

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

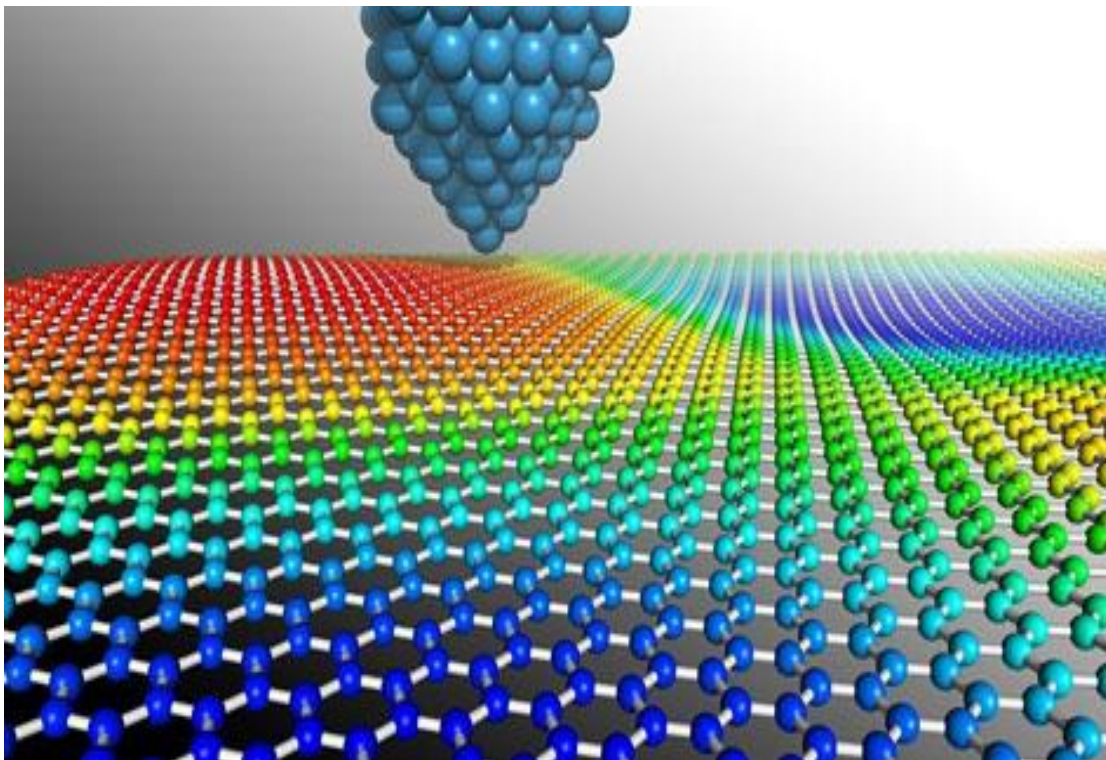
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ:

ΑΓΩΓΙΑΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (Α.Μ:4862)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αφορά την μελέτη της ταλάντωσης μονών φύλλων γραφενίου στα οποία έχει εναποτεθεί μια εξωτερική μάζα. Η ανάλυση εστιάζει στον υπολογισμό των ιδιοσυχνοτήτων και των ιδιομορφών του εν λόγω συστήματος με την 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. Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι το Νόμπελ Φυσικής του 2010 απονεμήθηκε σε δύο Ρώσους ερευνητές για τις εκτεταμένες μελέτες τους στο γραφένιο. Η αυξημένη συνεπώς ζήτηση των υλικών αυτών οδήγησε στην ανάπτυξη διαφορετικών μεθόδων προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους.

Σκοπός της προτεινόμενης πτυχιακής είναι η αριθμητική μελέτη ενός αισθητήρα μάζας που βασίζεται σε φύλλα γραφενίου ποικίλων διαστάσεων. Το γραφένιο ουσιαστικά συμπεριφέρεται όπως μια μεμβράνη, η οποία όμως ταλαντώνεται σε εξαιρετικά υψηλή συχνότητα. Τα αντικείμενα που δύναται να τοποθετηθούν στο γραφένιο ή και μόρια που δύναται να δεσμευτούν σε κάποιους από τους ελεύθερους δεσμούς των ατόμων άνθρακα που το αποτελούν, αλλάζουν την ιδιοσυχνότητά του, αναγκάζουν δηλαδή το γραφένιο να δονείται σε διαφορετική συχνότητα. Μετρώντας τη μεταβολή της συχνότητας, ο χρήστης του αισθητήρα μπορεί να υπολογίσει με μεγάλη ακρίβεια τη μάζα του δείγματος. Η δυναμική ανάλυση του συστήματος γραφενίου-εναποτιθέμενης μάζας γίνεται σε ατομιστικό επίπεδο, χρησιμοποιώντας θεωρήσεις της μοριακής χημείας περί δυναμικής ενέργειας των διατομικών αλληλεπιδράσεων σε συνδυασμό με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων και χρησιμοποιώντας στοιχεία τύπου ελατηρίου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά των επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γιαννόπουλο Ι. Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση καθώς και για τις ιδέες που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της πτυχιακής αυτής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η νανοτεχνολογία πραγματεύεται υλικά και κατασκευές καθώς και εφαρμογές αυτών, σε τομείς όπως είναι τα τεχνολογικά υλικά, τα ηλεκτρονικά, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, οι αισθητήρες και οι μηχανές σε επίπεδο νανοκλίμακας. Άτομα και μόρια, ή ακόμα και οι επεκτάσεις αυτών σε ατομικές και μοριακές δομές, θεωρούνται οι βασικές μονάδες ή τα δομικά στοιχεία των μελλοντικών γενεών υλικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Η ουσιαστική πρόοδος στην επιστημονική περιοχή της νανοτεχνολογίας κατά την τελευταία δεκαετία, οφείλεται σε μια σειρά από σημαντικές εξελίξεις σε διάφορους συμπληρωματικούς τομείς, όπως οι ανακαλύψεις του γραφενίου, των νανοσωλήνων και των φουλερενίων.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία εξετάζουμε τη νέα εξέλιξη ενός εύθικτου σε μάζα νανοαισθητήρα ο οποίος βασίζεται στη χρήση φύλλων γραφενίου. Η μελέτη διεξάγεται με τη χρήση ενός υπολογιστικά αποτελεσματικού αριθμητικού μοντέλου βασισμένο στην υιοθέτηση γραμμικών στοιχείων ελατηρίου με τρεις βαθμούς ελευθερίας καθώς και στοιχεία σημειακής μάζας, τα οποία προσομοιώνουν την ατομιστική δομή των φύλλων γραφενίου και τις διατομικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Η ελεύθερη ταλάντωση των μορίων των φύλλων γραφενίου αναλύεται αρχικά χωρίς και έπειτα με προσκολλημένο νανοσωματίδιο συγκεκριμένης μάζας πάνω στη δομή τους, ούτως ώστε να υπολογιστεί η αλλαγή που προκύπτει στις φυσικές συχνότητες και στις αντίστοιχες ιδιομορφές.

Η παρούσα πτυχιακή είναι οργανωμένη σε κεφάλαια όπως αναλύεται παρακάτω.

Στην εισαγωγή γίνεται μια γενική και σύντομη παρουσίαση του προς μελέτη επιστημονικού τομέα καθώς και μια βιβλιογραφική ανασκόπηση γύρω από το αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται η παρούσα πτυχιακή.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται εισαγωγικά στοιχεία που αφορούν τη νανοτεχνολογία και συγκεκριμένα την ιστορία και τις ιδιότητες της νανοτεχνολογίας ενώ γίνεται μια εκτενής αναφορά για τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, την ιστορία τους, τους τρόπους παρασκευής τους, κλπ..

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια γενική εισαγωγή για τους αισθητήρες. Έπειτα δίνεται βάση στους νανοαισθητήρες και ειδικότερα στην ανάπτυξη, στην αρχιτεκτονική, στον τρόπο παρασκευής και στον τρόπο λειτουργίας τους. Επιπλέον, αναφέρονται οι εφαρμογές που βρίσκει η τεχνολογία του νανοαισθητήρα, όπως η ιατρική στα

φάρμακα, στη μεταφορά των φαρμάκων ή την γρηγορότερη απορρόφηση από τον οργανισμό των φαρμάκων, στην ύφανση, στη βιομηχανία κ.α..

Στο τρίτο γίνεται μια ειδική αναφορά στο γραφένιο. Παρουσιάζονται τα ειδικά χαρακτηριστικά του υλικού, οι ιδιότητες, η ηλεκτρονική δομή και τα κβαντικά φαινόμενα στο γραφένιο, οι μέθοδος σύνθεσης οι εφαρμογές και οι προοπτικές του στην αγορά.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά για τους αισθητήρες γραφενίου και τα χαρακτηριστικά του. Παρουσιάζονται αναλυτικά τα είδη των αισθητήρων γραφενίου και οι προοπτικές των αισθητήρων αυτών στην αγορά.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της προτεινόμενης μεθόδου προσομοίωσης ενός νανομηχανικού αισθητήρα μάζας με βάση το γραφένιο. Εξηγείται η αριθμητική μοντελοποίηση των προβλημάτων. Περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η προτυποποίηση των συγκεκριμένων νανοδομών με χρήση της μεθοδολογίας των πεπερασμένων στοιχείων.

Στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται ομαδοποιημένα τα αριθμητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη του συστήματος φύλλου γραφενίου-εναποτιθέμενης μάζας.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρατίθενται τα συνολικά συμπεράσματα αυτής της προσπάθειας.

