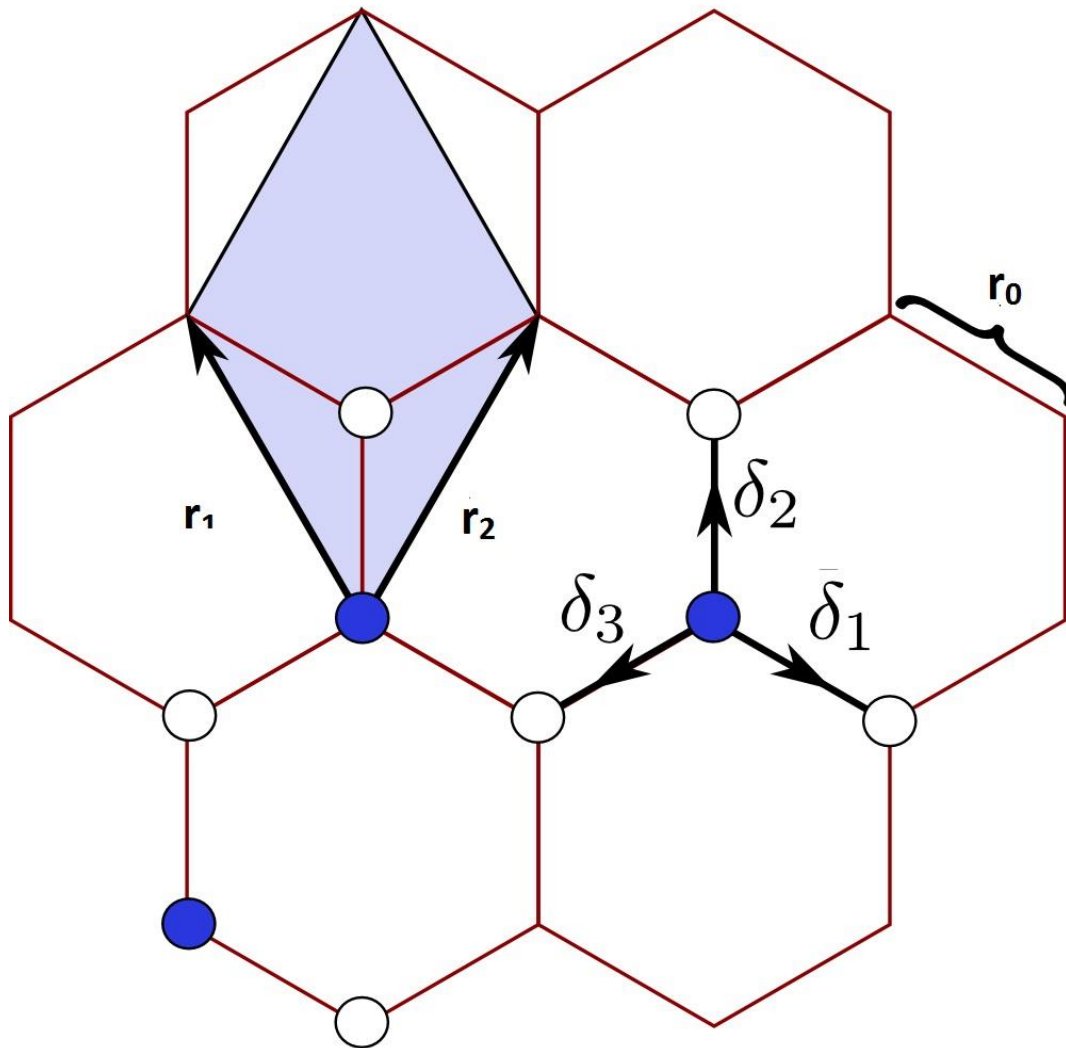
Σχήμα 3.2: Μορφολογίες νανοδομών που βασίζονται στο γραφένιο

### 3.2.1 Νανοδομή γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από ένα «φύλλο» πάχους ενός μόνο ατόμου άνθρακα το οποίο σχηματίζει εξαγωνικές διατάξεις ατόμων με αποτέλεσμα να μοιάζει με συρματοπλέγμα. Επίσης, αποτελεί τη γεωμετρική βάση άλλων αλλοτροπιών του άνθρακα, όπως ο γραφίτης και οι γραφιτικές νιφάδες, αλλά και οι μονότοιχοι και πολύτοιχοι νανοσωλήνες άνθρακα.

Μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.3). Οι χαρακτηριστικές του διαστάσεις είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair ( $y$  – διεύθυνση) και την αντίστοιχη τύπου zigzag ( $x$  – διεύθυνση). Στο εξής αυτές τις διευθύνσεις θα τις αποκαλούμε απλώς ως  $y$  και  $x$ , αντίστοιχα. Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι  $a_{cc}$  και η γωνία που σχηματίζουν  $120^\circ$ .





Σχήμα 3.3. Γεωμετρία γραφενίου

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα μπορούμε να ορίσουμε το δικτύωμα του γραφενίου με τα διανύσματα  $\mathbf{r}_1$  και  $\mathbf{r}_2$  έτσι ώστε:

$$|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = \sqrt{3}r_0 \quad (3.4)$$

Έτσι κάθε διάνυσμα του δικτυώματος μπορεί να οριστεί ως:

$$\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (3.1)$$

Όπου  $n, m$  ακέραιοι αριθμοί. Σε καρτεσιανές συντεταγμένες προκύπτει:

$$\mathbf{r}_1 = r_0 [3/2 \quad \sqrt{3}/2]^T \quad (3.5)$$

$$\mathbf{r}_2 = r_0 [3/2 \quad -\sqrt{3}/2]^T \quad (3.6)$$

Τα διανύσματα που ενώνουν κάθε άτομο με τα γειτονικά του είναι:

$$\delta_1 = (\mathbf{r}_1 - 2\mathbf{r}_2) / 3 \quad (3.7)$$

$$\delta_2 = (\mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_1) / 3 \quad (3.8)$$

$$\delta_3 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) / 3 \quad (3.9)$$

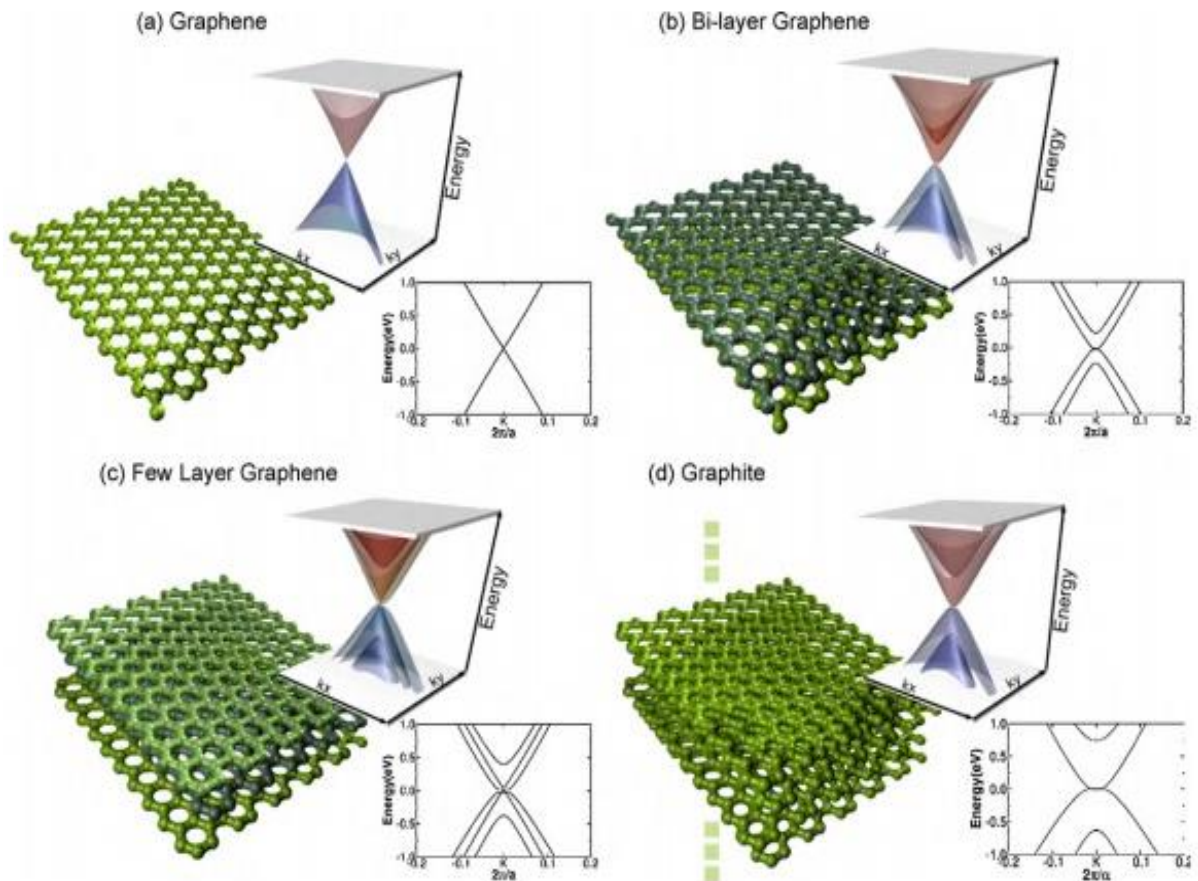
Ένας κρύσταλλος γραφενίου είναι ένα μη-πεπερασμένο στρώμα δύο διαστάσεων που αποτελείται από  $sp^2$  υβριδοποιημένα άτομα άνθρακα τα οποία ανήκουν σε μία από τις πέντε ομάδες πλέγματος Bravais και ονομάζονται εξαγωνικά πλέγματα. Μάλιστα εάν εναποθέσουμε στρώσεις γραφενίου με συστηματικό τρόπο μπορούμε να διαμορφώσουμε τρισδιάστατο γραφίτη. Αρχικά το γραφένιο είχε επινοηθεί σαν ένα θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο εξηγούσε την δομή των κρυστάλλων του γραφίτη, και την μελέτη της διαμόρφωσης των νανοσωλήνων άνθρακα και προέβλεπε τις συναρπαστικές ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Αυτή η κρυσταλλική δομή άνθρακα δυο διαστάσεων έχει σαν ιδιομορφία μία μοναδική ηλεκτρονική δόμηση με γραμμική διασπορά κοντά στο επίπεδο Fermi. Οι φορείς φορτίου στο γραφένιο περιγράφονται καλύτερα σαν φερμιόνια Dirac δίχως μάζα, τα οποία μας οδηγούν σε νέα ηλεκτρικά, ηλεκτρονικά και μηχανικά φαινόμενα.

Ψευδομορφή δύο διαστάσεων  $sp^2$  υβριδοποιημένου άνθρακα είναι και το δύο φύλλον και το μερικών φύλλων γραφένιο που παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες, οι οποίες διαφέρουν από το γραφένιο και το γραφίτη. Όποτε αυτές οι δομές επιδεικνύουν στοίβαγμα AB αναφέρονται ως γραφιτικές στοίβες. Αυτή η διάκριση γίνεται γιατί έχει παρουσιαστεί ότι οι ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να ανακτηθούν σε συστήματα με διαδοχικές  $sp^2$  υβριδοποιημένες στρώσεις άνθρακα όταν υπάρξουν ανωμαλίες στο στοίβαγμα. Ωστόσο, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του γραφενίου παρουσιάζουν αξιοπρόσεκτες διαφορές από το δύο φύλλον σε σχέση με το λίγων φύλλων γραφένιο. Επίσης, είναι σημαντικό να συμπεριλάβουμε τις επόμενες δύο κατηγορίες σε αυτή την αναφορά.

Όσον αφορά την πιθανότητα του ότι επίπεδα, σταθερά  $sp^2$  υβριδοποιημένα φύλλα άνθρακα εμπεριέχουν πεντάγωνα, επτάγωνα και εξάγωνα που ονομάζονται Pentaheptite ή Haeckelites, έχει προταθεί θεωρητική εργασία [25]. Αυτές οι επίπεδες δομές είναι εγγενείς μεταλλικές και θα μπορούσαν να εμφανισθούν σε κατεστραμμένα ή προσβλημένα από ακτινοβολία φύλλα γραφενίου. Παρ' όλα αυτά, χρειάζονται εκτενείς πειράματα ούτως ώστε να τα παράγουμε και να τα αναγνωρίσουμε επιτυχώς.

Το 2001 για πρώτη φορά, άρχισαν να αναφέρονται μερικές συνθετικές ρίζες γραφενίου (Σχήμα 3.4) χρησιμοποιώντας θερμικές κατεργασίες, στους  $1600^\circ\text{C}$ , νανοσωματιδίων διαμαντιού πάνω σε HOPG. Ωστόσο, εκτενείς μελέτες στο γραφένιο άρχισαν αφού οι Novoselov και Geim και οι συνάδελφοί τους

κατάφεραν να απομονώσουν φύλλα γραφενίου χρησιμοποιώντας μία απλή μικρομηχανική μέθοδο αποφλοιώσης τοποθετώντας κολλητική ταινία επάνω σε HOPG εμπορίου. Η παραπάνω τεχνική επέτρεψε στους επιστήμονες σε παγκόσμιο επίπεδο να απομονώσουν ‘νιφάδες’ ενός και δύο φύλλων γραφενίου (SLG και DLG). Μεταγενέστερα, αναφέρθηκαν και άλλες μέθοδοι ανάκτησης ‘νιφάδων’ γραφενίου, περιλαμβάνοντας την επιταξιακή ανάπτυξη επάνω σε υποστρώματα SiC, και ανάπτυξη με χημική εναπόθεση ατμού (CVD) επάνω σε λεπτές μεταλλικές επιφάνειες.



Σχήμα 3.4: Συνθέσεις γραφενίου

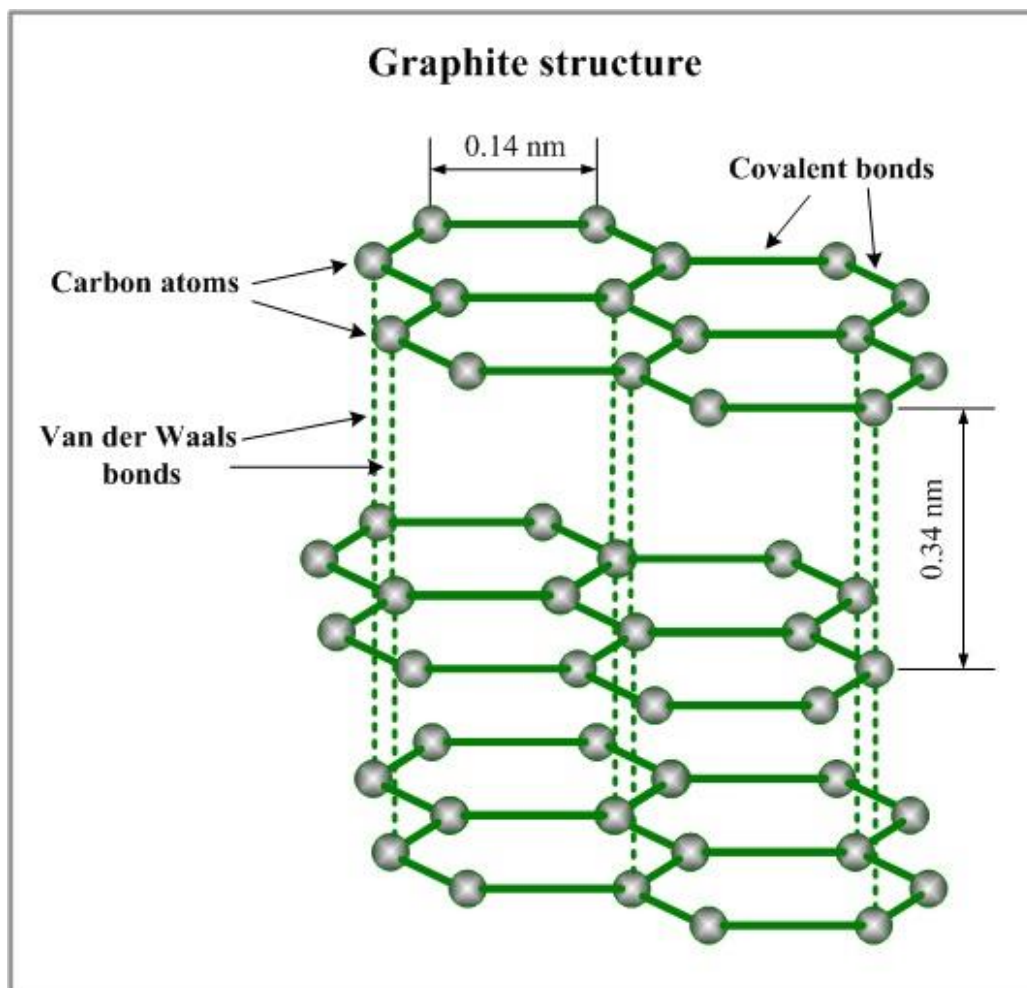
### 3.2.2 Νανοδομή γραφίτη

Η δομή του γραφίτη αποτελείται από παράλληλες στρώσεις της δομής του γραφενίου. Η δομή αυτή ουσιαστικά αποτελείται από έναν αριθμό

διακριτών στρώσεων γραφενίου, τα οποία έχουν το ίδιο σχήμα και είναι παράλληλα στο επίπεδο  $(x_1, x_2)$ . Τα άτομα του άνθρακα διατάσσονται σε διατάξεις εξαγωνικής μορφής, σε κάθε επίπεδο. Η διατομική απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων που ανήκουν στην ίδια στρώση είναι  $r_0 = 0.1421\text{nm}$ , και εδώ οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου  $sp^2$  υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων, καθώς και η γωνία των δεσμών είναι επίσης  $120^\circ$ .

Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών στρώσεων είναι περίπου ίση με  $0.34\text{nm}$ . Το μήκος  $l$  κατά τον άξονα  $x_1$ , το πλάτος  $w$  κατά μήκος του άξονα  $x_2$  και ο αριθμός των στρώσεων γραφενίου  $n = 1, 2, 3, \dots$ , μπορούν να προσδιορίσουν το μέγεθος των γραφικών νιφάδων. Το συνολικό πάχος της γραφικής νιφάδας κατά το μήκος του άξονα  $x_3$  είναι ίσο με  $t = 0.34\text{ nm}$ .

Έτσι, για  $n = 1$  προκύπτει μια μονή στρώση γραφενίου πάχους  $0.34\text{nm}$  και ούτω καθεξής.



Σχήμα 3.5: Ατομική δομή γραφίτη

Ο γραφίτης μπορεί να οριστεί σαν ένα τριών διαστάσεων μη-πεπερασμένο κρύσταλλο αποτελούμενο από στοιβαγμένα στρώματα  $sp^2$  υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα. Κάθε άτομο άνθρακα είναι ενωμένο με άλλα τρία δημιουργώντας μία γωνία  $120^\circ$  με ένα δεσμό, μήκους  $0.1421\text{nm}$ . Με

βάση το στοίβαγμα των στρωμάτων αυτών, οι κρύσταλλοι θα είναι είτε εξαγωνικοί (ABABAB...) είτε ρομβοεδρικοί (ABCABC...). Και στους δύο τρισδιάστατους κρυστάλλους, τα διάφορα στρώματα, από τα οποία αποτελούνται, αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους μέσω δυνάμεων van der Waals. Οι κρύσταλλοι γραφίτη μπορούν να βρεθούν φυσικά, είτε να δημιουργηθούν τεχνητά από θερμικές κατεργασίες όπως η παραγωγή του υψηλά προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη (HOPG).

### **3.2.3 Φύλλα γραφενίου και γραφιτικές στοιβάδες ως μονοδιάστατα και μηδενικών διαστάσεων συστήματα**

Όταν μη-πεπερασμένοι κρύσταλλοι γραφενίου γίνονται πεπερασμένοι, εμφανίζονται επιφάνειες και όρια, σχηματίζοντας συντεταγμένα άτομα που στα άκρα δεν εμφανίζουν τρεις διαστάσεις, και αν το μέγεθος είναι εντός της τάξης των νανομέτρων, έχουμε μία γραφιτική δομή που παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές που παρουσιάζονται στα υλικά όγκου. Ανάμεσα σε αυτές τις γραφιτικές νανοδομές υπάρχουν φύλλα γραφενίου και νανοστοιβάδες. Σε αναλογία με τα αντίστοιχα δύο διαστάσεων, μπορεί να είναι το γραφένιο, το δύο φύλλων γραφένιο, των λίγων φύλλων γραφένιο, και φύλλων γραφίτη ή στοιβάδων γραφίτη. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες γραφίτη και άλλες παρόμοιες δομές όπως ο τοροειδής και ο ελικοειδής άνθρακας μπορούν να κατεργαστούν σαν ξεχωριστά συστήματα από την στιγμή όπου οι καμπτικές ανάγκες ληφθούν υπ' όψιν, και τα φαινόμενα καμπυλότητας αποκτήσουν σημαντικό ρόλο.

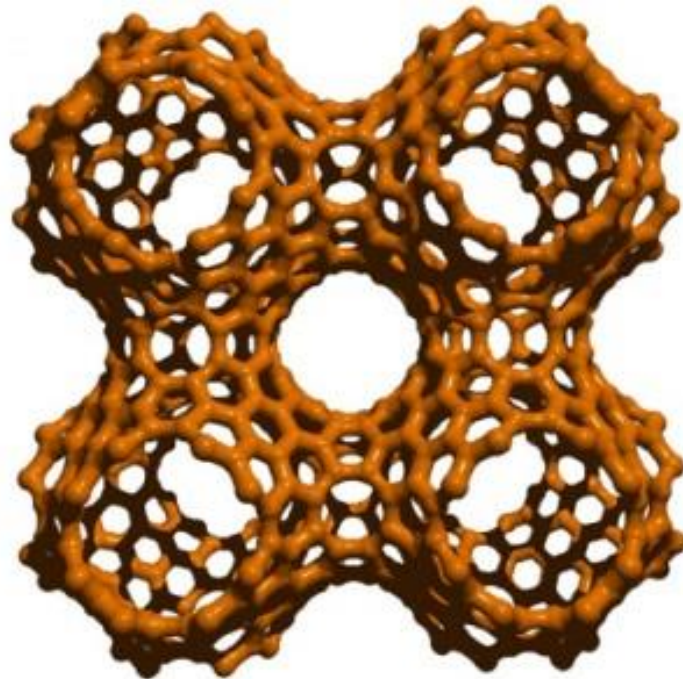
Τα φύλλα γραφενίου ή γραφίτη θα μπορούσαν να προσδιορισθούν ως  $sp^2$  υβριδοποιημένοι κρύσταλλοι άνθρακα μίας διάστασης με όρια που παρουσιάζουν άτομα άνθρακα που δεν προσδιορίζονται από τρεις συντεταγμένες και ενεργούν με μεγάλη αναλογία.

Το πρότυπο των γραφιτικών στοιβάδων ανακύπτει όταν η διαστατικότητα και η περιοδικότητα χάνεται. Οι ακμές των πλευρών θα μπορούσαν να είναι armchair, zigzag ή συνδυασμός των δύο. Τελικά μακριές αλυσίδες άνθρακα με εναλλασσόμενους κόμβους, θα μπορούσαν να θεωρηθούν σαν σύστημα μίας διάστασης, και τέτοια συστήματα έχουν ερευνηθεί πειραματικά και θεωρητικά. Το σύστημα θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν μηδενικών διαστάσεων, εάν αυτές οι αλυσίδες γίνουν μικρές ή πεπερασμένες. Και στις δύο περιπτώσεις αυτές οι αλυσίδες είναι ξεχωριστής σημασίας και είναι αναγκαίο να εκτελεστούν περαιτέρω πειραματικές εργασίες.

### **3.2.4 Διαδίκτυα Schwarzites και νανοσωλήνων**

Τα schwarzites είναι υποθετικοί γραφιτικοί κρύσταλλοι τριών διαστάσεων (Σχήμα 3.6) όπου λαμβάνονται ενσωματώνοντας μη εξαγωνικούς

δακτυλίους άνθρακα, εκτείνονται έτσι σε ομάδες διαφορετικού μεγέθους, από τις οποίες οι πιο συμμετρικές περιπτώσεις ανήκουν στην κατηγορία των κυβικών πλεγμάτων Bravais. Οι δομές αυτές μπορούν να εμφανισθούν σαν μικροπορώδες άνθρακας, παρουσιάζοντας νανοκανάλια. Επίσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι έχουν συντεθεί και παρόμοιες δομές. Σε αυτό το σύμπλεγμα, γίνεται χρήση μεσοπορώδους πυριτικού άλατος σαν πρότυπο για την παρουσίαση της πηγής του άνθρακα, που ακολουθείται από ανθρακοποίηση και υψηλής πιστότητας αποδοτική αγωγή μικροπορώδους άνθρακα στον οποίο μικρές περιοχές μπορούν να συγκριθούν και να εξηγηθούν με δομές Schwarzites. Θεωρητικώς, έχει προβλεφθεί ότι αυτά τα υλικά μεσοπορώδους άνθρακα έχουν εκπληκτικές αποδόσεις στην αποθήκευση υδρογόνου χάρης της μεγάλης τους επιφάνειας. Οι περαιτέρω προσπάθειες για βελτίωση της αποθηκευτικής τους ικανότητας, συνιστούν νανοκανάλια, τα οποία έχουν προβλεφθεί να παρουσιάζουν εκπληκτικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, παρ' ότι έχουν μεγάλη επιφάνεια. Αυτοί οι τύποι τυχαίων διαδικτύων νανοσωλήνων τριών διαστάσεων έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας μεθόδους CVD και περαιτέρω θεωρητικές και πειραματικές μελέτες θα πρέπει να γίνουν ούτως ώστε να πετύχουμε την δημιουργία κρυσταλλικών διαδικτύων τριών διαστάσεων.



**Σχήμα 3.6:** Γραφικός κρύσταλλος

### 3.3 ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη μηχανική συμπεριφορά των νανοδομών. Ο πρώτος παράγοντας είναι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων, οι οποίες και τα συγκρατούν στην συγκεκριμένη δομή. Ο δεύτερος παράγοντας είναι ο τρόπος διάταξης των ατόμων, δηλαδή η γεωμετρία της νανοδομής.

Δύο είναι τα είδη δεσμών μεταξύ των ατόμων. Οι κύριοι δεσμοί, οι οποίοι μπορεί να είναι ιοντικοί, ομοιοπολικοί ή μεταλλικοί και οι δευτερεύοντες δεσμοί, οι οποίοι μπορεί να είναι αλληλεπιδράσεις van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου. Οι κύριοι δεσμοί είναι ισχυροί, με σημείο τήξης μεταξύ των 1000 και 4000 K, ενώ οι δευτερεύοντες δεσμοί είναι ασθενείς, με σημείο τήξης μεταξύ των 100 και 500 K. Για παράδειγμα τα κεραμικά και τα μεταλλικά υλικά δομούνται εξολοκλήρου με κύριους δεσμούς, και συγκεκριμένα με ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς τα κεραμικά, ενώ με μεταλλικούς και ομοιοπολικούς τα μεταλλικά. Σε υλικά όπως το διαμάντι, το γραφένιο, οι γραφιτικές νιφάδες, οι νανοσωλήνες κτλ. τα οποία είναι αλλοτροπίες του άνθρακα, οι κύριοι δεσμοί είναι ομοιοπολικού τύπου, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και δευτερεύοντες αλληλεπιδράσεις και πιο συγκεκριμένα αλληλεπιδράσεις van der Waals.

Ο ομοιοπολικός δεσμός βασίζεται στο ότι δύο άτομα μοιράζονται ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Η πιο απλή μορφή ενός ομοιοπολικού δεσμού βρίσκεται στο μόριο του υδρογόνου. Κατά την προσέγγιση των δύο πυρήνων υδρογόνου δημιουργείται μια νέα τροχιά, στην οποία τα δύο ηλεκτρόνια κινούνται και την οποία μοιράζονται τα δύο άτομα. Η διαδικασία της κοινής χρήσης ηλεκτρονίων οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, και τη δημιουργία ενός σταθερού δεσμού.

## 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

### 4.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Για να γίνει πιο εύκολα αντιληπτό, θα μπορούσαμε να εξηγήσουμε την κρυσταλλική δομή του γραφενίου σαν δύο ισοδύναμα τριγωνικά υποστρώματα άνθρακα. Λόγω συμμετρίας θέλουμε να πιστεύουμε ότι τα ηλεκτρόνια ανάμεσα στα υποστρώματα οδηγούν στο σχηματισμό δύο ενεργειακών τμημάτων, τα οποία αντιδρούν στο σημείο  $K$ . Κοντά, λοιπόν, σε αυτά τα σημεία διασταύρωσης, η ηλεκτρική ενέργεια είναι γραμμική και εξαρτάται από το κυματικό διάνυσμα. Σαν αποτέλεσμα, αυτής της γραμμικής διασποράς, έχουμε την δημιουργία εξαγωνικών πλεγμάτων δίχως μάζα, τα οποία εξηγούνται από την εξίσωση Dirac. Τα φερμιόνια Dirac παρουσιάζουν διαφορετικές και ασυνήθιστες ιδιότητες σε σύγκριση με τα συνηθισμένα ηλεκτρόνια, έτσι οδηγούμαστε σε νέα ηλεκτρικά φαινόμενα. Το φαινόμενο για παράδειγμα της της ανώμαλης ακέραιης κβαντικής ‘τρύπας’ μπορεί να παρατηρηθεί στο γραφένιο ακόμα και σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου. Άλλες εκπληκτικές ιδιότητες του γραφενίου περιλαμβάνουν την ιδιότητα μη επιρροής εξωτερικών ηλεκτροστατικών δυναμικών.

Ανάλογα με τον αριθμό των στρώσεων και της σχετικής θέσης των ατόμων στις παρακείμενες στρώσεις, αλλάζουν και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου. Για το γραφένιο δύο φύλλων η σειρά στοιβάγματος μπορεί να είναι είτε AA με κάθε άτομο πάνω από ένα άλλο άτομο, είτε AB όπου ένα ζεύγος ατόμων τις δεύτερης στρώσης βρίσκεται στην κορυφή ενός άδειου εξαγώνου τις πρώτης στρώσης. Η σειρά στοιβάγματος μπορεί να γίνει πιο περίπλοκη, καθώς ο αριθμός των στρώσεων αυξάνεται. Για τον γραφίτη υπάρχουν τρεις κοινοί τρόποι στοιβάγματος: (i) AB ή στοιβάγμα Bernal, (ii) ABC ή ρομβοεδρικό στοιβάγμα, και (iii) μη ευδιάκριτη σειρά στοιβάγματος. Η πιο σταθερή μορφή στοιβάγματος είναι η AB, γι’ αυτό και έχει μελετηθεί περισσότερο από τις υπόλοιπες μορφές στοιβάγματος που βασίζονται στο γραφένιο. Παρ’ όλα αυτά όμως οι υπόλοιπες μορφές στοιβάγματος είναι πιθανές, ειδικά σε γραφένιο μερικών στρώσεων, και παραμένει να γίνει η λεπτομερής μελέτη τους. Γεγονός είναι ότι πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι το στοιβάγμα AA συχνά παρουσιάζεται στο γραφένιο δύο φύλλων.

Το ελάχιστο αποδεκτό πάχος για να αποκαλείται γραφένιο μπορεί να προσδιορισθεί από την ταχεία αλλαγή στην ηλεκτρονική δομή καθώς ο αριθμός των στρώσεων μεγαλώνει. Οι πρώτες AB στοιβες γραφενίου παρουσιάζουν πολλά διαφορετικά ηλεκτρονικά φάσματα. Το γραφένιο δύο φύλλων, παρουσιάζει παραβολικές ζώνες, οι οποίες φτάνουν τα επίπεδα Fermi. Κάτι



ακόμα το οποίο έχει ενδιαφέρον στο γραφένιο είναι ότι, υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, το κενό στο γραφένιο δύο φύλλων μπορεί να ανοίξει. Το γραφένιο τριών φύλλων παρουσιάζει ενδιαφέρουσα δομή ζωνών, όπου μοιάζει σαν συνδυασμός του γραφενίου ενός φύλλου και δύο φύλλων. Για το γραφένιο μερικών στρώσεων με αριθμό στρώσεων (AB) N, θα είναι γραμμικών ζωνών αν το N είναι περιττός αριθμός. Καθώς ο αριθμός των στρώσεων μεγαλώνει, η δομή ζώνης γίνεται πιο πολύπλοκη: εμφανίζονται διαδοχικά φορείς φορτίων, και η αγωγιμότητα και το σθένος αρχίζουν να επικαλύπτονται. Ωστόσο τρεις διαφορετικοί τύποι κρυστάλλων τριών ψευδοδιαστάσεων είναι διακεκριμένοι: το απλό γραφένιο, το γραφένιο δύο φύλλων και το γραφένιο μερικών φύλλων. Δομές με μεγαλύτερο πάχος μπορούν να θεωρηθούν σαν λεπτά φύλλα γραφίτη. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του πολυστρωματικού γραφενίου επηρεάζονται και αλλάζουν δραματικά από τη σειρά στοιβάγματος, εμφανίζοντας λόγω φθοράς της συμμετρίας φερμιόνια Dirac, ακόμα και σε κρυστάλλους γραφίτη για να δημιουργηθούν στοιβάδες γραφενίου.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν μετρηθεί πρόσφατα από τον Balandin και την ομάδα του, όπου βρήκαν ότι ένα αναστελλόμενο φύλλο γραφενίου που πάρηκε με μηχανική αποφλοίωση παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των  $4.84 \pm 0.44 \times 10^3$  έως  $5.30 \pm 0.48 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , τιμές υψηλότερες και από τις πειραματικές τιμές των νανοσωλήνων άνθρακα και του διαμαντιού. Παρ' όλα αυτά πιο πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα από γραφένιο που δημιουργήθηκε με μέθοδο CVD έδειξαν χαμηλότερες τιμές της τάξεως  $\sim 2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ωστόσο αυτές οι εκπληκτικές θερμικές ιδιότητες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στην κατασκευή θερμικών διάχυτων και σύνθετων πολυμερών με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα. Ακόμη, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι πρέπει να γίνει μία λεπτομερής μελέτη όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες του γραφενίου με προσμίξεις και άλλων μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και να συγκριθούν με τα παραπάνω αποτελέσματα.

Η μηχανική αντοχή ενός μεμονωμένου φύλλου γραφενίου επιστήμονες έχουν παρουσιάσει ότι το γραφένιο έχει αντοχή στη θραύση 200 φορές μεγαλύτερη από το χάλυβα, με μέτρο ελαστικότητας περίπου 1 TPa. Αυτές οι μετρήσεις φαίνεται να εξαρτώνται από τον αριθμό και τον τύπο των ελαττωμάτων που υπάρχουν σε ένα φύλλο καθώς επίσης και από το μέγεθος τους όπως και η παρούσα εργασία παρουσιάζει στην συνέχεια.

Πρόσφατα, η αλληλεπίδραση μεταξύ των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, έχει τραβήξει αρκετό ενδιαφέρον και έχουν γίνει αρκετές μελέτες. Επιστήμονες μέτρησαν την αντίσταση του γραφενίου κατόπιν μηχανικής τάσης. Όταν το γραφένιο κάμπτεται, η ωμική αντίσταση στην κατεύθυνση της κάμψης αυξάνεται περίπου μία τάξη μεγέθους ( $\sim 300\Omega$ ). Παρομοίως, η ωμική αντίσταση μεταβάλλεται με τον εφελκυσμό του γραφενίου, με μία τάξη μεγέθους διαφορά ανάμεσα στην ωμική αντίσταση που είναι παράλληλη στην κατεύθυνση του εφελκυσμού και την ωμική αντίσταση που είναι κάθετη στην κατεύθυνση

εφελκυσμού. Μονοαξονικές τάσεις δεν αλλάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, αλλά οι ανισότροπες τάσεις ή οι παραμορφώσεις εκτός επιπέδου, λόγω του ότι προκαλούν διαστρωματικές αλληλεπιδράσεις, μπορούν να δημιουργήσουν κενό μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς.