Στο τέλος του τεύχους παρατίθενται όλες οι απαραίτητες για την ανάπτυξη της παρούσας μελέτης βιβλιογραφικές αναφορές.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΤΙΤΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	vii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	5
1.1ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ.....	5
1.2 ΙΣΤΟΡΙΑ.....	5
1.3 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	6
1.4. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	7
1.4.1 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	9
1.4.2 Τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα.....	10
1.5 ΦΟΥΛΛΕΡΕΝΙΟ.....	13
1.6 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	15
2.ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	17
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
2.2 ΑΣΥΡΜΑΤΟΙ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ.....	18
2.2.1 Από πάνω προς τα κάτω.....	19
2.2.2 Από κάτω προς τα πάνω.....	20
2.2.3 DNA scaffolding.....	20
2.2.4 ΒΙΟΥΒΡΙΔΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	21
2.3 ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ.....	22
2.3.1 Φυσικοί Νανοαισθητήρες.....	23
2.3.2 Χημικοί Νανοαισθητήρες.....	24
2.3.3 Βιολογικοί Νανοαισθητήρες.....	25

2.4 ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ-ΝΑΝΟΚΕΡΑΙΕΣ.....	28
2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΤΕΣ.....	29
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΣΥΡΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ.....	31
2.6.1 Φάρμακα.....	31
2.6.2 Μεταφορά φαρμάκων.....	32
2.6.3 Διάγνωση ασθενειών.....	33
2.6.4.Βιοσυμβατά χειρουργικά νανορομπότ.....	34
2.6.5 Βιο-υβριδικά μοσχεύματα και εμφυτεύματα.....	35
2.6.6 Μηχανική ιστών.....	35
2.6.7 Μηχανική πρωτεϊνών.....	36
2.6.8 Βιομηχανία και αγοραστικά αγαθά.....	36
2.6.9 Λειτουργικά υλικά και υφάσματα.....	37
2.6.10 Επιφάνειες αφής με υψηλή ευαισθησία.....	39
2.6.11 Απτική διασύνδεση.....	39
3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	41
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	41
3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	42
3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	44
3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.....	46
3.4.1 Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα.....	47
3.4.2 Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη.....	48
3.4.3 Χημική εναπόθεση από ατμό (cvd).....	48
3.4.4Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες.....	49
3.4.5 Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες.....	50
3.4.6 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών.....	50
3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΓΟΡΑΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	52
3.5.1 Εφαρμογές.....	52
3.5.2 Προοπτικές αγοράς γραφενίου.....	54
4. ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	57
4.1 ΧΡΗΣΗ ΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ.....	57

4.2 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ/ΥΔΡΑΤΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	58
4.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ ΑΕΡΙΟΥ/ΥΔΡΑΤΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	61
4.4 Προοπτικές αγοράς αισθητήρων γραφενίου.....	63
5. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.....	65
5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	65
5.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	65
5.3 ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ.....	67
5.4 ΥΙΟΘΕΤΟΥΜΕΝΑ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	71
6. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	75
6.1 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ.....	78
6.2 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ 2nm×2nm ΜΕ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ.....	81
6.3 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ 5nm×5nm ΜΕ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ.....	92
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	109

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα φύλλα γραφενίου, που κατ' ουσία είναι μονής στρώσης λωρίδες γραφενίου, έχουν ταχέως μειωθεί σε πλάτος, σπάζοντας κάθε όριο τιμής, από την κλίμακα των μικρομέτρων στην κλίμακα των μερικών νανομέτρων. Αυτά τα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των δυνατοτήτων τους για εφαρμογές σε νανοσυσκευές, σύνθετα υλικά, ηλεκτρονικές συσκευές και μηχανισμούς σπιντρονικής. Πρόσφατες μελέτες ανέφεραν ότι τα φύλλα γραφενίου με πλάτος μικρότερο των δέκα νανομέτρων μπορούν να κατασκευαστούν με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις. 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 μηχανικής τους απόκρισης, από το πλάτος τους, το μήκος τους καθώς επίσης και από την γωνία μεταξύ των εξαγώνων άνθρακα κατά το μήκος τους. Από την στιγμή όπου οι πειραματικές διαδικασίες για την διερεύνηση τέτοιων προβλημάτων παρουσιάζουν δυσκολίες και πολυπλοκότητες, οι θεωρητικές προσεγγίσεις θα μπορούσαν να παρέχουν αξιότιμη συμβολή σε αυτόν τον τομέα.

Οι ιδιότητες ταλάντωσης των φύλλων γραφενίου έχουν διερευνηθεί με θεωρητικές και πειραματικές προσεγγίσεις. Σχετικές θεωρητικές μελέτες σε φύλλα γραφενίου 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.

Οι Behfar και Naghdabadi εφάρμοσαν τη μέθοδο συνεχούς μέσου για να μελετήσουν τη ταλαντωτική συμπεριφορά ενός πολύστρωτου φύλλου γραφενίου ενσωματωμένο σε ένα ελαστικό μέσο [1]. Ο Kitipornchai και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τη ταλαντωτική συμπεριφορά ενός πολύστρωτου φύλλου γραφενίου ενσωματωμένου σε μια ελαστική μήτρα [2]. Ο Bunch παρουσίασε πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας ηλεκτρομηχανικούς αισθητήρες με βάσει μονόστρωτα και πολύστρωτα φύλλα γραφενίου [3]. Οι Li και Chou χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της μοριακής δομικής μηχανικής σε ένα ατομιστικό μοντέλο για να εξερευνήσουν τα χαρακτηριστικά ταλάντωσης ενός μονότοιχου και ενός πολύτοιχου νανοσωλήνα άνθρακα ως αισθητήρα. Για να εξετάσουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα υπολόγισαν τις θεμελιώδεις συχνότητες ενός μονότοιχου καπνοσωλήνα να

κυμαίνονται μεταξύ 100GHz-1.5THz, ενώ αυτές του πολύτοιχου αυξάνονται κατά 10% [4-6]. Οι Τσερπές και Παπανίκος χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της μοριακής δομικής μηχανικής για να προσομοιάσουν τη συμπεριφορά ενός μονότοιχου νανοσωλήνα άνθρακα υπό εφελκυσμό και στρέψη [7]. Ο Sakhaee-Pour και οι συνεργάτες του εφαρμόζοντας τη μέθοδο της μοριακής δομικής μηχανικής, διερεύνησαν τα δυναμικά χαρακτηριστικά μονής στρώσης φύλλων γραφενίου διαφόρων διαστάσεων. Η προσομοίωση των δεσμών των ατόμων άνθρακα έγινε χρησιμοποιώντας στοιχεία δοκού. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν τις ιδιοσυχνότητες των φύλλων γραφενίου να κυμαίνονται μεταξύ 2.4GHz-3.5THz [8]. Caillerie και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μια μέθοδο διακριτής ομογενοποίησης για να φτιάξουν ένα μοντέλο μεμβράνης ενός μονόστρωτου φύλλου γραφενίου με μια συνεκδοχή του καταστατικού νόμου [9]. Επίσης ο Liew και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν την ίδια προσέγγιση για να μελετήσουν τις ταλαντώσεις ενός φύλλου γραφενίου διπλής και τριπλής στρώσης, ενσωματωμένου σε μια ελαστική μήτρα [10]. Ο Inui και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τη μοριακή δυναμική για να προσομοιώσουν ένα νανοτύμπανο που αποτελείται από ένα μονής στρώσης φύλλο γραφενίου το οποίο ενεργοποιείται από την επίδραση ενός συμπλέγματος Ar ατόμων [11]. Οι Sadeghi και Naghdabadi παρουσίασαν ένα υβριδικό ατομιστικό-δομικό στοιχείο για τη μελέτη ενός μονόστρωτου φύλλου γραφενίου. Αυτό το υβριδικό μοντέλο βασίστηκε στις εμπειρικές μη γραμμικές ενδοατομικές σχέσεις δυναμικής ενέργειας. Η μελέτη τους αυτή έδειξε ένα εύρος τιμών μεταξύ 10GHz-350GHz [12]. Ο Zhi-Bin Shen και οι συνεργάτες του ανέλυσαν τη δυναμική συμπεριφορά ενός νανομηχανικού αισθητήρα βασισμένου σε ένα μονόπατο φύλλο γραφενίου. Σε αυτό το φύλλο γραφενίου τοποθετήθηκε σε τυχαία θέση ένα νανοσωματίδιο. Η επίδραση του μεγέθους του γραφενίου περιγράφηκε από τη μη-γραμμική θεωρία ελαστικότητας. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Galerkin για τον προσδιορισμό της φυσικής συχνότητας του νανομηχανικού αισθητήρα. Τα αποτελέσματα που αναφέρουν για τη φυσική ιδιοσυχνότητα κυμαίνονται μεταξύ 54-69GHz και με προστιθέμενη μάζα οι τιμές των ιδιοσυχνοτήτων κυμαίνονται μεταξύ 0-100GHz [13].

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, μελετήθηκαν αριθμητικά οι ιδιοσυχνότητες φύλλων γραφενίου, διαφόρων μεγεθών, χρησιμοποιώντας μία νέα ατομιστική προσέγγιση δομικής μηχανικής κατάλληλη για την πρόβλεψη των δυναμικών ιδιοτήτων των φύλλων γραφενίου. Θεωρήθηκε ότι σε διάφορες θέσεις της επιφάνειας του γραφενίου είναι προσκολλημένη μία σημειακή μάζα. Οι διαφορές στη δυναμική απόκριση μεταξύ καθαρού γραφενίου και συστήματος γραφενίου-εναποτιθέμενης μάζας, δύναται να δώσει τις απαραίτητες σχεδιαστικές κατευθύνσεις για την ανάπτυξη ενός νανοαιθητήρα μάζας με βάση το γραφένιο.