Επιφάνειες γραφενίου υψηλής κρυσταλλικότητας εμφανίζονται να είναι χημικά αδρανής, και συνήθως αλληλεπιδρούν με άλλα μόρια μέσω φυσικής προσρόφησης. Ωστόσο, αρκετές χημικές ομάδες όπως τα καρβοξυλικά ( $\text{COOH}$ ) τα καρβονύλια ( $\text{COH}$ ), τα υδρογονωμένα ( $\text{CH}$ ) και τις αμίνες ( $\text{NH}_2$ ), θα μπορούσαν να είναι προσκολλημένες στις άκρες των φύλλων γραφενίου, οι οποίες είναι περισσότερο χημικά ενεργές. Επιπλέον, η χημική αλληλεπίδραση θα μπορούσε να αλλάξει δραστικά σε αυτές τις άκρες, βάση των απολήξεων του άνθρακα, είτε armchair είτε zigzag. Για να γίνει η επιφάνεια του γραφενίου περισσότερο χημικά ενεργή, πρέπει να παρουσιαστούν είτε επιφανειακά ελαττώματα είτε καμπυλότητα της επιφάνειας.

Ένας τρόπος για να γίνει η επιφάνεια του γραφενίου λιγότερο αδρανής είναι με το να την κάνουμε να αντιδράσει με άτομα αλογόνου όπως το φθόριο. Η σύνθεση Φθοριούχου γραφίτη γίνεται για δεκαετίες, ωστόσο, το γραφένιο έχει φθοριοποιηθεί πρόσφατα χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές όπως κατεργασίες πλάσματος, και ανάμεσα σε άλλες, κατεργασίες υψηλής θερμοκρασίας. Το φθοριούχο γραφένιο μπορεί να έχει ομοιογενή διασπορά σε διαλύτες και θα μπορούσε έτσι να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή σύνθετων πολυμερών. Επίσης σημαντικό να αναφέρουμε είναι ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου θα μπορούσαν να ρυθμιστούν μέσω του φθοριοποιήσμου, ο οποίος ελέγχει το κενό μεταξύ των ζωνών του υλικού.

Ένα πλήρως υδρογονωμένο φύλλο γραφενίου, που ονομάστηκε 'graphane', είχε προβλεφθεί από τον Solo και τους συνεργάτες του, και αναφέρθηκε και πειραματικά από τον Novoselov και τους συνεργάτες του, όσον αφορά την αντιφραστικότητα του, όμως η σύνθεση, αυτού του φύλλου γραφενίου με προσμίξεις, χρειάζεται ακόμα βελτίωση και περεταίρω ανάλυση σχετικά με τους φυσικούς δεσμούς C-H όπου μπορεί να γίνουν χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρικό φασματοσκόπιο ακτίνων-X. Για τα φύλλα γραφενίου απομένει να γίνουν και να προβληθούν και άλλες μελέτες φθοριοποίησης και υδρογονοποίησης μαζί με την χρήση του φωτοηλεκτρικού φασματοσκοπίου ακτίνων-X. Μελέτες τέτοιου είδους είναι σημαντικό να γίνουν για συσκευές, επειδή όπως έχει αποδειχθεί οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να αλλάξουν μετά από εκρόφιση υδρογόνου σε συγκεκριμένα πρότυπα παθητικοποιώντας την επιφάνεια τους.

Εν κατακλείδι, είναι πιθανό να παράγουμε οξείδια γραφενίου με την επισύναψη οξυγονωμένων ομάδων στην υβριδοποιημένη επιφάνεια  $\text{sp}^2$ , κάνοντας τα υδρόφιλα και περισσότερο ενεργά. Το στρωματικό, αυτό, οξείδιο συνήθως παράγεται μέσω υγρό χημικών μεθόδων και θα μπορούσαν επίσης να

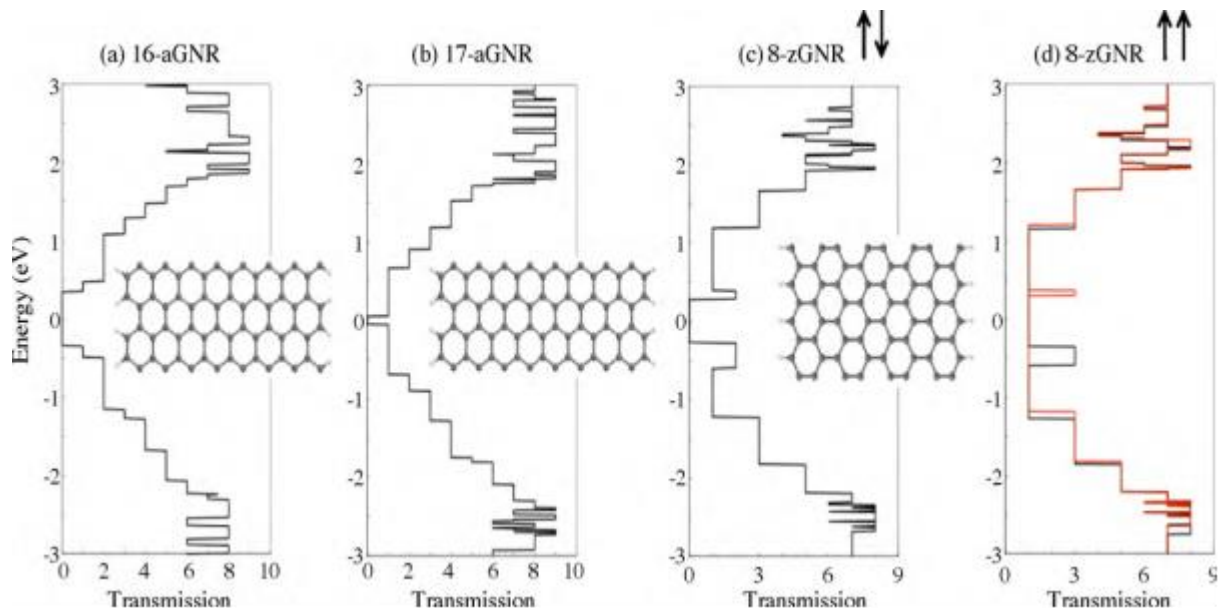
χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αυτοδύναμων σύνθετων πολυμερών επειδή έχουν εύκολη διασπορά σε διάφορα διαλύματα.

## 4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ

Τα φύλλα γραφενίου αναπόφευκτα θα έχουν όρια στα οποία θα παρουσιάζουν ακραίες καταστάσεις και διαφορετικές ηλεκτρονικές, χημικές και μαγνητικές ιδιότητες σύμφωνα με το μέγεθος τον τύπο και τα όρια τους. Οι πιο μελετημένες διαμορφώσεις ακμών είναι αυτές του armchair ( $0^\circ$ ) και αυτές του zigzag ( $30^\circ$ ), με αποτέλεσμα να μας οδηγούν σε armchair και zigzag φύλλα γραφίτη, αντίστοιχα. Τα πειραματικά αποτελέσματα μας υποδεικνύουν πως αυτοί είναι οι πιο κοινοί τύποι ακμών στα φύλλα γραφίτη, παρ' όλα αυτά έχει επίσης παρατηρηθεί η ανοικοδόμηση των ακμών με πενταγωνικά και επταγωνικά δαχτυλίδια άνθρακα.

## 4.3 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι ιδιότητες κβαντικής μεταφοράς του γραφενίου (Σχήμα 4.1) αναμένεται να εξαρτώνται στενά από το πώς διαμορφώνονται οι ακμές του και από το εάν αυτές είναι τύπου armchair η zigzag, σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου αποκαλύπτουν στενή εξάρτηση με την τοπολογία των ακμών του. Όλα τα φύλλα γραφενίου τύπου armchair είναι ημιαγωγοί με ενεργειακά κενά τα οποία μειώνονται σαν συνάρτηση της αύξησης του πλάτους των φύλλων. τα φύλλα γραφενίου armchair και zigzag μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τον αριθμό  $N$  των zigzag η των C-C διμερών γραμμών διαμέσου του πλάτους των φύλλων. Το κενό στα φύλλα γραφενίου τύπου armchair εξαρτάται από την τιμή του  $N$ , χωρίζοντας έτσι τα φύλλα αυτά σε τρεις κατηγορίες. Οι υπολογισμένες κβαντικές αγωγιμότητες δύο φύλλων γραφενίου armchair παρουσιάζουν αντίστοιχα μεγάλα και μικρά κενά μεταξύ των ζωνών όπως φαίνεται στα σχήματα. Το 16-AGNR είναι ημιαγωγός με κενό  $\sim 0.8\text{eV}$ , συνεπάγεται έτσι μεγάλο ενεργειακό διάστημα όπου δεν επιτρέπεται καμία κβαντική μεταφορά, όσο το κενό ενός 17-AGNR ελαττώνεται σε λιγότερο από  $\sim 0.2\text{eV}$ . Η περιοχή μηδενικής αγωγιμότητας επίσης μειώνεται σύμφωνα με αυτά, και ένα μικρό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θα μπορούσε να επάγει μια ηλεκτρονική μεταφορά διαμέσου ενός καναλιού.



Σχήμα 4.1: Κβαντική μεταφορά ενέργειας

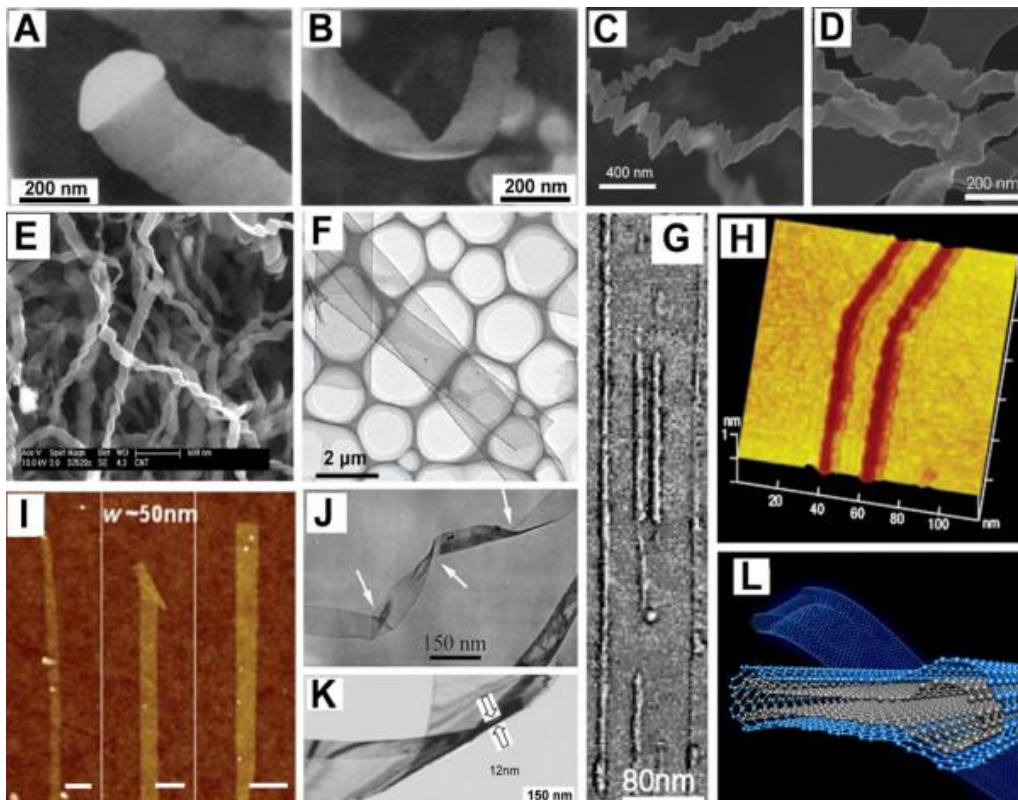
Ομοίως, τα φύλλα γραφενίου σε zigzag διάταξη παρουσιάζουν άμεσα κενά ζωνών τα οποία μειώνονται όταν αυξάνεται το πλάτος τους. Ωστόσο, στα zigzag φύλλα γραφενίου, η κβαντική μεταφορά κυριαρχεί των καταστάσεων των ακμών οι οποίες αναμένεται να έχουν πολική περιστροφή λόγω του δικού τους εκφυλισμού. Λόγω τοπολογικών συνθηκών, οι ακμές τύπου zigzag δίνουν αύξηση σε συγκεκριμένου τύπου επεκταμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις οι οποίες αποσυνθέτονται εκθετικά μέσα στα φύλλα γραφενίου. Η βασική κατάσταση των zigzag φύλλων γραφενίου υδρογόνου με αδρανοποιημένες ακμές zigzag παρουσιάζουν πεπερασμένες μαγνητικές στιγμές σε κάθε άκρη τους με αμελητέες αλλαγές στην ατομική τους δομή, έτσι επιδεικνύεται ότι τα zigzag φύλλων γραφενίου κατέχουν μισό-μεταλλικές ιδιότητες και προτείνονται για εφαρμογές περιστροφικής πολικότητας (spintronics).

## 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το φάσμα μεθόδων δημιουργίας φύλλων άνθρακα, από μεθόδους CVD, χημικές κατεργασίες γραφίτη μέχρι και τομή νανοσωλήνων άνθρακα.

### 5.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ (CVD)

Τα φύλλα γραφίτη πρωτοπαράχθηκαν το 1990 από τον Murayama και τον Maeda, από την αποσύνθεση υδρογονανθράκων ή την ασυμμετροποίηση μονοξειδίου του άνθρακα στους 400-700 °C, με κατάλυση με σωματίδια μετάλλου που προέρχονται από  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , σε ροή αερίου  $\text{CO}/\text{H}_2$ . Τα τυπικά νήματα τύπου φύλλων που παράχθηκαν ήταν περίπου 10 $\mu\text{m}$  σε μήκος, 0.1-0.7  $\mu\text{m}$  πλάτος και 10-200  $\mu\text{m}$  πάχος, με ένα καταλυτικό σωματίδιο στην μία άκρη και φύλλα γραφίτη με μορφή προσανατολισμένη κάθετα στον άξονα των νημάτων (Σχήμα 5.1 A & B). Οι κατεργασίες ανόπτησης στους 2800 °C έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία βρόγχων στις ανοιχτές άκρες των φύλλων γραφίτη. Πρόσφατες εργασίες έχουν επιβεβαιώσει ότι η δημιουργία βρόγχων μεταξύ παρακείμενων φύλλων είναι η πιο σταθερή διαμόρφωση μετά από κατεργασίες ανόπτησης σε νανοδομές γραφίτη υπό θερμοκρασίες >1500 °C.



### Σχήμα 5.1: Μέθοδοι παραγωγής γραφίτη και γραφενίου

Ο Campos-Delgado και οι συνεργάτες του το 2008, ανέφεραν μια άλλη CVD μέθοδος παραγωγής φύλλων γραφίτη (Σχήμα 5.1 C & D). Στην εργασία αυτή ο ψεκασμός σιδηροκενίου σε αιθανόλη με τη παρουσία θειοφαινίου και την θέρμανση του στους 950°C είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή κυματιστών φύλλων μήκους αρκετών μικρομέτρων, 20-300nm πλάτους και <15nm πάχος. Αυτό το υψηλής κρυστάλλωσης υλικό είχε τα επίπεδα του παράλληλα στο κεντρικό άξονα του φύλλου. Δεν βρέθηκαν καταλυτικά σωματίδια αλλά τα φύλλα δεν θα είχαν δημιουργηθεί αν δεν χρησιμοποιούταν σιδηροκένιο και θειοφαινίο. Νεότερες μελέτες στοχεύουν στην καλύτερη κατανόηση της δημιουργίας των φύλλων γραφίτη. Αυτά τα φύλλα βελτιώνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας και προωθούν την δημιουργία βρόγχων στις άκρες των στρωμάτων γραφίτη, μέσω θερμικών κατεργασιών υψηλής θερμοκρασίας. Ακόμη, ενδιαφέρον προκαλούν τα πειράματα που έγιναν μέσα σε ένα μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (HRTEM) χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική δέσμη ακτινοβολίας συνδυασμένη με υψηλή θερμοκρασία που είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία απόλυτων zigzag και armchair απολήξεων. Αυτό αποδεικνύει ότι οι πιο σταθερές ακμές στα φύλλα γραφενίου είναι πράγματι είτε οι zigzag είτε οι armchair.

Ο Subramanyam με τους συναδέλφους του, το 2008, ανέφεραν ότι η πυρόλυση του σιδηροκενίου και του τετραϋδροφουράνιου (THF) στους 950°C παράγει μία μίξη κρυσταλλικών φύλλων άνθρακα και πολύφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα MWCNTs σιδήρου (Σχήμα 5.1 E). Ωστόσο, οι συγγραφείς δεν εξήγησαν την σχετική απόδοση αλλά ούτε και τις τυπικές διαστάσεις των παραγομένων φύλλων. Από την παρατήρηση των εικόνων που έχουν δημοσιευθεί εκτιμάται ότι έχουν πλάτος περίπου 200nm και μήκος μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Η κρυσταλλική φύση των φύλλων επιβεβαιώθηκε με την περίθλαση πούδρας μέσω ακτίνων-X και με μικροσκόπιο μεταφοράς ηλεκτρονίων (TEM), με τον προσανατολισμό των επιπέδων του άνθρακα να είναι κάθετος στον άξονα ανάπτυξης.