Η προτεινόμενη μέθοδος 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 ναοδομή) 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 ναοδομές) με τέτοιο τρόπο ώστε να 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 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 ναοδομή 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. Η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί απλοϊκή και μικρού υπολογιστικού κόστους. Τέλος, για την προσημείωση των σημειακών μαζών στις ατομικές θέσεις χρησιμοποιήθηκαν σημειακά στοιχεία μάζας τριών βαθμών ελευθερίας. Η μοντελοποίηση και επίλυση των εξισώσεων γίνεται μέσω του λογισμικού πακέτου πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea. Με τη χρήση της συγκεκριμένης αριθμητικής τεχνικής, μελετάται η ταλαντωτική συμπεριφορά φύλλων γραφενίου υπό διάφορες συνθήκες στήριξης του συστήματος γραφενίου-μάζας. Τα πολυάριθμα αποτελέσματα επικεντρώνονται στις πρώτες τρεις ιδιοσυχνότητες και ιδιομορφές ενώ παρουσιάζονται-αναλύονται παραμετρικά όσον αφορά το μέγεθος του γραφενίου, το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας καθώς και τη θέση της μάζας. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί ότι είναι η πρώτη φορά που προτείνεται η συγκεκριμένη μέθοδος για την πρόβλεψη των μηχανικών ιδιοσυχνοτήτων και ιδιομορφών φύλλων γραφενίου.

1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με πάσης φύσεως νανοδομή. Νανοδομή καλείται οποιαδήποτε δομή η οποία έχει τουλάχιστον μια εκ των διαστάσεών της σε νάνο-κλίμακα. Η νανοτεχνολογία αποτελεί, επομένως, ένα διεπιστημονικό αντικείμενο και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ανεξάρτητη τεχνολογία αλλά ως ένα σύνολο τεχνολογιών που αποφέρουν μεγάλες τεχνολογικές καινοτομίες και οι οποίες διαχέονται με αργό ρυθμό στις αγορές.

Η νανοτεχνολογία είναι ένας τομέας αναπτυσσόμενος τόσο επιστημονικά όσο και τεχνολογικά, για το λόγο αυτό βρίσκει και πάρα πολλές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, εφαρμόζεται στα φωτοβολταϊκά, τα μικρο και νάνο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα MEMS (micro-electro-mechanical-systems), NEMS (nano-electro-mechanical-systems), τα ηλεκτρονικά συστήματα, τα συστήματα αποθήκευσης δεδομένων, τη βιοτεχνολογία και άλλα.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΑ

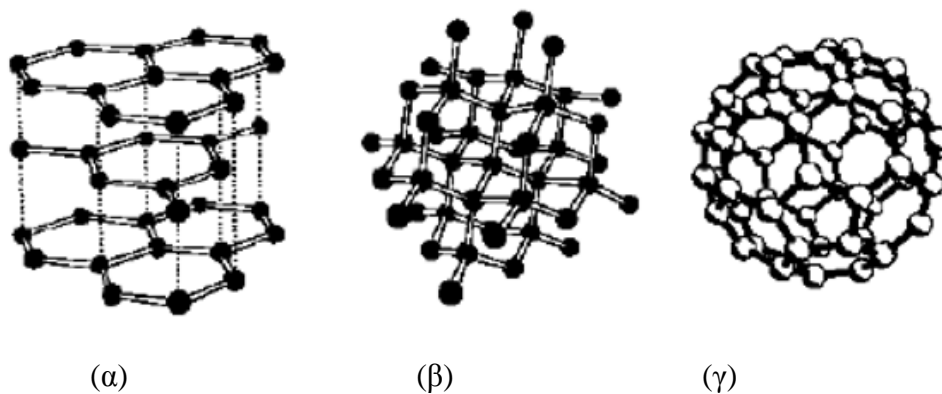
Στις 29 Δεκεμβρίου του 1959 ο Richard Feynman [14], καθηγητής του τμήματος Φυσικής στο Caltech, σε ομιλία του σε σύσκεψη Αμερικανών Φυσικών στο ομώνυμο Τμήμα αναφέρθηκε σε μια διαδικασία πρόβλεψης σύμφωνα με την οποία θα μπορούσε να γίνει χρήση μεμονωμένων ατόμων ή και μορίων. Η παρατήρηση αυτή θα ανέτρεπε τον τρόπο με τον οποίο εξηγούνται τα διάφορα φυσικά φαινόμενα. Το 1965 ο Gordon Moore [15] περιγράφει το νόμο Moore σύμφωνα με τον οποίο ο αριθμός των τρανζίστορς που μπορεί να τοποθετηθούν σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα αυξάνονται εκθετικά, δίνοντας μια πολύ σημαντική κατεύθυνση στην ιστορία των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Το 1974 ο Norio Taniguchi, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Τόκιο, δημοσιεύει μία από τις πλέον γνωστές εργασίες [16] στην οποία αναφέρεται σαφώς στον όρο «νανοτεχνολογία». Συγκεκριμένα αναφέρει ότι η νάνο-τεχνολογία κυρίως συνίσταται στον διαχωρισμό, τη συνένωση και την παραμόρφωση υλικών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Το 1980 ο Δρ. K. Eric Drexel περιγράφει τις ιδέες του για τη νανοτεχνολογία, τις οποίες στηρίζει στον ντετερμινισμό παρά στον στοχαστικό λογισμό. Ο Eric Drexel αναφέρεται συχνά στη νανοτεχνολογία με τον όρο

«μοριακή νανοτεχνολογία» την οποία μελέτησε και αριθμητικά. Το 1991 είναι μία χρονιά, τομή στη νανοτεχνολογία καθότι ο S. Iijima [17] εισάγει στη νανοτεχνολογία τους νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος.

1.3 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

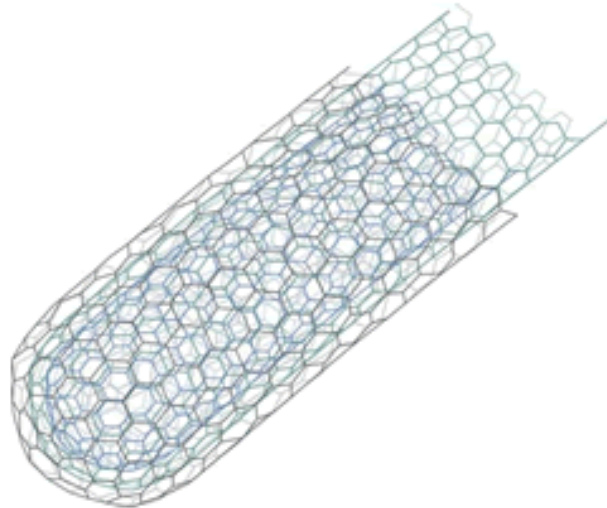
Ο άνθρακας συναντάται στην φύση σε δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές, σαν γραφίτης και σαν διαμάντι. Ο γραφίτης αποτελείται από επίπεδα με άτομα από άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή του. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο είναι δυνατοί και άκαμπτοι, κάνοντας έτσι ένα υλικό που μπορεί να παραμείνει σε στερεά κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους 3300°C . Οι δεσμοί αντίθετα που ενώνουν άτομα άνθρακα μεταξύ δύο επιπέδων είναι ασθενείς τύπου *van der Waals* με χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση. Το διαμάντι αποτελείται από άτομα άνθρακα στην sp^3 κατάσταση δημιουργώντας δεσμούς ισοδύναμα άκαμπτους και με μεγάλη αντοχή. Είναι ικανό να αντέξει μέχρι τους 1800°C πέραν των οποίων μετατρέπεται σε γραφίτη, λόγω της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας της sp^2 κατάστασης πέρα από αυτή τη θερμοκρασία.

Ο γραφίτης (Σχ. 1.1(α)) και το διαμάντι (Σχ. 1.1(β)) όμως δεν είναι οι μόνες αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα. Το 1985, κατά την εκπομπή μιας δέσμης λέιζερ σε γραφίτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα γνωστή ως φουλερένιο. Τα μόρια των φουλερενίων απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σε πεντάγωνα και εξάγωνα με αποτέλεσμα να σχηματίζουν ένα σφαιρικό μόριο. Το πιο κοινό μόριο φουλερενίων είναι αυτό που απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) και φαίνεται στο Σχ. 1.1(γ).



Σχήμα 1.1: (α) Γραφίτης, (β) Διαμάντι, (γ) Φουλερένιο

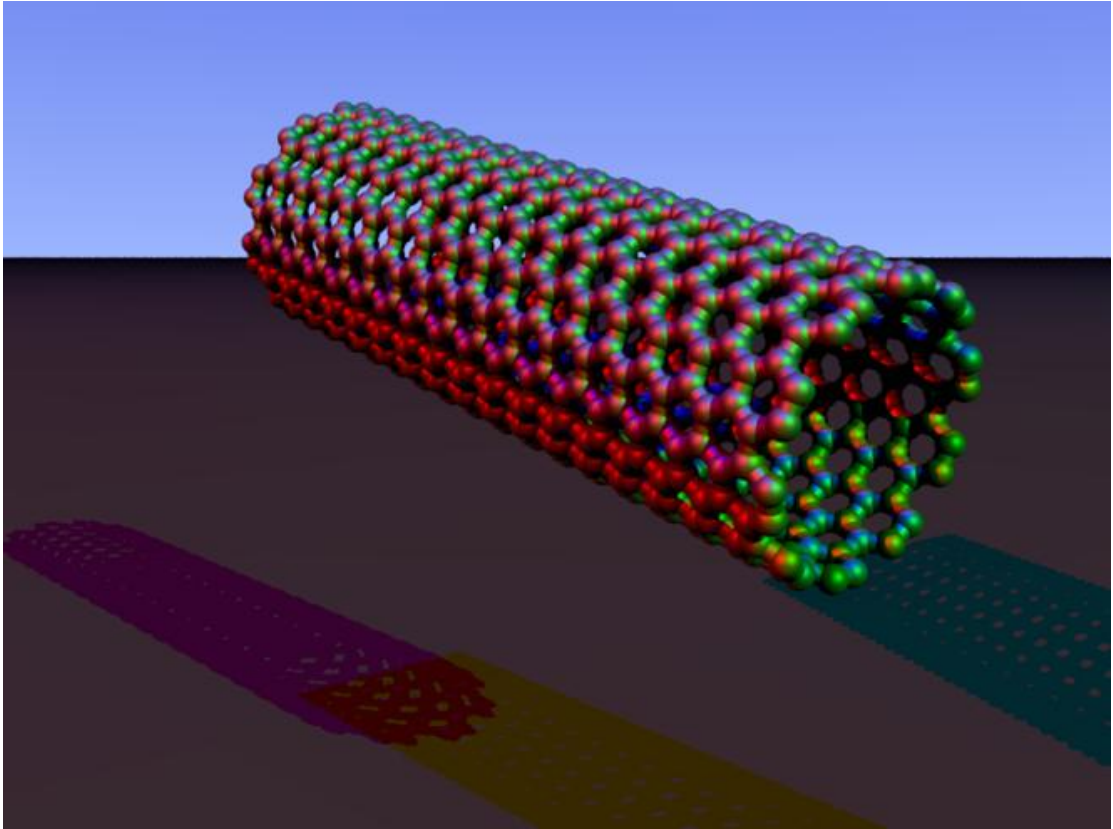
Το 1991 και κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ερευνών για τα φουλερένια ανακαλύφθηκε και μια άλλη νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες είναι δομές σχετικές με τα φουλερένια και είναι φτιαγμένοι από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια (Σχ. 1.2).