## 5.2 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

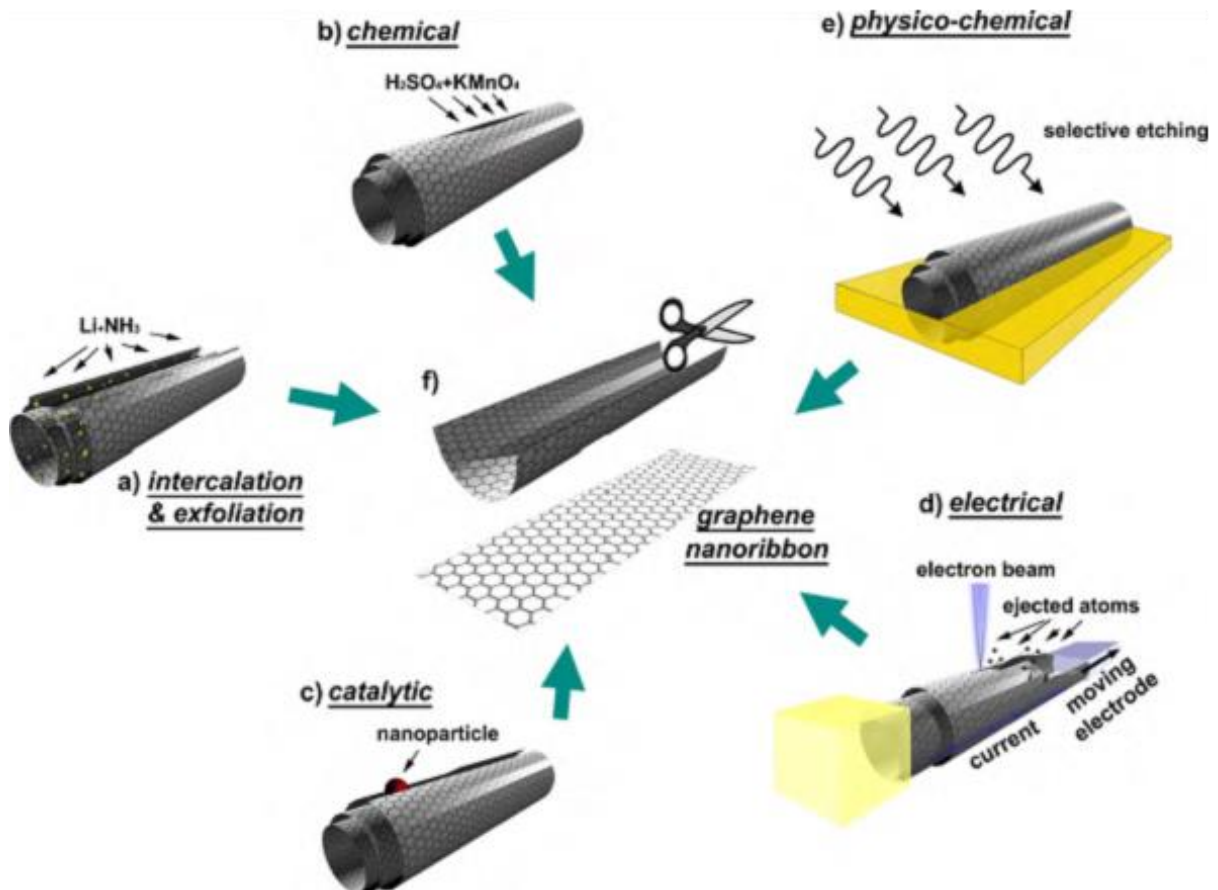
Για περισσότερο από 30 χρόνια είχε αναφερθεί, από διάφορες ερευνητικές ομάδες, η κατακρήμνιση του γραφενίου. Πιο πρόσφατα, αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί για να εξασφαλιστούν και να μελετηθούν το γραφένιο και το γραφένιο μερικών φύλλων.

Ο Sutter και οι συνάδελφοι του, το 2008, ανέφεραν την επιταξιακή κατακρήμνιση του γραφενίου. Ο Rouff με τους συναδέλφους του ανέφεραν μία μεγάλη επιφάνεια σύνθεσης γραφενίου επάνω σε φύλλα Cu, το 2009. Αυτό το άρθρο περιελάμβανε και τη ανάπτυξη της μίας τεχνικής μεταφοράς που θα

μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ώστε η ανάπτυξη του γραφενίου να γίνεται και σε άλλες επιφάνειες διαφορετικού υποστρώματος. Η διαδικασία μεταφοράς και της διάλυσης των μεταλλικών στρωμάτων βοηθήθηκε από ένα διάλυμα νιτρικού σιδήρου.

Την ανάπτυξη μερικών στρώσεων γραφενίων σε φιλμ Ni, ανέφεραν ο Reina και οι συνάδελφοί του, μέσω μεθόδου CVD υπό ατμοσφαιρική πίεση. Μερικούς μήνες μετά η ίδια ομάδα προκάλεσε κατακρήμνιση σε ανοπτημένες επιφάνειες πολυκρυσταλλικού Ni. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν μεγάλες επιφάνειες μιας και δύο στρώσεων φύλλων γραφενίου, στο οποίο έγινε πυρόλυση CH<sub>4</sub> σε θερμοκρασία 1000°C. Αποτέλεσμα αυτών ήταν, να επικαλυφθούν εκ περιστροφής τα πολυμερή (PMMA) στις επιφάνειες σύνθεσης του γραφενίου και η μέθοδος κατεργασίας υγρής χάραξης με HCl είχε σαν αποτέλεσμα την διάλυση του μετάλλου. Τα PMMA εξυπηρέτησαν στην στήριξη των ελεύθερων στηριγμάτων των φύλλων γραφενίου που θα μπορούσαν να τοποθετηθούν σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως μικροσκοπικές διαφάνειες ή πλέγματα TEM.

Η σύνθεση CVD του γραφενίου μερικών στρώσεων χρησιμοποιώντας υποκατάστατα Zn σαν πρότυπα, αναφέρθηκαν από τον Yu και τους συναδέλφους του (Σχήμα 5.1 F). Η διάλυση του CH<sub>4</sub> στους 750°C σε πρότυπα Zn και άλλων περαιτέρω όξινων κατεργασιών για την διάλυση φύλλων Zn παρήγαγαν φύλλα γραφενίου μερικών στρώσεων τις τάξης ~ 3.4nm σε πάχος, 0.5-5μm σε πλάτος και μερικών μικρομέτρων σε μήκος. Οι συγγραφείς ισχυρίστηκαν ότι είναι σε θέση να ελέγξουν την μορφολογία των παραγόμενων φύλλων γραφενίου μερικών στρώσεων (FLΦΓ) χωρίς να παρουσιασθούν όμως στοιχεία για τις δομές των ακμών των φύλλων.



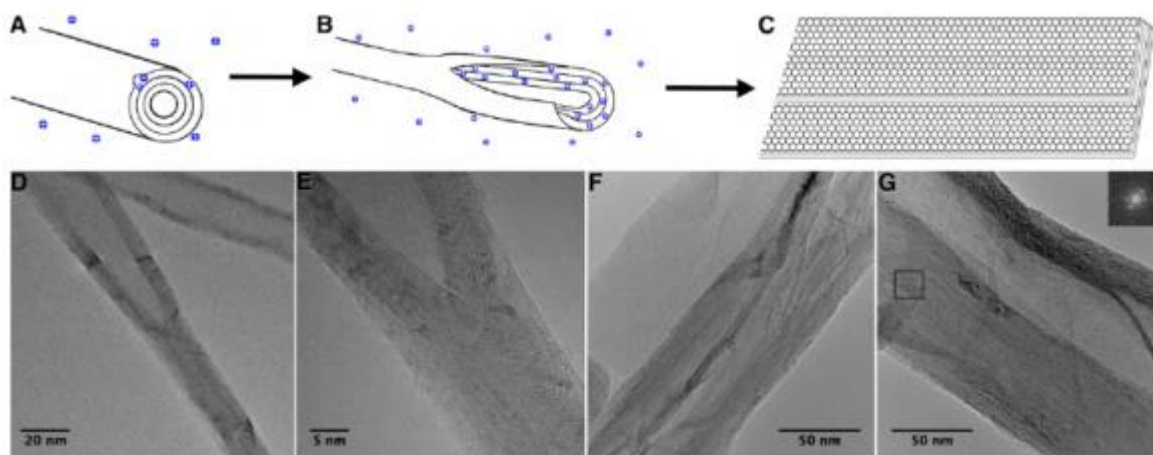
Σχήμα 5.2: Παραγωγή φύλλων γραφενίου από νανοσωλήνες άνθρακα

### 5.3 ΓΡΑΦΙΤΙΚΕΣ ΝΙΦΑΔΕΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το 2009 δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά η πρώτη μέθοδος παραγωγής γραφιτικών νιφάδων από νανοσωλήνες. Δύο ακόμα εργασίες σχετικά με το ξετύλιγμα νανοσωλήνων παρουσιάστηκαν λίγο αργότερα. Μια άλλη μέθοδος η οποία προτάθηκε από τον Terrones [25] περιείχε την χρήση μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων ως ‘νανοψαλίδια’.

Μία από τις μεθόδους η οποία φαίνεται στο Σχήμα 5.2 στηρίζεται στην ανάμιξη λιθίου σε υγρή αμμωνία, ακολουθούμενο από κατεργασίες όξινης και θερμικής αποφλοίωσης (Σχήμα 5.3). Το παραγόμενο υλικό περιέχει περισσότερο από 60% γραφιτικών νιφάδων. Λόγω της απλότητάς της σε σχέση με άλλες χημικές μεθόδους, η μέθοδος καταλυτικής τομής είναι ελκυστική. Παρ’ όλα αυτά ο πραγματικός αριθμός φύλλων γραφενίου που παράγονται από αυτή την μέθοδο είναι πολύ μικρός και έρευνες έχουν δείξει ότι αυτό το μεταλλικό καταλυτικό σωματίδιο μπορεί να κόψει φύλλα γραφενίου μόνο από ατομικές γραμμές τύπου armchair ή zigzag νανοσωλήνων άνθρακα.

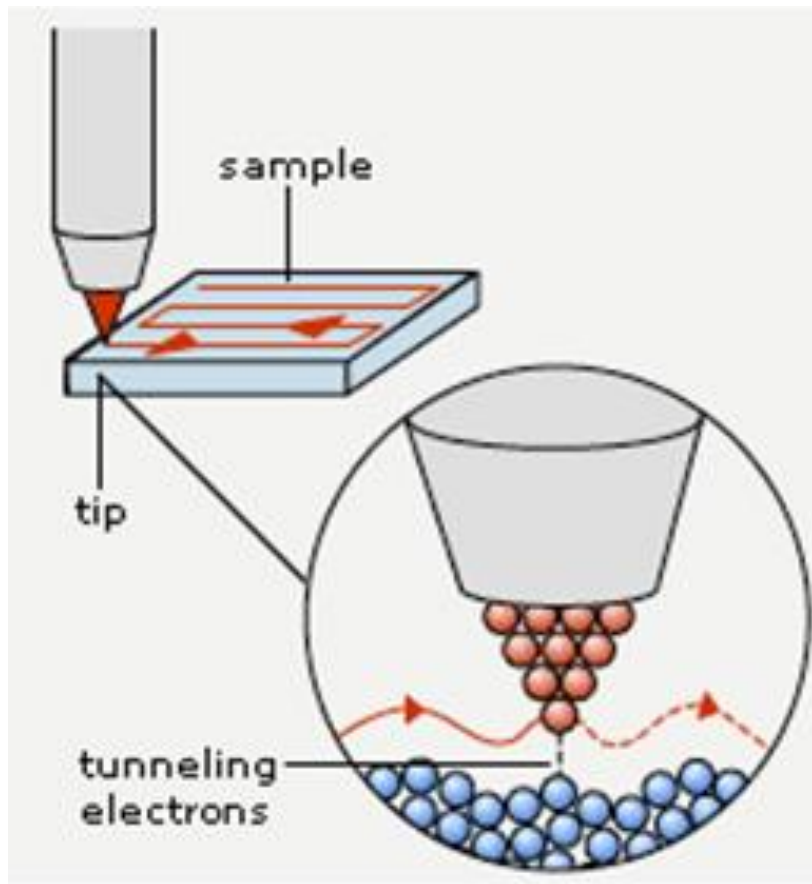




**Σχήμα 5.3:** Τομή νανοσωλήνα άνθρακα που αποφέρει γραφιτικές νιφάδες

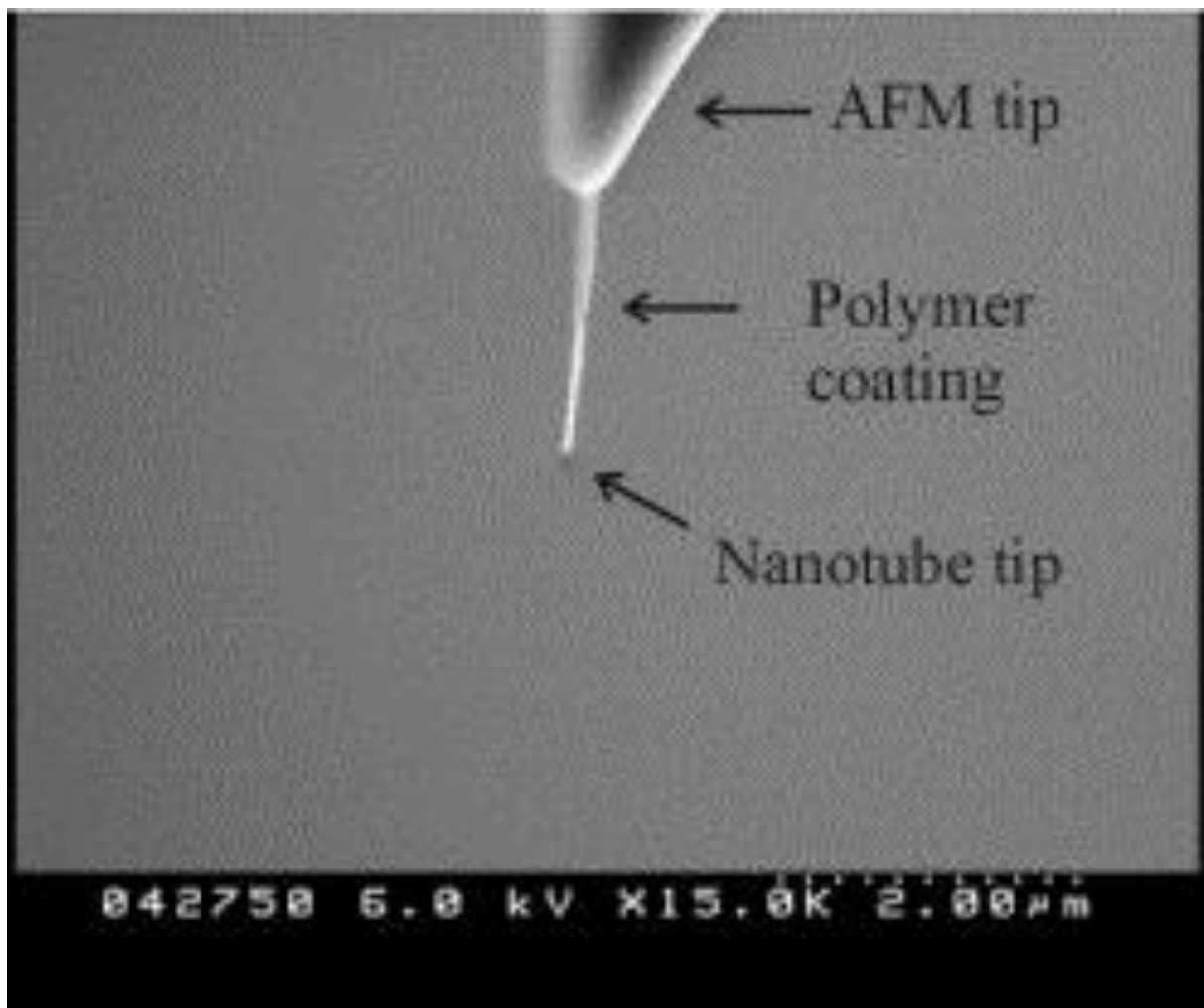
#### 5.4 ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η λιθογραφία σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling lithography, STL) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής γραφενίου με πολύ καλά ορισμένες κρυσταλλογραφικές άκρες. Αυτή η τεχνική συνιστάται σε εγχάραξη ατόμων άνθρακα χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (scanning tunneling microscope, STM) με το άκρο του σχετικά μακριά από το δείγμα (Σχήμα 5.4). Αυτή η προσέγγιση επωφελείται από μια αντίδραση που συμπεριλαμβάνει την τοπική αποσύνθεση μορίων νερού εξαιτίας της ροής ηλεκτρονίων ανάμεσα στο άκρο και το δείγμα που βρίσκεται υπό αρνητικό δυναμικό. Με την αποχώρηση των μορίων νερού, τα άτομα άνθρακα στην επιφάνεια αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν μονοξείδιο του άνθρακα που αποσπάται άτομο προς άτομο. Βεβαίως τέτοια ατομική ακρίβεια έχει κάποιο κόστος: μη πρακτική εφαρμογή και περιορισμένο πλήθος φύλλων γραφενίου με αυτή τη μέθοδο.



Σχήμα 5.4: Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM)

Η μικρομηχανική διάσπαση ‘νιφάδων’ γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για παραγωγή φύλλων γραφενίου. Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται μια ειδική κολλητική ταινία επαναλαμβανόμενης χρήσης (PDMS) ώστε να απομακρύνονται ‘νιφάδες’ γραφίτη από HOPG και εναποτίθενται πάνω σε μια μονωμένη επιφάνεια. Μια δεύτερη ταινία απομακρύνει τις περισσότερες νιφάδες γραφίτη και διασπά περαιτέρω αυτές που παραμένουν στην επιφάνεια. Έτσι παράγεται μια τυχαία ποικιλία από φύλλα γραφενίου με εύρος πλάτους από 1nm έως μερικά  $\mu\text{m}$  και διάφορα μήκη. Τα περισσότερα από αυτά εκτείνονται από μια ‘μητρική’ νιφάδα και πολλά από αυτά με ύψη που αντιστοιχούν σε ένα φύλλο γραφενίου. Αν και αυτή η μέθοδος δεν φαίνεται ως μια ελεγχόμενη και μεγάλης κλίμακας παραγωγή φύλλων γραφενίου, παρέχει ένα απλό τρόπο μέτρησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε διάφορα μήκη και πλάτη φύλλων γραφενίου. Οι μελετητές χρησιμοποίησαν την αγωγιμότητα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (atomic force microscope, AFM) (Σχήμα 5.5) για μετρήσεις ρεύματος  $I$  και τάσης  $V$  που δείχνουν ότι το γραφένιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός.



Σχήμα 5.5: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

Η ηλεκτρική ακτινοβολία με επιταχυνόμενη τάση  $> 90$  keV, είναι γνωστό ότι επιφέρει ανακατανομή των ατόμων άνθρακα, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε νέους κατασκευαστικούς τομείς. στην τοπική μετατροπή περιστροφής ηλεκτρονίων Poly(methyl methacrylate) (PMMA) νανογραφίτη σε φύλλα γραφενίου μέσα σε HRTEM, συνηθιζόταν μια τέτοια προσέγγιση. Τα φύλλα γραφενίου ευθυγραμμίζονται παράλληλα στην δέσμη ηλεκτρονίων και καθώς μορφοποιείται ένα φύλλο γραφενίου, περαιτέρω ακτινοβολία θα μπορούσε να μειώσει το πάχος του: προτείνοντας την πιθανότητα ελέγχου του αριθμού των φύλλων. Όταν οι διασταυρούμενοι νανογραφίτες είναι υπό ακτινοβολία, όμως η μέθοδος αυτή, δεν παράγει κρυσταλλικές δομές στους κόμβους. Έχει προταθεί ότι η ίδια παραμόρφωση θα μπορούσε να είναι εφικτή με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, αν και αυτό δεν έχει αποδειχτεί φαίνεται κι επίσης πως είναι δύσκολος ο έλεγχος της δομής του γραφενίου ως προς το σχήμα, το μέγεθος και τις άκρες του.

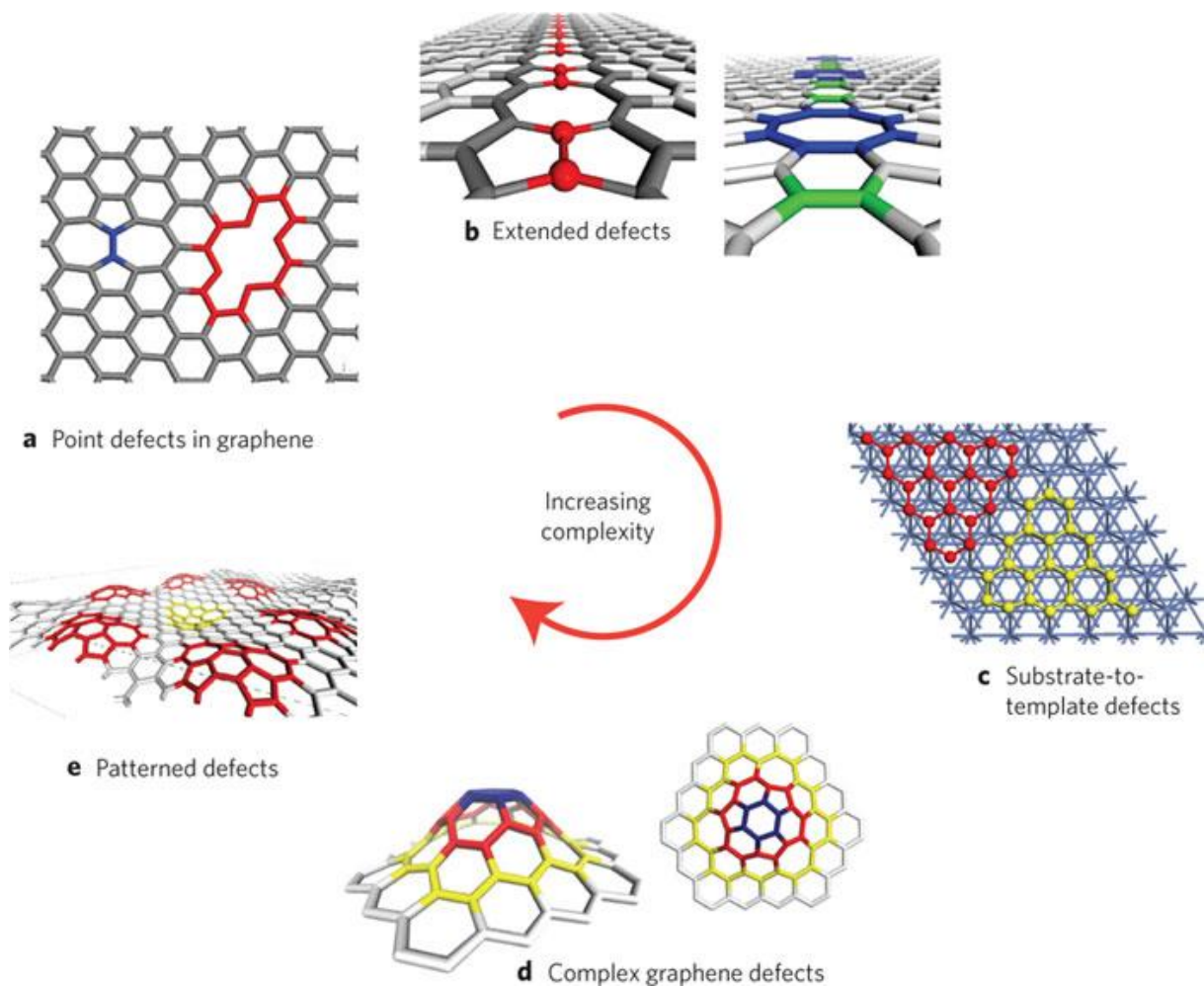
Από τη στιγμή που τα περισσότερα φύλλα γραφενίου θα μπορούσαν να βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα σε εναιωρήματα, θα μπορούσαν να

πραγματοποιηθούν διάφορες αντιδράσεις όπως με την απόδειξη της χρησιμότητά τους ως προμηθευτές φαρμάκων, αισθητήρες ακόμα και ως σύνθετες κατασκευές. Όλες αυτές οι ενδεχόμενες εφαρμογές είναι αξιοσημείωτες εκτός της χρησιμότητας του γραφενίου σε νανοηλεκτρονικές συσκευές, όπως αποδείχθηκε παραπάνω. στα υλικά αυτά θα μπορούσαν να γίνουν πλέον δοκιμές υπό διαφορετική τοξικότητα.

## 6. ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

### 6.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Είναι πολύ σημαντικός ο ρόλος των ατελειών (Σχήμα 6.1 και 6.2) στις ιδιότητες των κρυστάλλων και των νανοδομών, συμπεριλαμβανομένων των γραφιτικών συστημάτων. Λόγω του ότι, τα συστήματα τύπου γραφενίου είναι τόσο ευπροσάρμοστα που μπορούν να φιλοξενούν διάφορα είδη ατελειών που μεταβάλλουν πλήρως τις δομικές αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Ιδίως οι ατέλειες οι οποίες μεταβάλλουν το δομικό κομμάτι, θα μπορούσαν ακόμα να μεταβάλλουν την τοπολογία ή την κυρτότητα του συστήματος. Ο προσδιορισμός, με ακρίβεια και ποσοτικά ο τύπος της ατέλειας που περιέχεται στα υλικά τύπου γραφενίου, είναι δύσκολος και οι ερευνητές δεν έχουν καταφέρει να τις εξαλείψουν συστηματικά.



Σχήμα 6.1: Ατέλειες νανοδομών

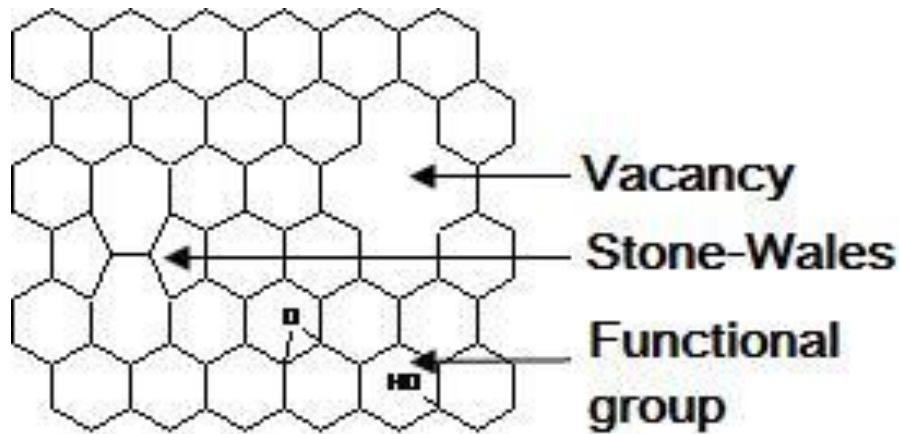
Η χημική δραστηριότητα του γραφενίου μπορεί να διαφοροποιηθεί εντελώς ανάλογα με το είδος της ατέλειας της επιφάνειας. Για παράδειγμα, η ύπαρξη δώδεκα πενταγώνων σε ένα γραφιτικό πλέγμα μπορεί να μετατρέψει ένα φουλερένιο και έτσι το επίπεδο πλέγμα γίνεται κυκλικό χωρίς όρια. Μια τέτοια σφαιρική δομή παρουσιάζει μια ηλεκτραρνητική επιφάνεια η οποία καταλήγει σε μια πολύ πλούσια χημεία. Υλικά τύπου Schwarzite μπορούν να παραχθούν με την παρουσία επταγώνων ή οκταγώνων. Επίσης κατά τον ίδιο τρόπο μπορούν να παραχθούν δίκτυα νανοσωλήνων με μικροπόρους όπου μπορούν να λάβουν χώρα αντιδράσεις. Ακόμη, η ύπαρξη κενών επίσης αλλάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γραφιτικού συστήματος παράγοντας συστήματα 'αντίδοτου'. Στα φύλλα γραφίτη οι πιο κοινές ατέλειες είναι: κενά, ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων, βρόχοι, παρεμβολές. Ενώ τα ζευγάρια πενταγώνου-επταγώνου και οι βρόχοι προστατεύουν τη συνδεσιμότητα στο γραφένιο, οι παρεμβολές και τα κενά δεν το κάνουν.

Οι πέντε βασικές κατηγορίες ατελειών:

1. Δομικές ατέλειες, όπου αναφέρονται στις ατέλειες που στρεβλώνουν σημαντικά την κυρτότητα του εξάγωνου ανθρακικού πλέγματος. Αυτές οι ατέλειες προκαλούνται συνήθως με την παρουσία μη εξαγωνικών δακτυλίων που περιτριγυρίζονται από εξαγωνικούς δακτυλίους.
2. Στρέψεις δεσμού ή όρια κόκκων, που συμβαίνουν στην επιφάνεια του γραφενίου, οι οποίες δεν καταλήγουν σε μεγάλες στρεβλώσεις της καμπυλότητας του φύλλου. Κυρίως αυτές οι ατέλειες θα μπορούσαν να είναι ζευγάρια 5-7-7-5 ενσωματωμένα στο δίκτυο εξαγώνων ή ατέλεια τύπου STW που δημιουργείται με τη στρέψη ενός δεσμού C-C κατά  $90^\circ$  εντός τεσσάρων γειτονικών εξαγώνων κι αυτό συντελεί στο σχηματισμό δύο πενταγώνων και δυο επταγώνων. Τα επίπεδα συστήματα γραφενίου δύο διαστάσεων τα οποία περιέχουν πεντάγωνα, εξάγωνα και επτάγωνα, τα οποία ονομάζονται Haeckelites, έχουν προταθεί και θεωρηθεί ως μεταλλικά. Φύλλα γραφενίου που κατασκευάζονται από Haeckelites μπορούν να θεωρηθούν υποθετικά ως νέες νανο-αρχιτεκτονικές με συναρπαστικές ιδιότητες που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στην Ηλεκτρονική. Απομονωμένα ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων θα μπορούσαν να διαμορφώσουν ένα όριο κόκκου σε ένα γραφένιο κι έτσι να αλλάξει την κατάληξη της άκρης τους και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τους, σχηματίζοντας ένα υβριδικό γραφιτικό φύλλο. Αυτό το ιδιαίτερο υβριδικό φύλλο παρουσιάζει μισή αγωγιμότητα με την έλλειψη ενός ηλεκτρικού πεδίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων με ένα είδος περιστροφικής κίνησης (spin), το οποίο θα ήταν ένα νέο βήμα στις σπιντρονικές συσκευές. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες αυτών των 5-7 και 5-7-7-5 ζευγαριών

είναι διαφορετικές από τις δομικές ατέλειες και η αντιδραστικότητά τους πρέπει να ερευνηθεί θεωρητικά και πειραματικά.

3. Ατέλειες που προκαλούνται από προσμίξεις, προέρχονται από άτομα που αντικαθιστούν τον άνθρακα και είναι ενσωματωμένα στο γραφίτικό πλέγμα. Στην περίπτωση αυτή έχει αποδειχθεί ότι άτομα αζώτου (N) και βορίου (B) μπορούν να εισχωρήσουν στο εξάγωνο ομοιοπολικό υβριδικό πλέγμα άνθρακα. Και στις δυο προσμίξεις η χημική δραστηριότητα της επιφάνειας του γραφενίου αυξάνεται στη μια περίπτωση διότι το N έχει ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω από τον άνθρακα και στην άλλη περίπτωση διότι το B έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από τον άνθρακα. Συνεπώς αυτού του τύπου οι ατέλειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να ρυθμίζουν τον τύπο της αγωγιμότητας στα υλικά αυτά, κυμαινόμενα από n-τύπου ανάταση (με υποκατάστατο πρόσμιξη αζώτου), σε p-τύπου αγωγιμότητα (με υποκατάστατο άτομα βορίου στο πλέγμα).
4. Ατέλειες λόγω μη ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα, προκαλούνται από την παρουσία υψηλής διαδραστικότητας ατόμων άνθρακα, όπως ταλαντευόμενους δεσμούς, αλυσίδες άνθρακα, παρεμβολές (ελεύθερα άτομα παγιδευμένα ανάμεσα σε δυο SWCNTs ή ανάμεσα σε δυο φύλλα γραφενίου), άκρες (ανοιχτοί νανοσωλήνες), προσμίξεις ατόμων άλλων στοιχείων και κενά. Αυτές οι ατέλειες παρατηρούνται συνήθως με ένα HRTEM, όταν το προσροφημένα άτομα σε αυτές τις διαδραστικές τοποθεσίες έχουν απομακρυνθεί από την ενέργεια δέσμης ηλεκτρονίων. Έχει αποδειχθεί ότι η δημιουργία τέτοιων ατελειών προωθούν το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών νανοσωλήνα και ενεργοποιούν την συνένωση νανοσωλήνων. Δεν έχει αποδειχθεί όμως ακόμα κάτι τέτοιο για το γραφένιο, και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα πάνω σε αυτό.
5. Αναδίπλωση υψηλής τάσης στο γραφένιο (σχηματισμός βρόχου), η οποία μπορεί να μειωθεί με την ανόπτηση δυο παρακείμενων στρωμάτων γραφενίου. Αυτοί οι τύποι βρόχων έχουν συχνά παρατηρηθεί σε θερμική ανόπτηση που συμβαίνει σε θερμοκρασίες πάνω από τους 1500°C, αλλά η χημική τους διαδραστικότητα και οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες δεν έχουν αποδειχθεί λεπτομερώς.



Σχήμα 6.2: Ατέλειες γραφενίου

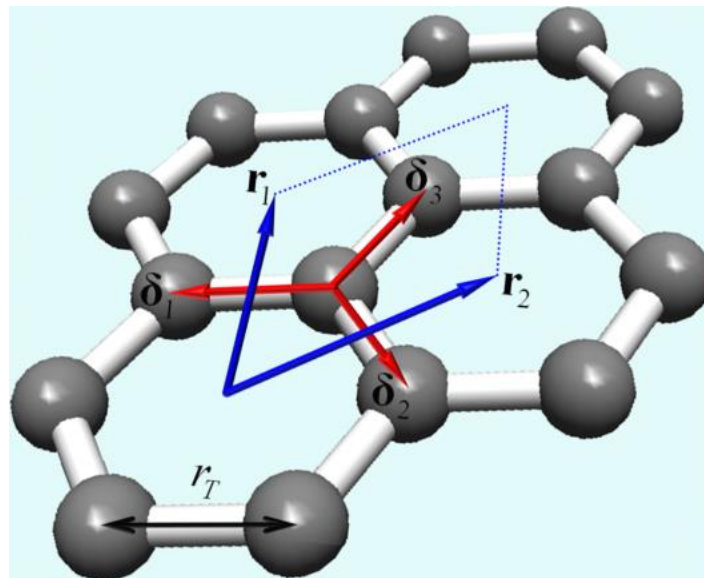
Όπως είναι προφανές, οι προσκολλημένες ομάδες και οι κρυσταλλικές ατέλειες τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως κέντρα σκεδάσεως με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του GO. Οπότε η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων και η εξάλειψη των κρυσταλλικών ατελειών, είναι επιταγμένη για την αποκατάσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων. Σε κάθε περίπτωση όμως το RGO που προκύπτει έχει διαφορετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάλογα με τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του.



## 7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

### 7.1 ΘΕΡΜΟΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο είναι το βασικό δομικό στοιχείο άλλων σημαντικών αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, όπως ο γραφίτης, τα φουλερένια, οι νιφάδες γραφίτη και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Μια αντιπροσωπευτική μορφή της ιδανικής γεωμετρικής δομής του γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1. Από τη στιγμή που το μήκος του δεσμού άνθρακα – άνθρακα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αυτό έχει ως αποτέλεσμα όλη του η δομή αλλά και όλες του οι διαστάσεις να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία επίσης.



Σχήμα 7.1: Ιδανική γεωμετρία γραφενίου

Η γεωμετρία μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας τα διανύσματα  $\mathbf{r}_1$  και  $\mathbf{r}_2$  με:

$$|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = \sqrt{3}r_T \quad (7.1)$$

Όπου  $r_T$  είναι το μήκος του δεσμού C – C (άνθρακα – άνθρακα) στη θερμοκρασία  $T$ . Η θερμική εξάρτηση του μήκους του δεσμού παρέχεται μέσω ενός ισοδύναμου του συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE)  $\alpha$ , και είναι

$$r_T = r_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (7.2)$$

Όπου  $\Delta T = T - T_0$ ,  $T$  είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος,  $T_0$  είναι η θερμοκρασία δωματίου η οποία ισούται με 300K, και  $r_0$  είναι το μήκος του δεσμού σε θερμοκρασία δωματίου. Σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων ισχύει ότι

$$\mathbf{r}_1 = r_T [3/2 \quad \sqrt{3}/2]^T, \mathbf{r}_2 = r_T [3/2 \quad -\sqrt{3}/2]^T \quad (7.3)$$

Τα διανύσματα τα οποία συνδέουν οποιοδήποτε άτομο με το κοντινότερο γειτονικό του είναι

$$\delta_1 = (\mathbf{r}_1 - 2\mathbf{r}_2)/3, \quad \delta_2 = (\mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_1)/3, \quad \delta_3 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/3 \quad (7.4)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις δύνανται να περιγράψουν πλήρως την επίπεδη γεωμετρία γραφενίου που ορίζεται από τις θέσεις των ατόμων άνθρακα.