Σχήμα 1.2: Άκρο νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλού τοιχίου

1.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το 1952 ο Radushkevich και Lukyanovich [18] δημοσίευσαν καθαρές φωτογραφίες νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 50nm σε Ρωσικό επιστημονικό περιοδικό Φυσικής και Χημείας. Η ανακάλυψη αυτή πέρασε μάλλον απαρατήρητη καθώς το επιστημονικό άρθρο ήταν γραμμένο στη Ρωσική γλώσσα ενώ και η πρόσβαση των Δυτικών (ΗΠΑ) επιστημόνων στον Ρωσικό τύπο ήταν περιορισμένη κατά τη διάρκεια του Ψυχρού Πολέμου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι πολύ πιθανό να κατασκευάστηκαν και νωρίτερα αλλά η ανακάλυψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ήταν αυτή που ουσιαστικά συντέλεσε στην ακριβή οπτικοποίηση δομών τέτοιας τάξης μεγέθους (Σχ. 1.3).



Σχήμα 1.3: Νανοςωλήνας Άνθρακα.

Οι νανοςωλήνες άνθρακα παράχθηκαν και μελετήθηκαν με διάφορους τρόπους πριν το 1991. Σε μια δημοσίευση των Oberlin, Endo και Koyama το 1976 [19] έγινε επίδειξη κενών ιών άνθρακα με διάμετρο σε νάνο-κλίμακα χρησιμοποιώντας την τεχνική «ανάπτυξη σε αέρια φάση». Επιπρόσθετα, οι Oberlin, Endo και Koyama παρουσίασαν μια εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης TEM (Σχ. 1.4) ενός νανοςωλήνα που αποτελούνταν από μονή στρώση γραφίτη. Αργότερα ο Endo αναφέρθηκε στην εικόνα μιλώντας για νανοςωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος.



Σχήμα 1.4: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσεως.

Το 1981 μια ομάδα Ουκρανών επιστημόνων δημοσίευσαν τα αποτελέσματα για το χαρακτηρισμό νάνο-σωματιδίων άνθρακα από χημικής και δομικής απόψεως, σωματίδια τα οποία παράχθηκαν με τη θερμική χημική απόθεση μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία καταλύτη. Με χρήση εικόνων TEM οι συγγραφείς αποφάνθηκαν ότι κρύσταλλοι άνθρακα που είχαν κατασκευάσει, είχαν σχηματισθεί από στρώσεις πλέγματος γραφίτη που τυλίγονταν και έφτιαχναν έναν κοίλο σωλήνα [20]. Συμπληρωματικά, παρατήρησαν πως κατά τη διάρκεια σχηματισμού του κυλίνδρου είναι πιθανοί παραπάνω από έναν προσανατολισμοί του εξαγωνικού πλέγματος του γραφίτη.

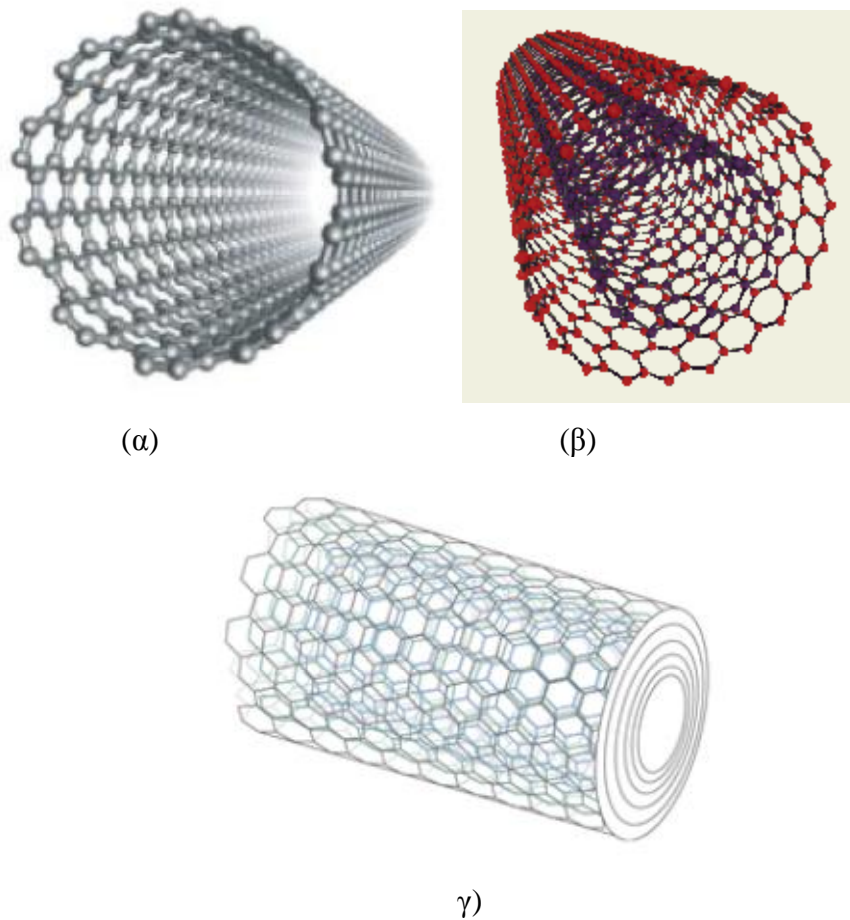
Το 1987 ο Howard G. Tennent [21] κατάφερε να κατασκευάσει ένα ιδιαίτερο τύπο κυλινδρικών ινιδίων άνθρακα σταθερής διαμέτρου (πατέντα ΗΠΑ), που κυμαινόταν από 3.5nm μέχρι 70nm, μήκους 102 φορές μεγαλύτερου της διαμέτρου με συνεχείς αλληλουχίες ατόμων άνθρακα στην παράπλευρη επιφάνεια και ευκρινή εσωτερικό πυρήνα.

Η ανακάλυψη, από τον Iijima το 1991, νανοσωλήνων άνθρακα σε αδιάλυτο υλικό αποτέλεσε την απαρχή που τώρα σχετίζεται με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η εξέλιξη της έρευνας σε νανοσωλήνες ήταν ραγδαία ακολουθώντας ο καθένας ξεχωριστές έρευνες όπως ο Benthune στην IBM και ο Iijima στην NEC για την κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος αλλά και για μεθόδους παραγωγής τους. Η μέθοδος που είχαν καταλήξει και χρησιμοποιούσαν ήταν η «τοξοειδής εκκένωση» με χρήση καταλυτών (μετάλλων που βρίσκονταν στη μεταβατική κατάσταση). Η συγκεκριμένη μέθοδος ήταν γνωστή για την παραγωγή της φημισμένης φουλερίνας, και αυτά τα αποτελέσματα αποτέλεσαν την αρχή για μια σειρά τυχαίων ανακαλύψεων σχετικά με τα φουλερένια. Η αρχική παρατήρηση των φουλερενίων σε μακροσκοπικό επίπεδο δεν ήταν προβλέψιμη, και η πρώτη τεχνική μαζικής παραγωγής τους έγινε από τους Krätschmer και Huffman [22] όπου χρησιμοποιήθηκε για αρκετά χρόνια προτού ουσιαστικά γίνει αντιληπτό ότι παρήγαγαν φουλερένια.

1.4.1 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο από ένα μέχρι μερικές δεκάδες νανόμετρα και μπορούν να φθάσουν σε μήκος μέχρι 1mm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων, ενώ ο κύλινδρος τους μπορεί να έχει ένα ή περισσότερα του ενός τοιχώματα από γραφίτικά επίπεδα. Αυτό το φάσμα των ιδιοτήτων τους δίνει τη δυνατότητα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και μελλοντικές εφαρμογές.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα, εμπορικά διαθέσιμες, α) Οι νανοσωλήνες μονού τοιχίου (Σχ. 1.5(α)), β) οι νανοσωλήνες διπλού τοιχίου (Σχ. 1.5(β)) και γ) οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχίων (Σχ. 1.5(γ)).



Σχήμα 1.5: Νανοσωλήνες άνθρακα (α) μονού τοιχίου, (β) διπλού τοιχίου και (γ) πολλαπλών και ομόκεντρων τοιχίων.