## 7.2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΞΑΡΤΩΜΕΝΗ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμικά εξαρτώμενη συνολική δυναμική ενέργεια  $U^T$ , εντός του γραφενίου λόγω διατομικών αλληλεπιδράσεων θεωρώντας μικρές παραμορφώσεις και υιοθετώντας τις αρμονικές μορφές, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$U^T = \sum U_r^T + \sum U_\theta^T + \sum U_\tau^T, \quad (7.5)$$

Όπου το  $U_r^T$  αναπαριστά τη θερμικά εξαρτώμενη ενέργεια λόγω εφελκυσμού των δεσμών, το  $U_\theta^T$  τη θερμικά εξαρτώμενη ενέργεια λόγω της γωνίας κάμψης των δεσμών και  $U_\tau^T$  η θερμικά εξαρτώμενη ενέργεια λόγω της δίεδρης στρέψης του δεσμού συν την εκτός επιπέδου στρέψη. Ο εκθέτης δηλώνει τη θερμοκρασία αναφοράς  $T$  του γραφενίου. Οι παραπάνω ενέργειες δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις, αντίστοιχα:

$$U_r^T = \frac{1}{2} k_r^T (\Delta r)^2 \quad (7.6)$$

$$U_\theta^T = \frac{1}{2} k_\theta^T (\Delta \theta)^2 \quad (7.7)$$

$$U_{\tau}^T = \frac{1}{2} k_{\tau}^T (\Delta\omega)^2 \quad (7.8)$$

Όπου  $k_r^T$ ,  $k_{\theta}^T$  και  $k_{\tau}^T$  είναι οι θερμικά-εξαρτώμενες σταθερές δυσκαμψίας για τον εφελκυσμό δεσμού, για την κάμψη του δεσμού και για τη στρέψη του δεσμού, αντίστοιχα και  $\Delta r$ ,  $\Delta\theta$  και  $\Delta\omega$  είναι οι μεταβολές του μήκους δεσμού, της γωνίας κάμψης δεσμού και της γωνίας στρέψης δεσμού, αντίστοιχα.

Ακολουθώντας το UFF δυναμικό πεδίο μοριακής μηχανικής [26], η σταθερά εφελκυσμού του δεσμού μπορεί να γραφτεί ως:

$$k_r^T = 664.12 \frac{z_I^* z_J^*}{r_T^3} \quad (7.9)$$

Όπου  $z_I^*$  και  $z_J^*$  είναι τα ενεργά ηλεκτρικά φορτία (1.914 ηλεκτρικές μονάδες) δύο γειτονικών ατόμων  $I$  και  $J$ , αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το  $r_T$  ισούται με 0.142nm σε θερμοκρασία δωματίου, ο συντελεστής εφελκυσμού του δεσμού γίνεται  $6.52 \times 10^{-7}$  N/nm, ο οποίος είναι σε συμφωνία με αυτόν που χρησιμοποιείται από το μοντέλο AMBER.

Τώρα ας υποθέσουμε μια νανοδομή τύπου C-C-C που είναι σε ισορροπία και οι θέσεις των ατόμων του δηλώνονται ως  $I$ ,  $J$ ,  $K$ . Θεωρώντας ότι οι αποστάσεις  $IJ$  και  $JK$  ισούνται με  $r_T$ , η σταθερά της γωνίας δεσμού  $k_{\theta}^T$ , η οποία είναι η δεύτερη μερική παράγωγος της συνάρτησης της ενέργειας κάμψης, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$k_{\theta}^T = \left( \frac{\partial^2 U_{\theta}^T}{\partial \theta^2} \right) = \frac{\bar{\beta} z_I^* z_K^*}{r_{IK}^5} r_T^2 \{ 3r_T^2 [1 - (\cos \theta)^2] - r_{IK}^2 \cos \theta \} \quad (7.10)$$

Όπου  $r_{IK}$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο απέναντι ατόμων στο  $I$  και  $K$ , και  $\theta$  είναι η γωνία μεταξύ των δεσμών  $IJ$  και  $JK$  στη νανοδομή C-C-C. Ο όρος  $\bar{\beta}$  ισούται με  $336/r_T$ . Υιοθετώντας το νόμο των συνημιτόνων, η απόσταση μεταξύ των ατόμων στο  $I$  και  $K$  ορίζεται ως:

$$r_{IK} = r_T^2 + r_T^2 - 2r_T r_T \cos \theta = 2r_T^2 (1 - \cos \theta) \quad (7.11)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου, η γωνία μεταξύ των δεσμών είναι  $\theta = 120^\circ$  και έτσι το  $k_{\theta}^T$  παίρνει μια τιμή ίση με  $8.76 \times 10^{-10}$  Nnm/rad<sup>2</sup> η οποία και πάλι είναι πλήρη συμφωνία με το μοντέλο AMBER.

Η δυναμική ενέργεια στρέψεως υπολογίζεται προσεγγιστικά από το άθροισμα τριών όρων συνημιτόνων του Fourier βασιζόμενοι στη γωνία ενός δεσμού σε μια στρεπτική παραμόρφωση:

$$U_{\tau}^T = k_{\tau}^T \sum_{n=0}^2 C_n \cos n\omega. \quad (7.12)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου η σταθερά  $k_{\tau}^0$  ισούται με  $2.78 \times 10^{-10}$  N/nm/rad<sup>2</sup>. Λόγω της χαμηλής εξάρτησης της στρεπτικής σταθεράς από τη θερμοκρασία, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερά για όλο το φάσμα θερμοκρασιών που εξετάζουμε εδώ, δηλαδή  $k_{\tau}^T = k_{\tau}^0$ .

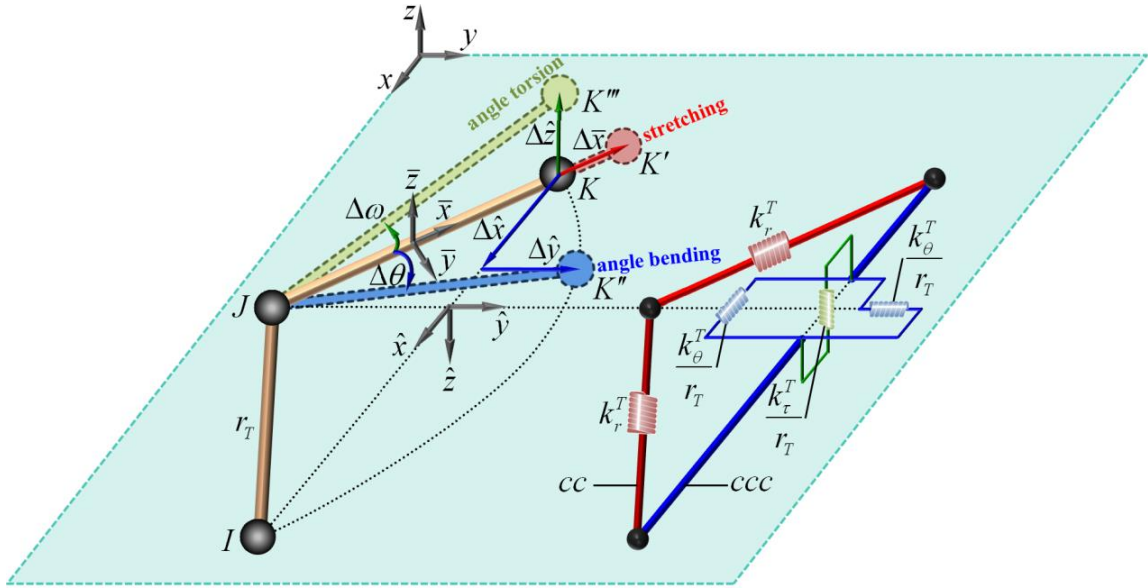
Έτσι, η θερμικά εξαρτώμενη δυναμική ενέργεια, η οποία είναι η βασική εξίσωση για το πρόβλημα που αναλύουμε μπορεί να ξαναγραφτεί ως:

$$U^T = \sum \frac{1}{2} 664.12 \frac{Z_I^* Z_J^*}{r_0^3 (1+a(T-T_0))^3} (\Delta r)^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{\bar{\beta} Z_I^* Z_K^*}{32r_0^{10} (1+a(T-T_0))^{10} (1-\cos\theta)^5} r_0^2 (1 + a(T-T_0))^2 \{ 3r_0^2 (1+a(T-T_0))^2 [1 - (\cos\theta)^2] - 4r_0^2 (1+a(T-T_0))^2 (1-\cos\theta)^2 \cos\theta \} (\Delta\theta)^2 + \sum k_{\tau}^0 \sum_{n=0}^2 C_n \cos n\omega. \quad (7.13)$$

Παρατηρούμε ότι η συνολική δυναμική ενέργεια είναι τελικά μια συνάρτηση της παραμόρφωσης των δεσμών και της θερμοκρασίας.

### 7.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι παραμορφώσεις μιας νανοδομής C-C-C μπορεί να προσομοιωθεί από ένα σετ γραμμικών ελατηρίων. Θεωρούμε τη νανοδομή C-C-C του σχήματος 7.2. Οι τρεις πιθανές διατομικές αλληλεπιδράσεις δηλαδή ο εφελκυσμός δεσμού, η κάμψη του δεσμού και η στρέψη του δεσμού μπορούν να αναπαρασταθούν από την ατομική κίνηση από τη θέση  $K$  στις θέσεις  $K'$ ,  $K''$ ,  $K'''$ , αντίστοιχα. Οι παραμορφώσεις του εφελκυσμού δεσμού αναλύονται στο απεικονιζόμενο τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ , ενώ και οι δύο παραμορφώσεις κάμψης και στρέψης δεσμού εκφράζονται στο  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ .



Σχήμα 7.2: Ανάλυση διατομικών παραμορφώσεων και μοντελοποίηση πεπερασμένων στοιχείων

Για μικρές παραμορφώσεις σύμφωνα με το σχήμα 7.2, η δυναμική ενέργεια του εφελκυσμού δεσμού, μπορεί να προσομοιωθεί από ένα γραμμικό ελατήριο, το οποίο περιγράφεται από μια ενέργεια παραμόρφωσης  $S_r^T$ , η οποία είναι ισοδύναμη με τη δυναμική ενέργεια του εφελκυσμού δεσμού:

$$U_r^T = S_r^T = \frac{1}{2} k_r^T (\Delta \bar{x})^2 \quad (7.14)$$

Όπου  $\Delta \bar{x}$  είναι η αξονική παραμόρφωση κατά τον  $\bar{x}$  άξονα του ελατηρίου. Ακόμη για μικρές παραμορφώσεις μπορεί να αποδειχθεί ότι

$$\Delta \theta = \frac{\sqrt{(\Delta \hat{x})^2 + (\Delta \hat{y})^2}}{r_T} \quad (7.15)$$

Σύμφωνα με το τελευταίο, η θερμικά εξαρτώμενη δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης της γωνίας κάμψης δεσμού μπορεί να είναι ισοδύναμη με την ενέργεια παραμόρφωσης  $S_\theta^T$ , ενός διπλού ελατηρίου:

$$U_\theta^T = S_\theta^T = \frac{1}{2} \frac{k_\theta^T}{r_T^2} (\Delta \hat{x})^2 + \frac{1}{2} \frac{k_\theta^T}{r_T^2} (\Delta \hat{y})^2 \quad (7.16)$$

Αντίστοιχα για μικρές παραμορφώσεις, από το Σχήμα 7.2 μπορεί να αποδειχθεί ότι  $\Delta\omega = \Delta\hat{Z}/r_T$ . Για αυτό η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης της στρέψης μπορεί να είναι ισοδύναμη με την ενέργεια παραμόρφωσης  $S_\tau^T$ , ενός γραμμικού ελατηρίου:

$$U_\tau^T = S_\tau^T = \frac{1}{2} \frac{k_\tau^0}{r_T^2} (\Delta\hat{Z})^2 \quad (7.17)$$

Σύμφωνα με τους προαναφερθέντες δυναμικούς όρους, η συνολική δυναμική ενέργεια ενός μονοστρωματικού γραφενίου, η οποία αποτελείται από πολυάριθμες C-C-C νανοδομές, μπορεί να γραφεί ως

$$U^T = \sum \frac{1}{2} k_r^T (\Delta\bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\theta^T}{r_T^2} (\Delta\hat{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\theta^T}{r_T^2} (\Delta\hat{y})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\tau^T}{r_T^2} (\Delta\hat{Z})^2 \quad (7.18)$$

ή

$$\begin{aligned} U^T = & \sum \frac{1}{2} 664.12 \frac{Z_I^* Z_J^*}{r_0^3 (1+a(T-T_0))^3} (\Delta\bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{\bar{\beta} Z_I^* Z_K^*}{32r_0^{10} (1+a(T-T_0))^{10} (1-\cos\theta)^5} \left\{ 3r_0^2 (1 + \right. \\ & \left. a(T-T_0))^2 [1 - (\cos\theta)^2] - 4r_0^2 (1 + a(T-T_0))^2 (1 - \cos\theta)^2 \cos\theta \right\} (\Delta\hat{x})^2 + \\ & \sum \frac{1}{2} \frac{\bar{\beta} Z_I^* Z_K^*}{32r_0^{10} (1+a(T-T_0))^{10} (1-\cos\theta)^5} \left\{ 3r_0^2 (1 + a(T-T_0))^2 [1 - (\cos\theta)^2] - \right. \\ & \left. 4r_0^2 (1 + a(T-T_0))^2 (1 - \cos\theta)^2 \cos\theta \right\} (\Delta\hat{y})^2 + \\ & \sum \frac{1}{2} \frac{k_\tau^0}{r_0^2 (1+a(T-T_0))^2} (\Delta\hat{Z})^2 \end{aligned} \quad (7.19)$$

Για να αναπαραστήσουμε τους δυναμικούς όρους που εκπροσωπούν τις διατομικές αλληλεπιδράσεις, χρησιμοποιούμε στοιχεία ελατηρίων δύο κόμβων σε συγκεκριμένο σύστημα συντεταγμένων, με τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο.

Αρχικά, τα στοιχεία των ελατηρίων που συμβολίζονται στο Σχήμα 7.2 ως CC, υιοθετούνται για την προσομοίωση αλληλεπίδρασης εφελκυσμού του δεσμού. Εφαρμόζοντας την κοινή εξίσωση ισορροπίας δύναμης-μετατόπισης, η στο τρισδιάστατο τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ , για το στοιχείο αυτό δύναται να γραφεί:

$${}^T \mathbf{K}_{xyz}^{cc} \mathbf{u}_{xyz}^{cc} = \mathbf{f}_{xyz}^{cc} \quad (7.20)$$

Όπου  ${}^T \mathbf{K}_{xyz}^{cc}$  συμβολίζει τον θερμικά εξαρτώμενο μητρώο δυσκαμψίας,  $\mathbf{u}_{xyz}^{cc}$  είναι το διάνυσμα της μετατόπισης και  $\mathbf{f}_{xyz}^{cc}$  είναι το διάνυσμα της δύναμης. Το μητρώο δυσκαμψία του στοιχείου και τα διανύσματα μετατόπισης και δύναμης, αντίστοιχα είναι:

$${}^T \mathbf{K}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} {}^T \mathbf{k}_{xyz}^{cc} & -{}^T \mathbf{k}_{xyz}^{cc} \\ -{}^T \mathbf{k}_{xyz}^{cc} & {}^T \mathbf{k}_{xyz}^{cc} \end{bmatrix} \quad (7.21)$$

$$\mathbf{u}_{xyz}^{cc} = [\mathbf{u}_{xi}^{cc} \quad \mathbf{u}_{yi}^{cc} \quad \mathbf{u}_{zi}^{cc} \quad \mathbf{u}_{xj}^{cc} \quad \mathbf{u}_{yj}^{cc} \quad \mathbf{u}_{zj}^{cc}]^T \quad (7.22)$$

$$\mathbf{f}_{xyz}^{cc} = [\mathbf{f}_{xi}^{cc} \quad \mathbf{f}_{yi}^{cc} \quad \mathbf{f}_{zi}^{cc} \quad \mathbf{f}_{xj}^{cc} \quad \mathbf{f}_{yj}^{cc} \quad \mathbf{f}_{zj}^{cc}]^T \quad (7.23)$$

Όπου  $i$  και  $j$  είναι οι δύο κόμβοι του CC στοιχείου και:

$${}^T \mathbf{k}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} k_r^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.24)$$

Εν συνεχεία, ονομάζοντας  $CCC$  τα στοιχεία ελατηρίου που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της κάμψης και της στρέψης της γωνίας δεσμού (Σχήμα 7.2), η ισορροπία στο τρισδιάστατο τοπικό σύστημα συντεταγμένων τους ( $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ) μπορεί να εκφραστεί ως:

$${}^T \mathbf{K}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} \mathbf{u}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} = \mathbf{f}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} \quad (7.25)$$

Όπου  ${}^T \mathbf{K}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc}$  είναι το θερμικά εξαρτώμενο μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων,  $\mathbf{u}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc}$  είναι το διάνυσμα μετατόπισης και  $\mathbf{f}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc}$  είναι διάνυσμα της δύναμης της δύναμης. Το μητρώο δυσκαμψίας του στοιχείων  $CCC$  και τα αντίστοιχα διανύσματα μετατόπισης και δύναμης δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$${}^T \mathbf{K}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} = \begin{bmatrix} {}^T \mathbf{k}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} & -{}^T \mathbf{k}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} \\ -{}^T \mathbf{k}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} & {}^T \mathbf{k}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} \end{bmatrix} \quad (7.26)$$

$$\mathbf{u}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} = \left[ \mathbf{u}_{\hat{x}i}^{ccc} \quad \mathbf{u}_{\hat{y}i}^{ccc} \quad \mathbf{u}_{\hat{z}i}^{ccc} \quad \mathbf{u}_{\hat{x}k}^{cc} \quad \mathbf{u}_{\hat{y}k}^{ccc} \quad \mathbf{u}_{\hat{z}k}^{ccc} \right]^T \quad (7.27)$$

$$\mathbf{f}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} = \left[ \mathbf{f}_{\hat{x}i}^{ccc} \quad \mathbf{f}_{\hat{y}i}^{ccc} \quad \mathbf{f}_{\hat{z}i}^{ccc} \quad \mathbf{f}_{\hat{x}k}^{cc} \quad \mathbf{f}_{\hat{y}k}^{ccc} \quad \mathbf{f}_{\hat{z}k}^{ccc} \right]^T \quad (7.28)$$

Όπου  $i$  και  $k$  είναι οι δύο αντικριστοί κόμβοι του  $CCC$  στοιχείου και:

$${}^T \mathbf{k}_{\hat{x}\hat{y}\hat{z}}^{ccc} = \frac{1}{r_T^2} \begin{bmatrix} k_\theta^T & 0 & 0 \\ 0 & k_\theta^T & 0 \\ 0 & 0 & k_\tau^T \end{bmatrix} \quad (7.29)$$

Για τον υπολογισμό της ελαστικής θερμομηχανικής συμπεριφοράς του γραφενίου, μια γραμμική στατική ανάλυση θα πρέπει να πραγματοποιηθεί. Έτσι το σύστημα γραμμικών εξισώσεων κατασκευάζεται συναρμολογώντας τα προαναφερθέντα μητρώα δυσκαμψίας για κάθε  $CC$  και  $CCC$  στοιχείο, αφού πρώτα μετασχηματιστούν στο διεθνές σύστημα συντεταγμένων  $(x,y,z)$  και λαμβάνοντας υπόψη τους κοινούς κόμβους. Στη συνέχεια όλες οι γραμμικές εξισώσεις συναρμολογούνται χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνικές πεπερασμένων στοιχείων στη ακόλουθη μητρωική μορφή:

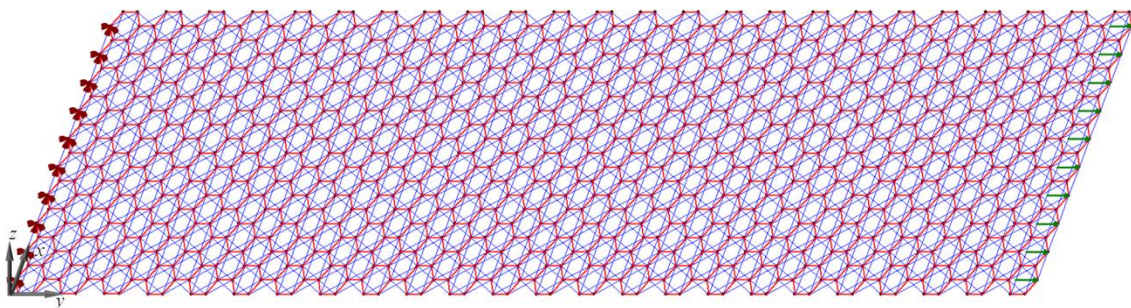
$${}^T \mathbf{K} \mathbf{U} = \mathbf{F} \quad (7.30)$$

Όπου  ${}^T \mathbf{K}$ ,  $\mathbf{U}$  και  $\mathbf{F}$  είναι ο συναρμολογημένος πίνακας δυσκαμψίας, για μια δεδομένη θερμοκρασία, το διάνυσμα μετατόπισης και το διάνυσμα δύναμης, αντίστοιχα, μιας νανοδομής γραφενίου. Αυτή η εξίσωση λύνεται ακολουθώντας την τεχνική απαλοιφής Gauss, εφαρμόζοντας κατάλληλες συνοριακές συνθήκες.

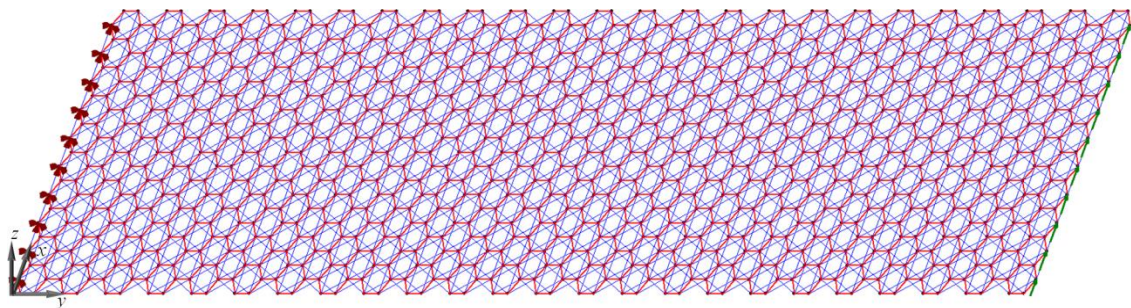


## 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μοντελοποίηση μέσω πεπερασμένων στοιχείων ενός φύλλου γραφενίου, με τις συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας και του συντελεστή διάτμησης παρουσιάζεται στα Σχήματα 8.1 (α) και (β), αντίστοιχα.



(α)



(β)

**Σχήμα 8.1:** Μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων για τον προσδιορισμό (α) του μέτρου ελαστικότητας και (β) του μέτρου διάτμησης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία

Όλα τα εξεταζόμενα φύλλα γραφενίου θεωρούνται πως έχουν ορθογώνιο σχήμα. Για όλους τους υπολογισμούς ο  $x$ - και ο  $y$ - άξονας είναι ευθυγραμμισμένοι με το zigzag και το armchair άκρο (ακμή) του γραφενίου, αντίστοιχα. Για να υπολογίσουμε τις ελαστικές σταθερές του γραφενίου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, κάθε φορά μια κατάλληλη ομοιόμορφη μετατόπιση εφαρμόζεται στο ένα άκρο του φύλλου γραφενίου ενώ το αντίθετο άκρο διατηρείται περιορισμένο σε όλους του βαθμούς ελευθερίας. Ειδικότερα, όλοι οι βαθμοί ελευθερίας των κόμβων του αριστερού άκρου είναι περιορισμένοι ενώ στο δεξί άκρο επιβάλλεται μια ομοιόμορφη αξονική στη περίπτωση

υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας (Σχήμα 8.1 (α)) ή μια ομοιόμορφη εφαπτομενική μετατόπιση όταν πρόκειται να υπολογιστεί το μέτρο διάτμησης (Σχήμα 8.1 (β)). Οι υπολογισμοί που αφορούν τις θερμικά εξαρτώμενες ελαστικές ιδιότητες βασίζονται στις επόμενες εξισώσεις.

$$E_y = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{\frac{R_y}{l_x t}}{\frac{\Delta l_y}{l_y}}, \quad E_x = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{\frac{R_x}{l_y t}}{\frac{\Delta l_x}{l_x}} \quad (8.1)$$

$$G_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{\gamma_{xy}} = \frac{\frac{R_y}{l_x t}}{\frac{\Delta l_x}{l_y}}, \quad G_{yx} = \frac{\tau_{yx}}{\gamma_{yx}} = \frac{\frac{R_x}{l_y t}}{\frac{\Delta l_y}{l_x}} \quad (8.2)$$

$$\nu_{xy} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\Delta l_y / l_y}{\Delta l_x / l_x}, \quad \nu_{yx} = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} = -\frac{\Delta l_x / l_x}{\Delta l_y / l_y} \quad (8.3)$$

Όπου τα σύμβολα  $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $R$ ,  $l$  και  $t$  συμβολίζουν το μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο διάτμησης, τον λόγο του Poisson, την εφελκυστική τάση, τη διατμητική τάση, την αξονική, τη διατμητική παραμόρφωση, τη συνολική αντίδραση στο περιορισμένο άκρο, το μήκος του φύλλου και το πάχος του φύλλου που είναι 0,34mm.

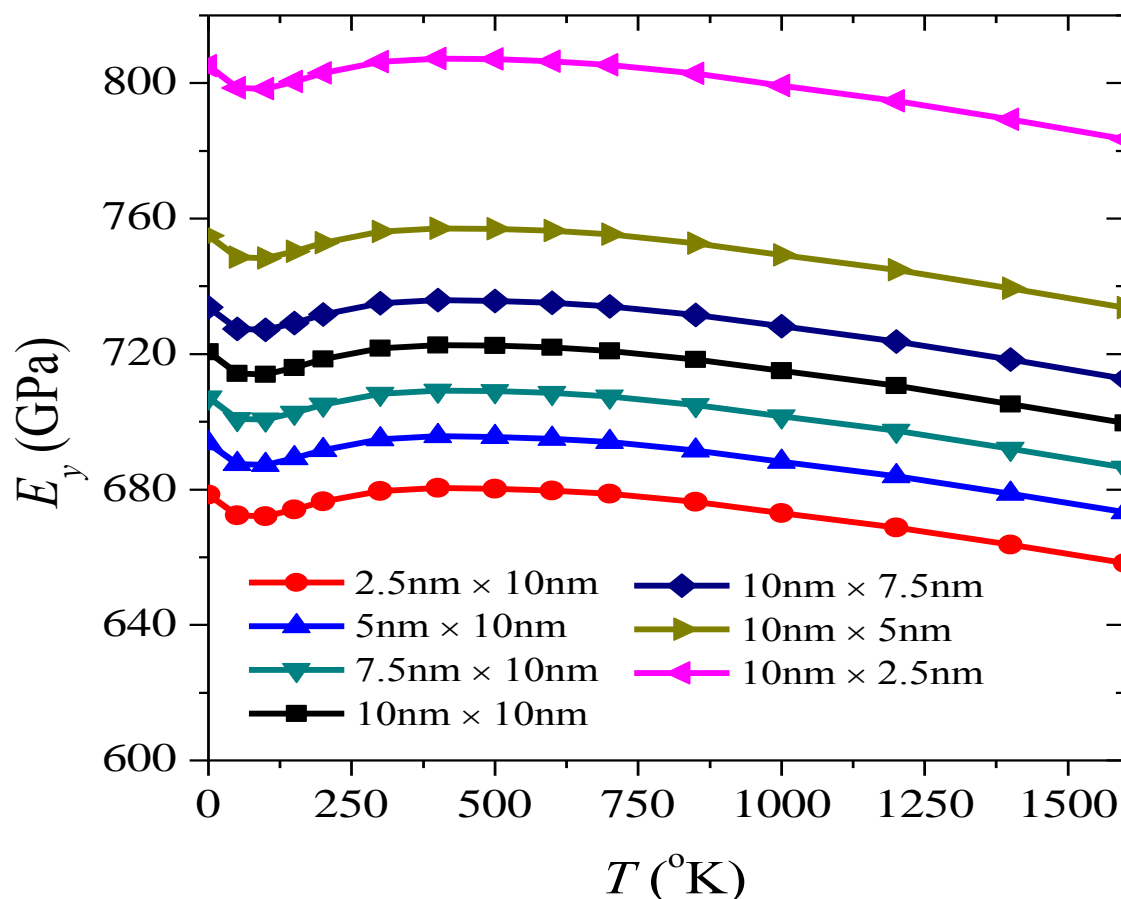
Από τη στιγμή που η θερμοκρασία επηρεάζει το μήκος του δεσμού και της σταθερές της δύναμης, όπως μας υποδεικνύουν οι προαναφερόμενες εξισώσεις, ένα κατάλληλο μοντέλο για κάθε θερμοκρασία έχει δημιουργηθεί και εφαρμόζεται για τη θερμοελαστική ανάλυση των διαφόρων μεγέθους φύλλων γραφενίου. Το εύρος θερμοκρασίας που είναι υπό εξέταση εδώ κυμαίνεται από το απόλυτο μηδέν έως 1600K με βάση την κλίμακα της απόλυτης θερμοκρασίας.

Πριν συνεχίσουμε στους υπολογισμούς οι οποίοι αφορούν ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας, κάποιες συγκρίσεις σχετικά με τη θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 με σκοπό να αξιολογήσουμε ποιοτικά το αποτέλεσμα της προτεινόμενης αριθμητικής μεθόδου.

**Πίνακας 1:** Μέσες τιμές των υπολογισμένων ιδιοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου σε σύγκριση με αντίστοιχα αποτελέσματα στη διαθέσιμη βιβλιογραφία.

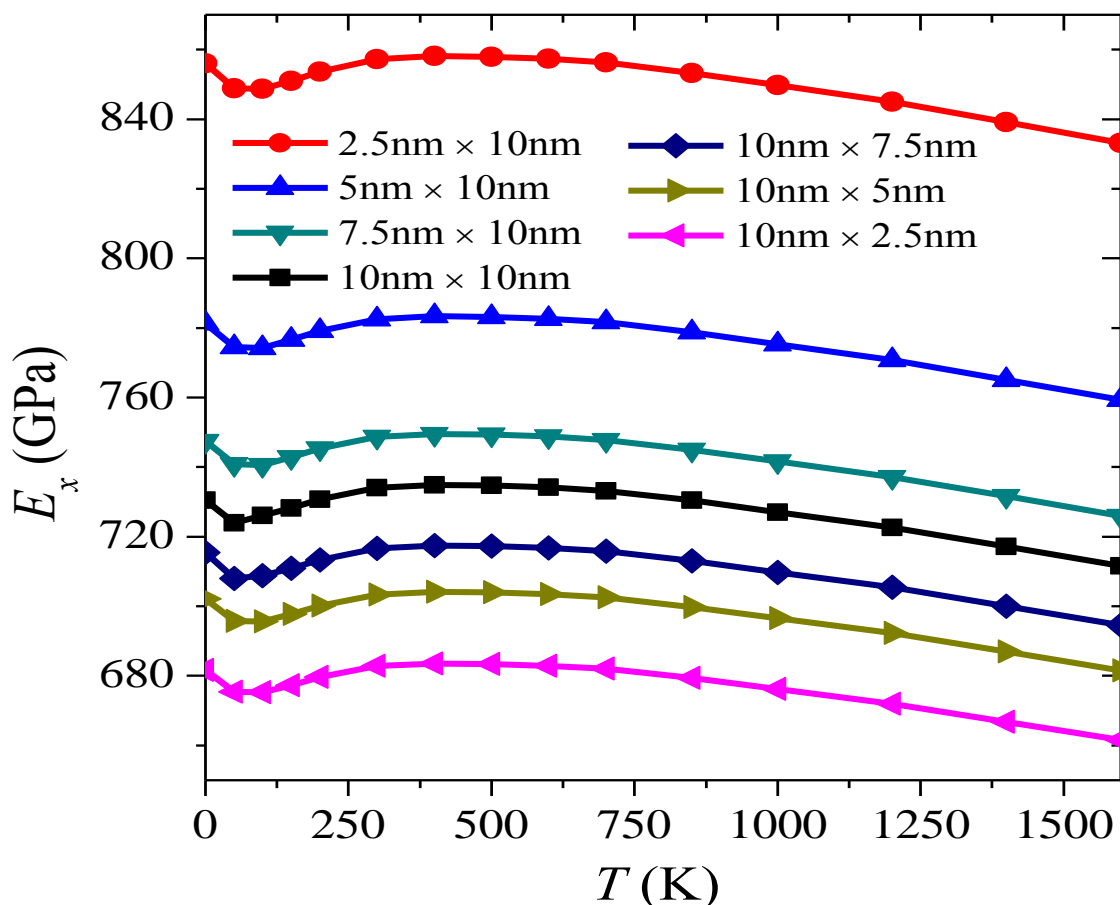
<i>Μέθοδος</i>	$E_y$ (TPa)	$G_{yx}$ (TPa)
Παρούσα μέθοδος	0.73	0.43
Μηχανική του Συνεχούς Μέσου [4]	0.71	-
Μοριακή δυναμική [7]	1.09	-
Μοριακή δυναμική [9]	0.71	-
Δομική Μηχανική [13]	1.04	-
Δομική Μηχανική [15]	1.35	0.29
Δομική Μηχανική [16]	0.74	-
Πειραματική με AFM [2]	1.00	-

Καταρχάς διερευνάται η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας του γραφενίου στους  $x$  και  $y$  άξονες. Πολλά μοντέλα διαφόρων μεγεθών γραφενίου έχουν δημιουργηθεί σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων. Το σχήμα 8.2 απεικονίζει τη μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας στην κατεύθυνση  $y$  για διάφορες θερμοκρασίες περιβάλλοντος.



Σχήμα 8.2: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας  $E_y$  του γραφενίου

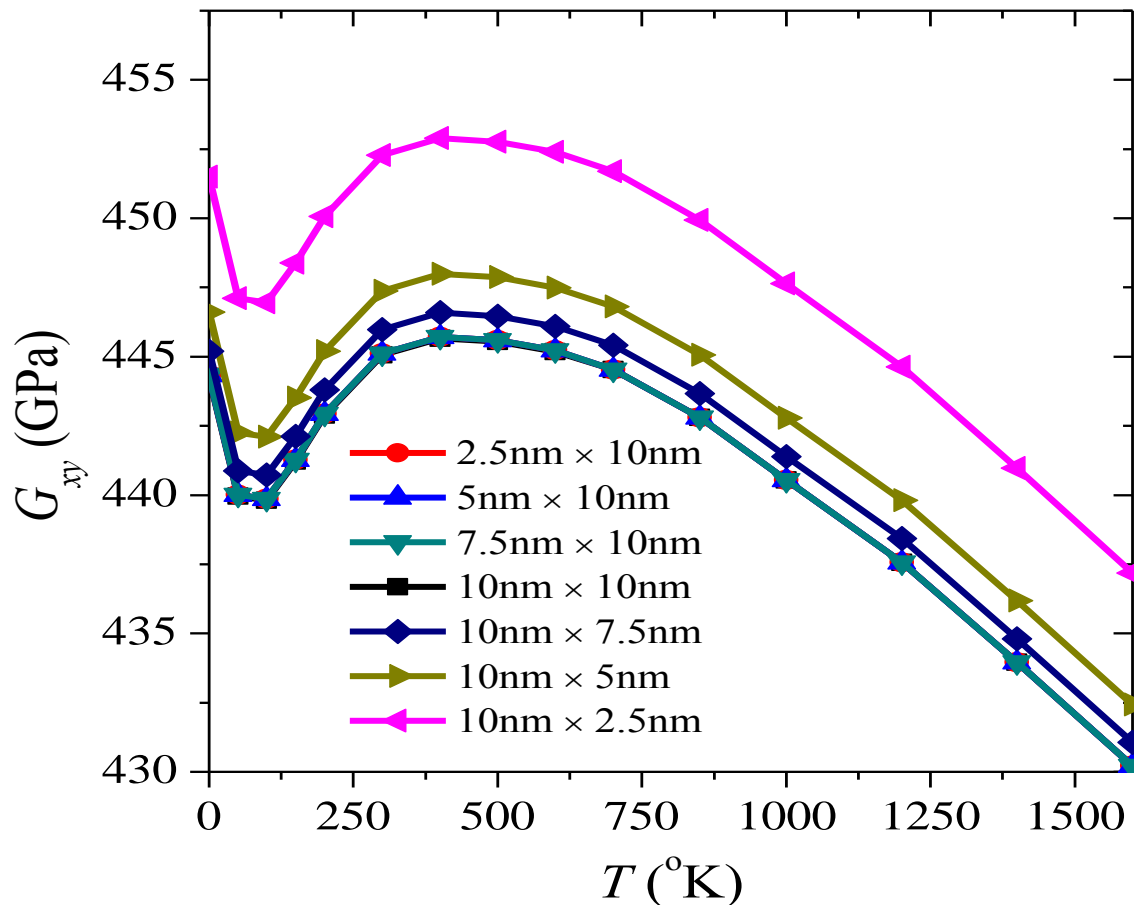
Όπως παρατηρείται, η θερμομηχανική συμπεριφορά ορθογώνιων φύλλων γραφενίου διαφορετικών διαστάσεων παρουσιάζει μια παρόμοια μεταβολή σε σχέση με τη θερμοκρασία για όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, διαφορετικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας, για δοσμένες θερμοκρασίες, υπολογίζονται για κάθε μέγεθος του γραφενίου. Αυτή η διαφορά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι να νανοϋλικά συνήθως παρουσιάζουν ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος του λόγω της νανοκλίμακας. Η υψηλότερη τιμή του  $E_y$  παρατηρείται κοντά στη θερμοκρασία δωματίου και κοντά στο απόλυτο μηδέν. Για το εύρος θερμοκρασίας από 0 έως 100K, η συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας είναι φθίνουσα. Σε θερμοκρασία ίση με 100K, το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ένα τοπικό ελάχιστο. Από το σημείο αυτό και μετά, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται και παίρνει μέγιστη τιμή κοντά σε θερμοκρασία 400K. Μετά η συμπεριφορά του είναι φθίνουσα σε σχέση με τη θερμοκρασία. Παρόμοια συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας παρουσιάζεται και κατά τον  $x$ -άξονα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.3.