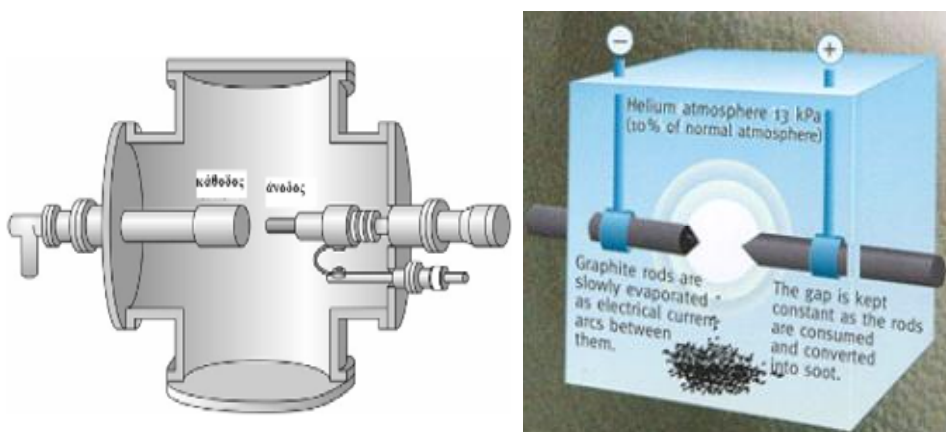
1.4.2 Τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Από τότε που ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα περίπου πριν μια δεκαετία, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές παραγωγή τους. Ο Iijima [23] πρώτος παρατήρησε νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχίου, και οι Iijima και άλλοι [24] και οι Bethune και άλλοι. [25] ανεξάρτητα ανέφεραν την σύνθεση των νανοσωλήνων μονού τοιχίου λίγα χρόνια αργότερα. Οι πρωταρχικές μέθοδοι σύνθεσης για νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχίου περιλαμβάνουν την arcdischarge [24,26], την laser ablation [27], καταλυτική ανάπτυξη αέριας φάσης από μονοξείδιο άνθρακα HiPCO [28], και την χημική εναπόθεση με ατμό

(chemical vapor deposition, CVD) από υδρογονάνθρακες [29,30]. Οι διαδικασίες αέριας φάσης τείνουν να παράγουν νανοσωλήνες με λιγότερες προσμείξεις και είναι ιδανικές για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Οι τεχνικές αέριας φάσης, όπως η CVD, για ανάπτυξη νανοσωλήνων προσφέρουν το μεγαλύτερο δυναμικό για την αύξηση παραγωγής των νανοσωλήνων για χρήση σε σύνθετα υλικά. Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζουμε τις κύριες τεχνικές για την παραγωγή νανοσωλήνων και μερικά από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για την κάθε τεχνική.

Τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης (*arc-discharge*)

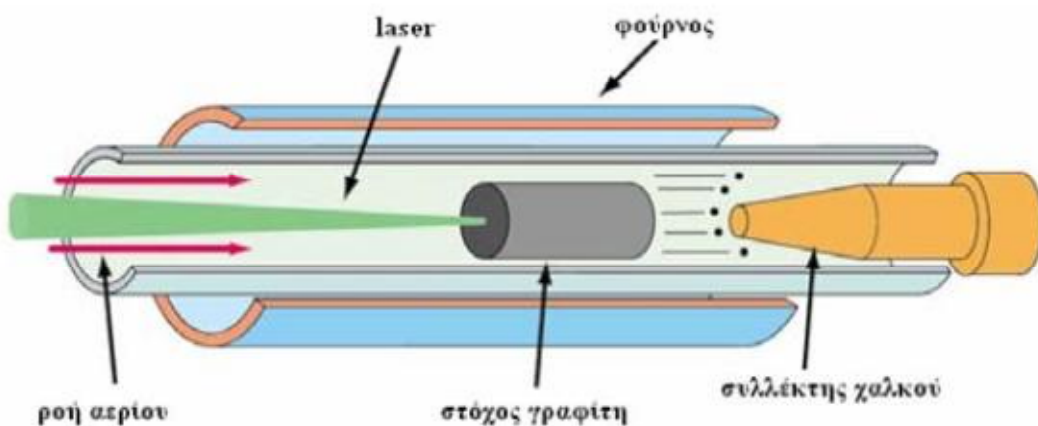
Ο Iijima [23] πρώτος παρατήρησε τους νανοσωλήνες που παράγονται από την τεχνική electric-arc discharge. Όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 1.6, η τεχνική *arc discharge* γενικά περιέχει την χρήση δύο υψηλής καθαρότητας γραφιτικών πόλων ως ανόδου και καθόδου. Οι πόλοι πλησιάζουν ο ένας τον άλλο υπό ατμόσφαιρα ηλίου και μια τάση εφαρμόζεται μέχρι να επιτευχθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο (*arc*). Η ακριβής διαδικασία ποικίλει ανάλογα το μέγεθος των γραφιτικών πόλων. Καθώς καταναλώνεται η άνοδος, ένα σταθερό κενό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου διατηρείται προσαρμόζοντας την θέση της ανόδου. Το υλικό έπειτα εναποτίθεται πάνω στην κάθοδο για να σχηματίσει μία ανάπτυξη (*build-up*) που αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος από τηγμένο υλικό και ένα μαλακότερο ινώδη πυρήνα που περιέχει νανοσωλήνες και άλλα σωματίδια άνθρακα. Για να επιτύχουν νανοσωλήνες άνθρακα, τα ηλεκτρόδια ντοπάρονται με μια μικρή ποσότητα από σωματίδια μεταλλικού καταλύτη [24,25,31].



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου arc-discharge [31]20.

Τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δεσμών λέιζερ (*laser ablation*)

Η *Laser Ablation* αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση φουλερενίων. Έπειτα από χρόνια, η τεχνική έχει βελτιωθεί για να επιτρέπει την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχίου [27, 32]. Σε αυτήν την τεχνική, ένα *laser* χρησιμοποιείται για να εξαερώνει ένα γραφιτικό στόχο που συγκρατείται σε ένα φούρνο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200°C. Η διάταξη της *laser ablation* φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Για να παραχθούν νανοσωλήνες μονού τοιχίου, ο γραφιτικός στόχος ντοπάρεται με καταλύτη κοβάλτιο και νικέλιο [27]. Το συμπυκνωμένο υλικό έπειτα συλλέγεται πάνω σε ένα υδρόψυκτο στόχο.

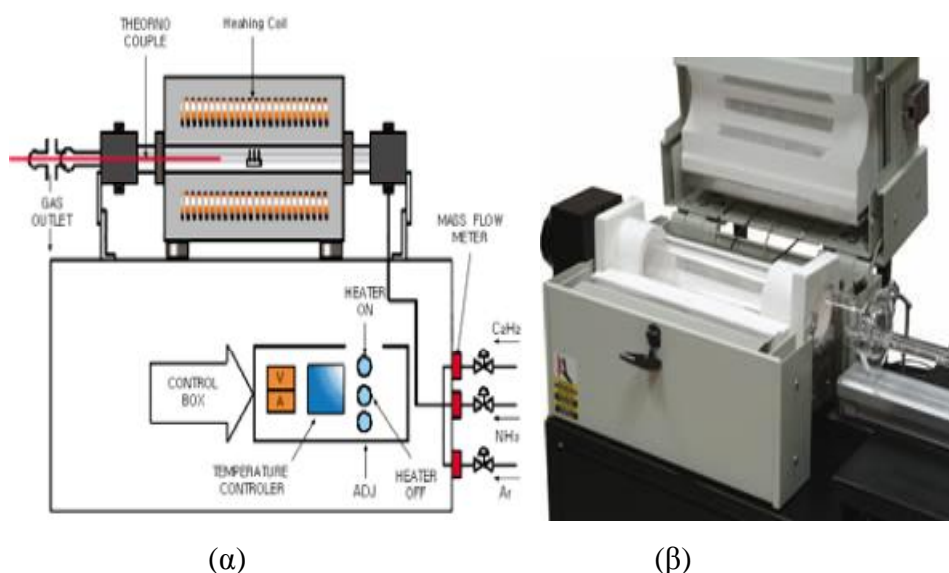


Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας laser ablation.

Και οι δύο τεχνικές *arc-discharge* και *laser ablation* περιορίζονται από τον όγκο του δείγματος που μπορούν να παράγουν σε σχέση με το μέγεθος της πηγής άνθρακα (η άνοδος στη *arc discharge* και ο στόχος στην *laser ablation*). Επιπρόσθετα, απαιτούνται επιπλέον βήματα καθαρισμού για να διαχωρίσουμε τους νανοσωλήνες από ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Αυτοί οι περιορισμοί έχουν υποκινήσει την ανάπτυξη των τεχνικών αέριας φάσης, όπως τη μέθοδο *chemical vapor deposition* (CVD), όπου οι νανοσωλήνες σχηματίζονται από την αποσύνθεση ενός αερίου που περιέχει άνθρακα. Οι τεχνικές αέριας φάσης είναι αποδεκτές για συνεχείς διαδικασίες αφού η πηγή άνθρακα αντικαθίσταται συνεχώς από ρέον αέριο. Επί πρόσθετα, η τελική καθαρότητα των νανοσωλήνων που παράγονται μπορεί να είναι αρκετά υψηλή, ελαχιστοποιώντας έτσι τα επιπλέοντα βήματα καθαρισμού.