Σχήμα 8.3: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας  $E_x$  του γραφενίου

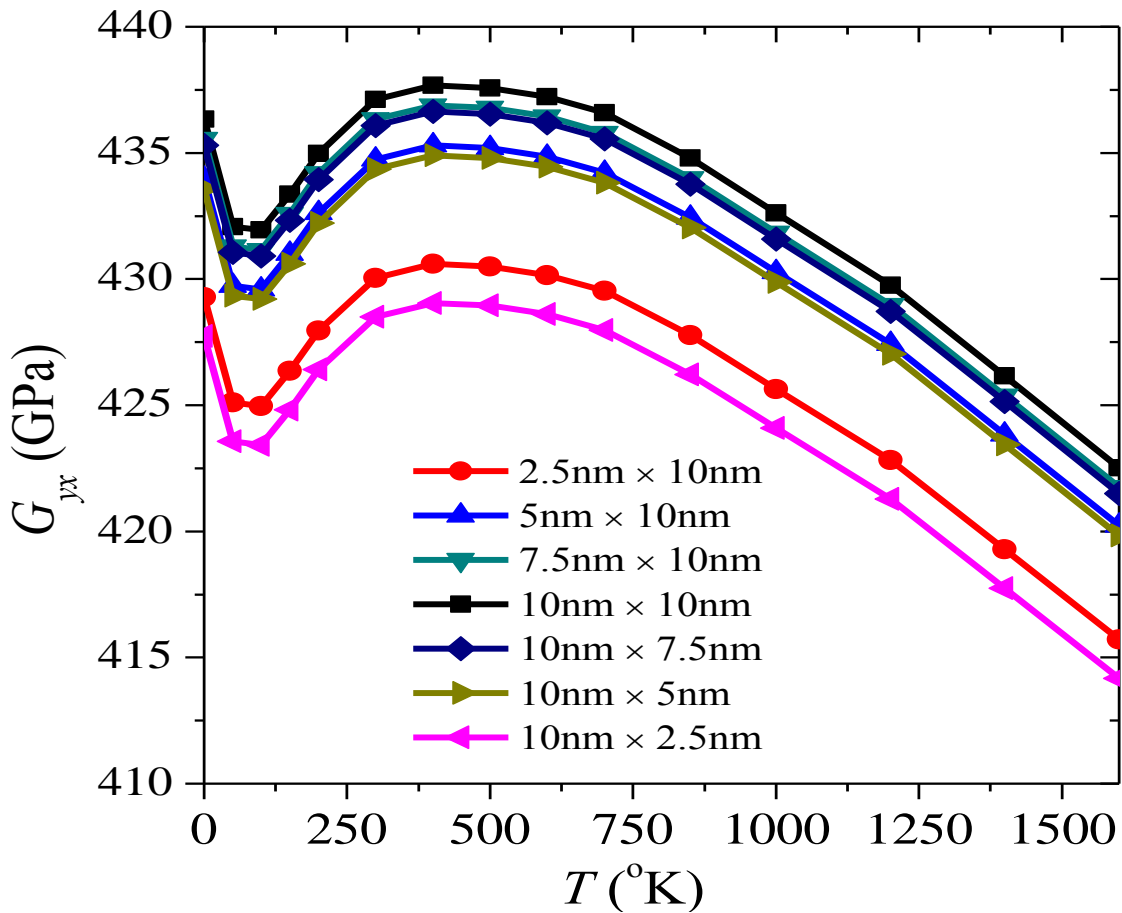
Γενικά η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας του γραφενίου όσον αφορά τον άξονα  $x$  είναι ανάλογη με αυτή που παρατηρήθηκε στον  $y$  άξονα. Ωστόσο, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, οι τιμές του  $E_x$  είναι υψηλότερες λόγω της διαφορετικής διάταξης της μικροδομής.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο διάτμησης του γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.4. Η συμπεριφορά του μέτρου διάτμησης έχει την ίδια εναλλαγή με το μέτρο ελαστικότητας. Μικρές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών σχημάτων γραφενίου μπορούν να παρατηρηθούν εδώ επίσης. Αυτές οι διαφορές μοιάζουν να παραμένουν σχεδόν σταθερές σε μέγεθος καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.



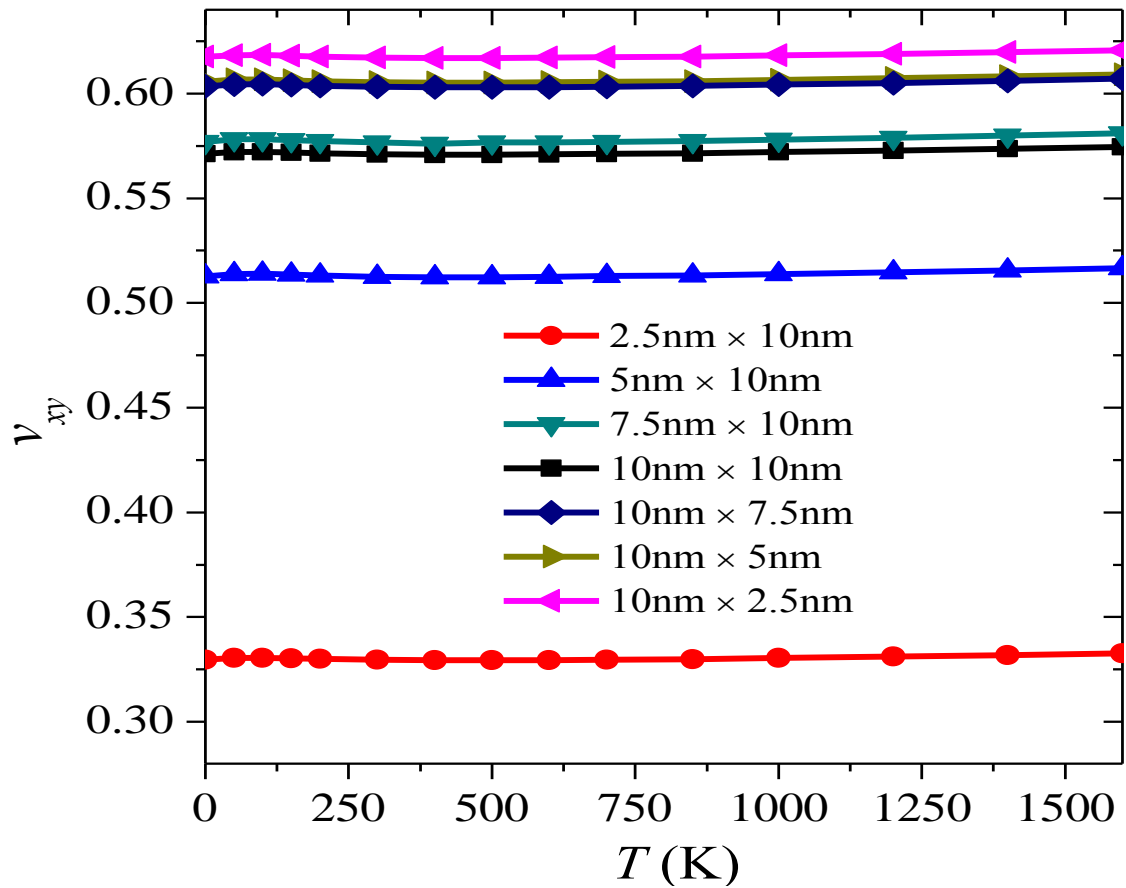
**Σχήμα 8.4:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο διάτμησης  $G_{xy}$  του γραφενίου

Έχει παρατηρηθεί ότι το μέτρο διάτμησης του  $G_{xy}$  που απεικονίζεται στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές από  $G_{yx}$  το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.5 για μια δεδομένη θερμοκρασία και δομή γραφενίου.

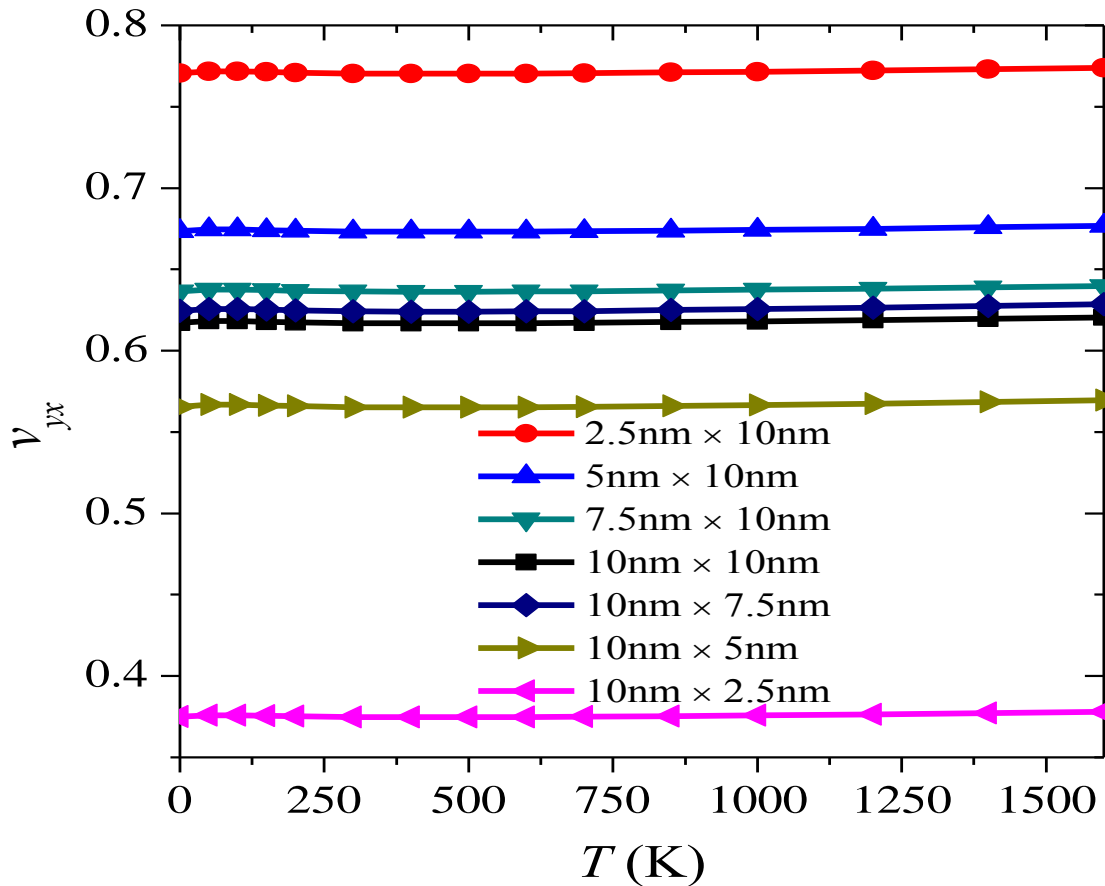


Σχήμα 8.5: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο διάτμησης  $G_{yx}$  του γραφενίου

Τέλος, τα Σχήματα 8.6 και 8.7 παρουσιάζουν τους λόγους Poisson οι οποίοι υπολογίζονται κάτω από συνθήκες αξονικής φόρτισης στον άξονα  $x$  και  $y$ , αντίστοιχα. Η ειδική ελαστική ιδιότητα φαίνεται να εξαρτάται από το μέγεθος του ορθογωνίου φύλλου γραφενίου καθώς και την κατεύθυνση της χειρομορφίας (zigzag ή armchair). Ωστόσο, ένα κρίσιμο συμπέρασμα είναι ότι η τιμή του δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία όπως οι προηγούμενες ιδιότητες δυσκαμψίας που παρουσιάστηκαν.



Σχήμα 8.6: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο Poisson  $\nu_{xy}$  του γραφενίου



Σχήμα 8.7: Η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο Poisson  $\nu_{yx}$  του γραφενίου



## 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μια τρισδιάστατη, ατομιστική, προσέγγιση δομικής μηχανικής η οποία βασίζεται στη χρήση απλών πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου αναπτύχθηκε προκειμένου να προβλέψουμε τη θερμομηχανική ελαστική συμπεριφορά διαφόρων ορθογωνίων φύλλων γραφενίου.

Για την περιγραφή των διατομικών αλληλεπιδράσεων του εφελκυσμού, της κάμψης και της στροφής του δεσμού υιοθετήθηκαν κατάλληλες θερμικά εξαρτώμενες εξισώσεις δυναμικής ενέργειας από τη μοριακή θεωρία. Ως εκ τούτου, το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα αλλά και των σταθερών δυσκαμψίας των δυνάμεων λόγω των διατομικών αλληλεπιδράσεων έχει θεωρηθεί ότι είναι εξαρτώμενα από τη θερμοκρασία.

Η ανάλυση απέδειξε πως το μέτρο ελαστικότητας και το μέτρο διάτμησης των φύλλων γραφενίου και οι αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται, αν και σε μικρό βαθμό, από τη θερμοκρασία σε ένα εύρος τιμών από 0 έως και 1600K και έτσι οι περιβαλλοντικές συνθήκες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στις εφαρμογές του γραφενίου.

Ωστόσο, ο λόγος του Poisson παρατηρήθηκε να είναι θερμικά ανεξάρτητος. Ακόμη, το μέγεθος όπως και η διεύθυνση της χειρομορφίας των φύλλων γραφενίου έδειξαν να έχουν μια σημαντικά σταθερή επίδραση στο μέγεθος των ελαστικών ιδιοτήτων ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.

Έχοντας ως βάση την προτεινόμενη μέθοδο, η επίδραση της θερμοκρασίας και σε άλλα πιο σύνθετα νανοϋλικά και νανοσυστήματα μπορεί να διερευνηθεί σε μελλοντική έρευνα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science* 319 (2008) 1229–1232.
- [2] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.
- [3] M. Arroyo, T. Belytschko, Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy–Born rule, *Physical Review B* 69 (2004) 115415.
- [4] R. Rasuli, A. Irajizad, M.M. Ahadian, Mechanical properties of graphene cantilever from atomic force microscopy and density functional theory, *Nanotechnology* 21 (2010) 185503.
- [5] F. Liu, P. Ming, J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Physical Review B* 76 (2007) 064120.
- [6] G.V. Lier, C.V. Alsenoy, V.V. Doren, P. Geerlings, Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene, *Chemical Physics Letters*, 326 (2000) 181–185.
- [7] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, Y. Chen, Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics, *Physica B* 405 (2010) 1301–1306.
- [8] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, Y. Chen, Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics, *Physica B* 405 (2010) 1301–1306.
- [9] Z. Xu, Graphene Nano-Ribbons Under Tension, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6 (2009) 625–628.
- [10] H. Bu, Y. Chen, M. Zou, H. Yia, K. Bi, Z. Ni, Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons, *Physics Letters A* 373 (2009) 3359–3362
- [11] H. Zhao, K. Min, N.R. Aluru, Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension, *Nanoletters* 9(8) (2009) 3012–3015.
- [12] F. Yiming, X. Xiaoxian, Analysis of material mechanical properties for single-walled carbon nanotubes, *Acta Mechanica Solida Sinica* 18(1) (2005) 46–51.
- [13] M.M. Shokrieh, R. Rafiee, Prediction of Young’s modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach, *Materials and Design* 31 (2010) 790–795.

- [14] M. Meo, M. Rossi, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1597–1605.
- [15] S.K. Georgantzinou, G.I. Giannopoulos, N.K. Anifantis, Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures, *Materials & Design*, 31(10) (2010) 4646–4654.
- [16] S.K. Georgantzinou, G.I. Giannopoulos, D.E. Katsareas, P.A. Kakavas, N.K. Anifantis, Size-dependent non-linear mechanical properties of graphene nanoribbons, *Computational Materials Science* 50 (2011) 2057–2062.
- [17] Τρακάκης Γεώργιος, Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών, Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών».
- [18] Αφράτης Αθανάσιος, Δομή και δυναμική ανόργανων – οργανικών νανοσύνθετων υλικών (2005).
- [19] S.J. Kim, S.H. Ko, K.H. Kang, J. Han, Direct seawater desalination by ion concentration polarization, *Nature Nanotechnology* 5 (2010) 297–301.
- [20] Μπουτόπουλος Χρήστος, Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας Λείζερ και Οργανικών Υλικών με Εφαρμογές σε Μίκρο-Αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Αθήνα, (2011)
- [21] Μαριανέζα Χατζηπέτρου, Ενεργοποίηση βιοαισθητήρων και εκτύπωση βιολογικού υλικού με λέιζερ, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2011).
- [22] F. J. Adrian, J. Bohandy, B. F. Kim, A. N. Jette, and P. Thompson, A Study of the Mechanism of Metal-Deposition by the Laser-Induced Forward Transfer Process, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 5 (1490) , (1987).
- [23] R. J. Baseman, N. M. Froberg, J. C. Andreshak, and Z. Schlesinger. Minimum Fluence for Laser Blow-Off of Thin Gold-Films at 248 nm and 532 nm, *Applied Physics Letters* 56(1412) (1990).
- [24] Βασιλική Τσούτη, Κατασκευή σειράς νανοδοκών πυριτίου για αποτελεσματική ανίχνευση χημικών ενώσεων, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Αθήνα, (2009)
- [25] M. Terrones, A.R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, Florentino Lopez-Urias, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez-Macias, A.L. Elvas, E. Munoz-Sandoval, A.G. Cano-Marquez, J.-C. Charlier, H. Terrones, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today* 5 (2010) 351–372.
- [26] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. GoddardIII, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and

molecular dynamics simulations, *Journal of the American Chemical Society* 114(25) (1992) 10024-10035.