Η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών (*cvd-chemical vapour deposition*)

Οι τεχνικές αέριας φάσης (Σχ. 1.8) χρησιμοποιούν αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή και των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχίου μέσω της CVD [33,34]. Ο Nikolaev και οι συνεργάτες του [28] συμπέραναν ότι οι υδρογονάνθρακες πυρολύονται γρήγορα πάνω σε επιφάνειες γύρω στους 600-700°C. Σαν συνέπεια αυτού, οι νανοσωλήνες που αναπτύσσονται από υδρογονάνθρακες μπορούν να έχουν ουσιαστικά αποθέματα άμορφου άνθρακα πάνω στην επιφάνεια των σωλήνων και θα απαιτούν περισσότερα βήματα καθαρισμού. Παρόλο που η ασυνεργία των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες επιδρά στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, η χαμηλότερη θερμοκρασία επεξεργασίας ενεργοποιεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μια ποικιλία υποστρωμάτων, περιλαμβανομένου και του γυαλιού.



Σχήμα 1.8: (α) Σχέδιο και (β) φωτογραφία διάταξης CVD για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα.

1.5 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ

Το 1985, ο Harold Kroto (Μ. Βρετανία) και οι James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl και Richard Smalley (Η.Π.Α.) ανακάλυψαν πως όταν εξαερώνεται ο γραφίτης υπό την επίδραση μιας δέσμης laser μέσα σε ρεύμα ηλίου δημιουργούνται σφαιρικά μόρια, αρκετά σταθερά, που αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό (32-90) ατόμων άνθρακα. Το σταθερότερο είναι το C₆₀, που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (Σχ. 1.9). Επιπλέον γνωστά, αλλά λιγότερο εύχρηστα, είναι αυτά με 70, 76, 82 και 84 άτομα άνθρακα (C₇₀, C₇₆,

C82 και C84) [35]. Οι Kroto, Curl και Smalley βραβεύτηκαν το 1996 με το Βραβείο Nobel της Χημείας για την προσφορά τους στην ανακάλυψη αυτής της τάξης μορίων. Το φουλερένιο (C60) ή Buckminsterfullerene [36] πήρε το όνομά του από τον Richard Buckminster Fuller, γνωστό αρχιτέκτονα και σχεδιαστή, ο οποίος διέδωσε το γεωδαιτικό θόλο, καθώς το συγκεκριμένο μόριο έχει σχήμα παρόμοιο με αυτού του είδους το θόλο. Ονομάζεται, επίσης, Buckyball, λόγω της ομοιότητάς του με μια μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9: Φουλερένιο (C₆₀) ή *Buckybal*.

Οι δομές των φουλερενίων (C60) χαρακτηρίζονται από ένα συμμετρικό κλωβό sp²-υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, τα οποία ανήκουν σε 12 πενταμελείς και 20 εξαμελείς δακτυλίους. Η κατάληξη «-ένιο» δείχνει, πως κάθε άτομο C είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με άλλα τρία, μια κατάσταση που τυπικά αντιστοιχεί στην ύπαρξη ομολόγων που περιλαμβάνουν δύο ζεύγη ηλεκτρονίων (διπλός δεσμός). Η 26 διάμετρος ενός μορίου C 60 και του πυρήνα του είναι αντίστοιχα περίπου 1,1 nm και 0,71 nm [43], επομένως μπορεί να θεωρηθεί νανοσωματίδιο. Στο μόριο του C60 υπάρχουν δύο μήκη δεσμών το μήκος μεταξύ δύο εξαγώνων (δεσμοί 6,6) και το μήκος μεταξύ ενός εξαγώνου κι ενός πενταγώνου (δεσμοί 6,5).

Τα φουλερένια παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα οργανικά νανοσωματίδια [38]. Τα μόρια των C60 περιλαμβάνουν έναν οργανικό σκελετό, όπου οι κορυφές είναι άτομα άνθρακα κι οι ακμές είναι οι δεσμοί σθένους τους. Δεν υπάρχουν δηλαδή ελεύθερα σθένη κι αυτό εξηγεί τη μεγάλη χημική και φυσική σταθερότητά τους. Τα συγκεκριμένα μόρια είναι πλούσια σε

ηλεκτρονιακές ιδιότητες, καθώς είναι ιδιαίτερα γνωστά για την υψηλή ηλεκτρονιακή τους συγγένεια έχοντας την ικανότητα να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια [39]. Στη δομή των φουλερενίων υπάρχουν 30 ηλεκτρονιακά φτωχοί διπλοί δεσμοί, οι οποίοι αποτελούν περιοχές, που μπορούν να αντιδράσουν ισχυρά εξασφαλίζοντας 8 και 46 πιθανά στερεοϊσομερή για συμμετρικές δι- και τρι-προσθήκες, αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπό όψη μόνο την αντιδραστικότητα στους δεσμούς 6,6 [38]. Η εξαιρετική τους ικανότητα να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες έχει βρει εφαρμογή με διάφορους τρόπους στα βιολογικά συστήματα [40-42]. Έχουν χαμηλή διαλυτότητα σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως στο τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran = THF) και στο τολουόλιο [43], αλλά το μεγαλύτερο μειονέκτημα των C₆₀ αποτελεί το γεγονός ότι είναι αδιάλυτα στο νερό. Αυτό περιορίζει τη συμβατότητά τους με τα διάφορα βιολογικά μέσα και κατά επέκταση τις ενδεχόμενες βιολογικές τους εφαρμογές. Τέλος, τα μόρια αυτά είναι φωτοευαίσθητα, επομένως τόσο τα ίδια όσο και τα παράγωγά τους πρέπει να φυλάσσονται από την επίδραση του φωτός.

1.6 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα νανοσύνθετα υλικά είναι υλικά ευρείας κλίμακας, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερες συνιστώσες εκ των οποίων τουλάχιστο μία πρέπει να βρίσκεται σε νάνο-κλίμακα. Για παράδειγμα, ένα πολυμερές που παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, όταν αναμιχθεί με ένα εγκλείσμα, που βρίσκεται σε νάνο-διάσταση, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, φουλερένιο ή γραφένιο, δημιουργεί ένα σύνθετο υλικό το οποίο χαρακτηρίζεται ως νανοσύνθετο.

Τα νάνο-εγκλείσματα μπορεί να είναι:

- Νάνο-σωματίδια σε μορφή κόκκου, τα οποία είναι μηδενικής διάστασης
- Νάνο-ίνες και νανοσωλήνες, τα οποία είναι μίας διάστασης (1D)
- Λεπτά στρώματα επικάλυψης δύο διαστάσεων (2D)
- Ενσωματωμένα δίκτυα και συμπολυμερή τα οποία μπορεί να είναι δύο ή τριών διαστάσεων (3D)

Τα νανοσύνθετα υλικά ξεχωρίζουν από όλα τα υπόλοιπα σύνθετα γιατί εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες που τα κοινά σύνθετα δεν μπορούν να προσεγγίσουν. Αυτό που τα κάνει τόσο ξεχωριστά είναι τα εγκλείσματα τα οποία βρίσκονται σε νάνο κλίμακα και

εμφανίζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως αυτόνομα συστατικά. Αρκεί το μητρικό υλικό να ενισχυθεί με 5 έως 6% κατά βάρος σε νάνο εγκλείσματα για την επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων. Οι ιδιότητες, όμως, των νανοσυνθέτων δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες των νάνο εγκλεισμάτων αλλά και από τη μορφολογία και τα χαρακτηριστικά των διεπιφανειών εγκλείσματος-μήτρας. Η διεπιφάνεια στην περίπτωση των νανοσυνθέτων υλικών είναι ουσιαστικά άπειρη, καθώς η επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων με το μητρικό υλικό είναι τεράστια. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό αν σκεφτεί κανείς πόσες νάνο ίνες θα μπορούσαν να προκύψουν από μία μικρο-ίνα. Στην περίπτωση αυτή το βάρος της ενίσχυσης θα παρέμενε ίδιο αλλά η διεπιφάνεια του νάνο-συνθέτου θα ήταν τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του μικρο-συνθέτου. Τέλος, εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι στη νάνο κλίμακα εμφανίζονται μοριακά, ατομικά και πυρηνικά φαινόμενα.

Τα νανοσύνθετα υλικά αν και παρουσιάζουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών συνθέτων υλικών, παράλληλα παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα, τα οποία όμως δεν μπορούν να γενικευτούν. Το βασικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι οι δυσκολίες που παρουσιάζονται στην κατασκευή τους. Ο λόγος έγκειται στο ότι τα νάνο-εγκλείσματα έχουν την τάση να έλκονται μεταξύ τους, έλξη η οποία οφείλεται κυρίως σε δυνάμεις *van der Waals*, δημιουργώντας συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα πρέπει να «σπάσουν» κατά τη διαδικασία κατασκευής του συνθέτου, γεγονός που αποτελεί πονοκέφαλο για τους ερευνητές. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων επιδρά αρνητικά στην μηχανική συμπεριφορά των νανοσυνθέτων.

Τα νανοϋλικά αποτελούν στο σύνολό τους αντιμαχόμενο ζήτημα στην επιστημονική κοινότητα. Αυτό προκύπτει από το ότι οι ατομικής ή μοριακής κλίμακας διαστάσεις τους μπορεί να είναι επικίνδυνες για τον άνθρωπο και τη φύση. Τα νανοϋλικά μπορούν να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό με μεγάλη ευκολία με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος καρκινογενέσεων, οπότε και πρέπει να τηρούνται οι συνθήκες ασφαλείας. Όπως καθετί νέο, έτσι και τα νανοϋλικά και κατ' επέκταση τα νανοσύνθετα έχουν προσελκύσει τόσο το επιστημονικό όσο και το βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η χρήση τους, όμως, πρέπει να είναι ορθολογική, να γίνεται με μέτρο και να στοχεύει στη βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου και όχι στο υπερκέρδος. Το γεγονός αυτό τονίζεται από επιστήμονες καθώς υπάρχει εμπειρία από το παρελθόν. Για παράδειγμα, τα πλαστικά μπήκαν στη ζωή του ανθρώπου και κατέκλυσαν τον κόσμο χωρίς να υπάρχει ενδιαφέρον για το περιβάλλον και μόνο ύστερα από πολύ μεγάλες πιέσεις χρησιμοποιούνται, πλέον, πλαστικά που είναι ανακυκλώσιμα και φιλικότερα προς το περιβάλλον.

2. ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η είσοδος στον 21^ο αιώνα σηματοδοτεί την είσοδο στην εποχή της πληροφορίας. Η εμφάνιση νέων δυνατοτήτων ταυτόχρονου χειρισμού πολυάριθμων πηγών πληροφοριών, καθώς επίσης και εφαρμογής ιδιαίτερα αποτελεσματικών μεθόδων ταξινόμησης και ανάκτησης δεδομένων δημιούργησαν νέες απαιτήσεις στις ήδη υπάρχουσες μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας πληροφοριών.

Τη σημερινή εποχή πλέον είναι δυνατή η χρήση συστημάτων αντίληψης και μέτρησης των λεγόμενων αισθητήρων ικανών να μετρήσουν φυσικά μεγέθη, όπως θερμοκρασία, πίεση, ηλεκτρικό δυναμικό, ένταση φωτός, ιξώδες. Οι φυσικοί αισθητήρες όπως αυτοί που απαντώνται στους φυσικούς οργανισμούς, συνήθως αποκρίνονται σε ερεθίσματα ηλεκτροχημικού χαρακτήρα, δηλαδή η λειτουργία τους βασίζεται στη μεταφορά ιόντων, όπως συμβαίνει στις νευρικές ίνες. Οι πρώτοι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μηχανικής φύσεως. Η συστηματική μελέτη του ηλεκτρισμού οδήγησε στην ανάπτυξη νέων αισθητήρων, ηλεκτρικής φύσεως, οι όποιοι οδηγούσαν στην παραγωγή αναλογικού σήματος. Στους τεχνητούς αισθητήρες, η μετάδοση των πληροφοριών διεξάγεται υπό ηλεκτρική μορφή επίσης, αλλά και μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων (Fraden 2004; Taylor-Schultz 1996).

Σημαντική ώθηση στην εξέλιξη των αισθητήρων έδωσε η ανάγκη εξέλιξης της τεχνολογίας καθώς και αντιμετώπισης και επίλυσης ποικίλων προβλημάτων της σύγχρονης έρευνας στο πεδίο των θετικών επιστημών. Οι αισθητήρες είναι ένα από τα βασικότερα στοιχεία των σύγχρονων συστημάτων, δεδομένου ότι καθορίζουν την ποιότητα των πληροφοριών που προκύπτουν από την πραγματική ζωή και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και την λήψη καθοριστικών αποφάσεων. Αποτελούν ζωτικής σημασίας τμήμα των περισσότερων βιομηχανικών οργάνων και οργάνων μεταφοράς κ.α. και ο ρόλος τους στα περιβαλλοντικά συστήματα, στα συστήματα υγείας και άλλους τομείς, γίνεται όλο και πιο σημαντικός. Η παγκόσμια αγορά αισθητήρων αναπτύσσεται γρήγορα και ο βαθμός καινοτομίας είναι εξαιρετικά υψηλός. Οι αισθητήρες, οι οποίοι λειτουργούν με βάση τις νέες αρχές και βασίζονται στη χρήση νέων υλικών και καινοτόμων τεχνολογικών μεθόδων, είναι ακριβέστεροι, γρηγορότεροι, μικρότερου μεγέθους, χαμηλότερης ισχύος και οικονομικότεροι.

Η έρευνα στη νανοτεχνολογία και στην βιοτεχνολογία θα συμβάλει σημαντικά, στην βελτίωση των ήδη υπάρχοντων εξελιγμένων αισθητήρων και στην εμφάνιση των

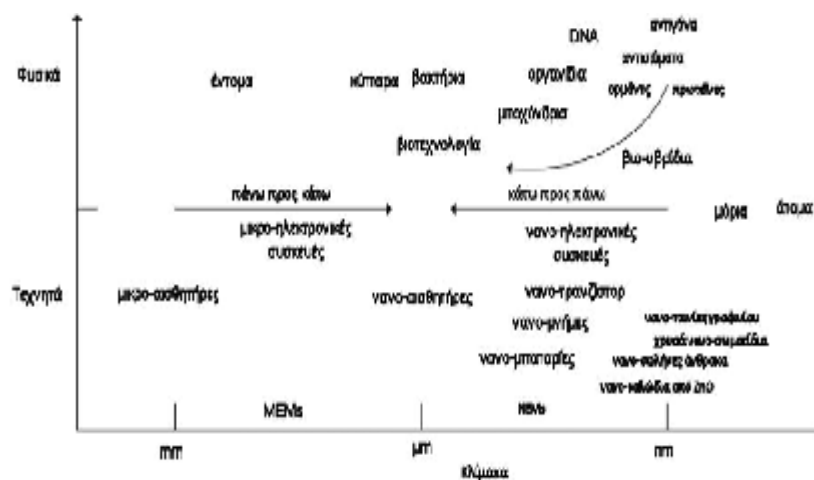
μελλοντικών. Η ταξινόμηση των αισθητήρων μπορεί να γίνει με βάση τη λειτουργία που διάγουν, (μέτρηση πίεσης, θερμοκρασίας), τη φυσική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία τους ή τον τύπο του μεταγωγέα σήματος που διαθέτουν (Janata-Bezegh 1988). Βάσει της κύριας μορφής ενέργειας που μεταφέρει το σήμα τους, κατηγοριοποιούνται σε: i) μηχανικούς , ii) θερμικούς, iii) ηλεκτρικούς, iv) μαγνητικούς, v) ακτινοβολίας και vi) (βιο-)χημικούς (Hulanicki et al. 1991) [44].

2.2 ΑΣΥΡΜΑΤΟΙ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Οι νανομηχανές, είτε μιλάμε για αυτές που ήδη υπάρχουν στη φύση, είτε για αυτές που δημιουργούνται τεχνητά, είναι συσκευές οι οποίες αποτελούνται από εξαρτήματα με μέγεθος ανοιγμένο στην νανοκλίμακα, και οι οποίες μπορούν να επιτελέσουν μια συγκεκριμένη διεργασία σε επίπεδο νάνο, όπως είναι να λειτουργήσουν ως αισθητήρες, να αποθηκεύσουν δεδομένα, να μπορούν να μετατοπιστούν, να εκτελέσουν απλούς υπολογισμούς και να επικοινωνήσουν με άλλες αντίστοιχες μηχανές.

Για την κατασκευή των νανομηχανών υπάρχουν διαφορετικές τεχνικές και προσεγγίσεις προκειμένου να κατασκευάσουμε επιμέρους εξαρτήματα και να τα ενσωματώσουμε στους νανοαισθητήρες. Αυτές κατηγοριοποιούνται (Σχ. 2.1.) ακολούθως:

- (i) από πάνω προς τα κάτω,
- (ii) από κάτω προς τα πάνω και
- (iii) με μεθόδους βιο-υβριδισμού.

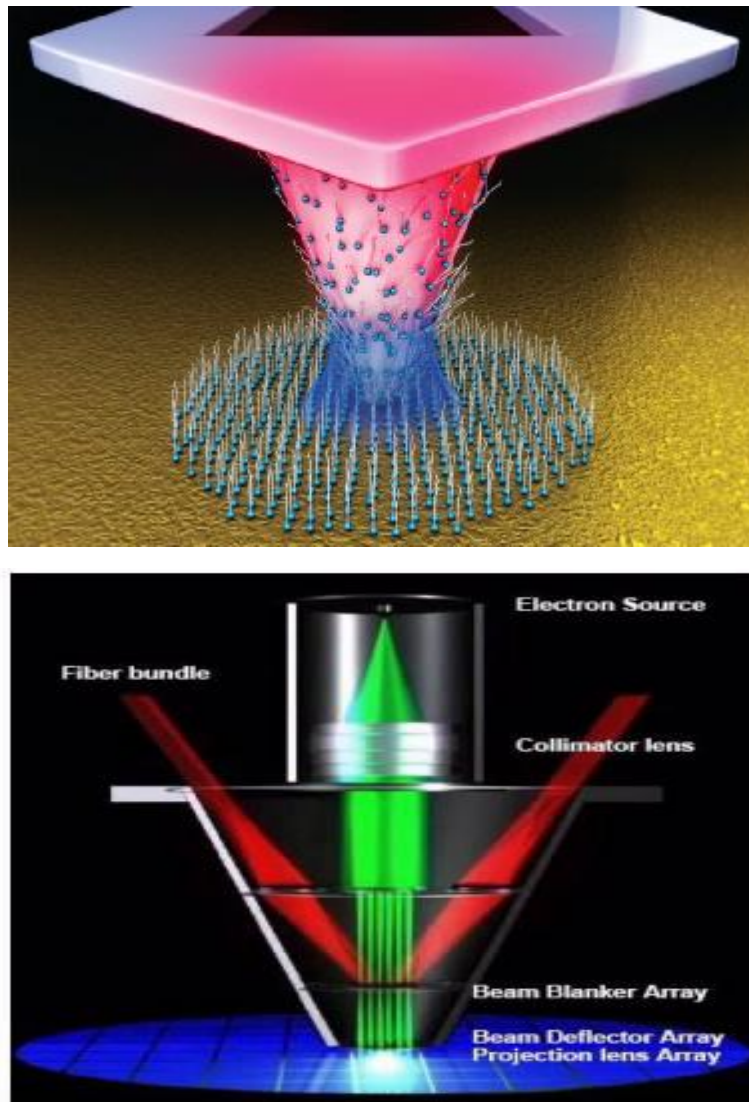


Σχήμα 2.1: τεχνικές κατασκευής και ενσωμάτωσης νανοαισθητήρων.

2.2.1 Από πάνω προς τα κάτω

Στην περίπτωση αυτή, τα νανο-εξαρτήματα μπορούν να κατασκευαστούν με τη χρήση μεγαλύτερων, εξωτερικά ελεγχόμενων εργαλείων ώστε να υποβιβάζουν το μέγεθος ήδη υπαρχόντων συσκευών, κρατώντας όμως την αρχιτεκτονική των προγόνων τους.

Κάποιες διαδικασίες με τις οποίες μπορεί να επιτευχθεί αυτό είναι η εκτύπωση μικροεπαφών, η νανολιθογραφία αποτυπωμάτων, η νανολιθογραφία με πένα βύθισης και η νανολιθογραφία με χρήση ηλεκτρονίων (Σχ. 2.2). Προς το παρόν όμως, η ανάπτυξη, η κατασκευή και η συναρμολόγηση συσκευών κατά αυτόν τον τρόπο βρίσκεται σε πολύ πρώιμο στάδιο.



Σχήμα 2.2: Νανολιθογραφία με χρήση ηλεκτρονίων.

2.2.2 Από κάτω προς τα πάνω

Στη περίπτωση της προσέγγισης από κάτω προς πάνω, χρησιμοποιούμε μια νανομετρική υποδομή, όπως είναι ένα μόριο, και μέσω μιας διαδικασίας σύνταξης ή ακόμα και αυτό-σύνταξης, δημιουργούμε έναν μεγαλύτερο μηχανισμό από τον ήδη υπάρχοντα.

Η μοριακή παραγωγή, δηλαδή η διαδικασία παραγωγής νανοσυσκευών μόριο-μόριο αποτελεί τον απόλυτο μηχανισμό δημιουργίας υλικών μέσω μιας διαδικασίας εκθετικής σύνταξης ατόμων και μορίων που ελέγχονται με ακρίβεια.

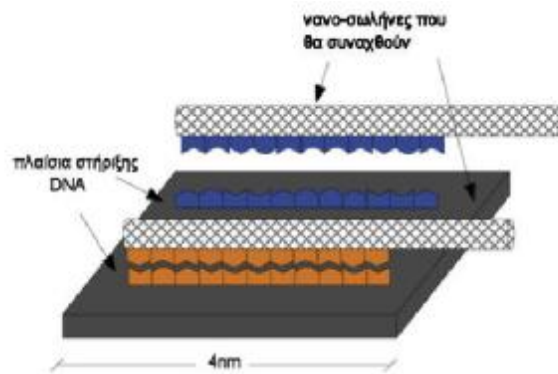
2.2.3 DNA scaffolding

Αναγνωρίζοντας τα πλεονεκτήματα του DNA έχει δοθεί ειδικό βάρος στη χρήση του DNA ως μοριακός δομικό λίθος για την κατασκευή νανοδομών και ηλεκτρονικών συσκευών. Η δομή του DNA έχει μελετηθεί εκτενέστατα, ενώ μοριακά είναι και σκληρή αλλά και ευέλικτη.

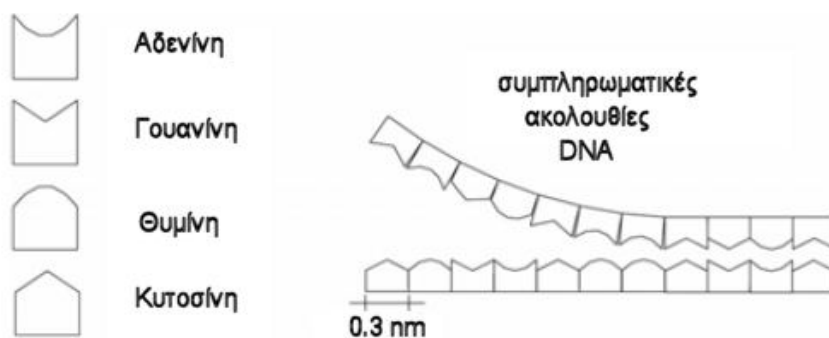
Η τεχνική του DNA origami, όπως ονομάζεται, στηρίζεται στο γεγονός στη δυνατότητα που έχουν οι αντιτακτοί κλώνοι DNA να ενώνονται μεταξύ τους από μόνοι τους όταν συναντούν απέναντι τους τις συμπληρωματικές βάσεις. Τα ζευγάρια είναι πάντα προκαθορισμένα, με την γουανίνη να ενώνεται με την κυτοσίνη, και τη θυμίνη με την αδενίνη. Έτσι λοιπόν, δημιουργείται αρχικά το πολυγωνικό περίγραμμα της δομής, το οποίο και πλαισιώνεται από μονόκλωνο DNA. Στη συνέχεια ενσωματώνονται στη δομή μικρές ακολουθίες DNA, που λειτουργούν ως κόλλα μεταξύ των δύο κλώνων, προκειμένου να σταθεροποιηθεί η δομή.

Μέσω αυτών των πρωτεϊνικών πλαισίων στήριξης και τις αυτό-συντασσόμενες δομές DNA έχουν κατασκευαστεί με μεγάλη ακρίβεια νανοσωλήνες άνθρακα που περιβάλλουν καταστραμμένους ιστούς, νανοκινητήρες που χρησιμοποιούν φως ως την πηγή κίνησής τους και εν γένει νανοσωματίδια.

Στο Σχ. 2.3 δύο νανοσωλήνες άνθρακος συνενώνονται με ακρίβεια σε μια επιφάνεια σιλικόνης μέσω πλαισίων στήριξης DNA. Κάθε νανοσωλήνας έχει έναν διαφορετικό κλώνο DNA συμπληρωματικό με αυτόν που βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια σιλικόνης. Μιας και η κάθε ακολουθία νουκλεοτιδίων είναι συμπληρωματική ανά δύο, αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένας μοναδικός κλώνος που ταιριάζει στη δεδομένη ακολουθία DNA, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.3: Συνένωση νανοσωλήνων άνθρακος σε επιφάνεια σιλικόνης μέσω πλαισίων στήριξης DNA



Σχήμα 2.4: συνένωση νουκλεοτιδίων DNA και δύο συμπληρωματικών ακολουθιών.

Αρκετές βιολογικές δομές που συναντώνται σε ζωντανούς οργανισμούς μπορούν να θεωρηθούν ως νανοσυσκευές. Οι πιο πολλές από αυτές τις δομές βρίσκονται στο εσωτερικό κυττάρων και αποτελούνται από νανο-βιοαισθητήρες, βιολογικές δομές αποθήκευσης δεδομένων, και μονάδες ελέγχου ενώ ταυτόχρονα πολλές από αυτές τις δομές διασυνδέονται ώστε να σχηματίσουν μεγαλύτερες και πιο πολύπλοκες δομές και να επιτελέσουν εργασίες όπως είναι η κυτταρική διαίρεση [45].

2.2.4 Βιο-υβριδική προσέγγιση

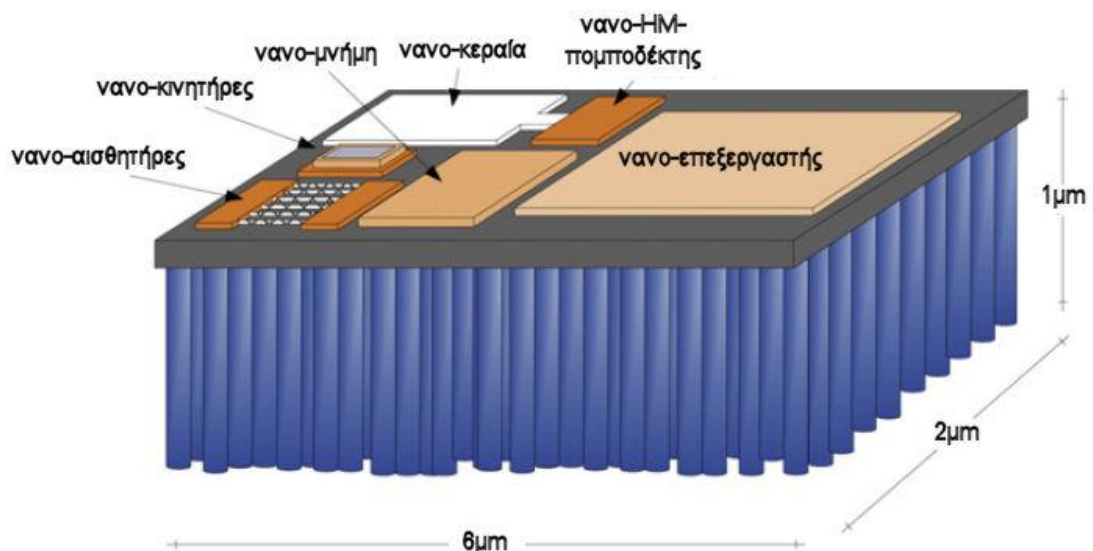
Η βιο-υβριδική προσέγγιση λαμβάνει υπόψη της τα παραπάνω ώστε να δημιουργήσει μοντέλα που να βασίζονται στα βιολογικά μοντέλα ή ακόμα για να ενσωματώσει τις βιολογικές δομές σε τεχνητές και να παράξει πολύπλοκα συστήματα όπως είναι τα νανορομπότ καθώς και να μπορέσει να αίρει προβλήματα ασυμβατότητας. Αρκετά χαρακτηριστικά που θέλουμε να έχουν οι νανοσυσκευές είναι ήδη παρόντα στο εσωτερικό

των ζωντανών κυττάρων. Κάποια από αυτά είναι η δυνατότητα των κυττάρων να αναπαράγονται από μόνα τους και η διασύνδεσή τους προκειμένου να φέρουν εις πέρας πολύπλοκες λειτουργίες.

2.3 ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

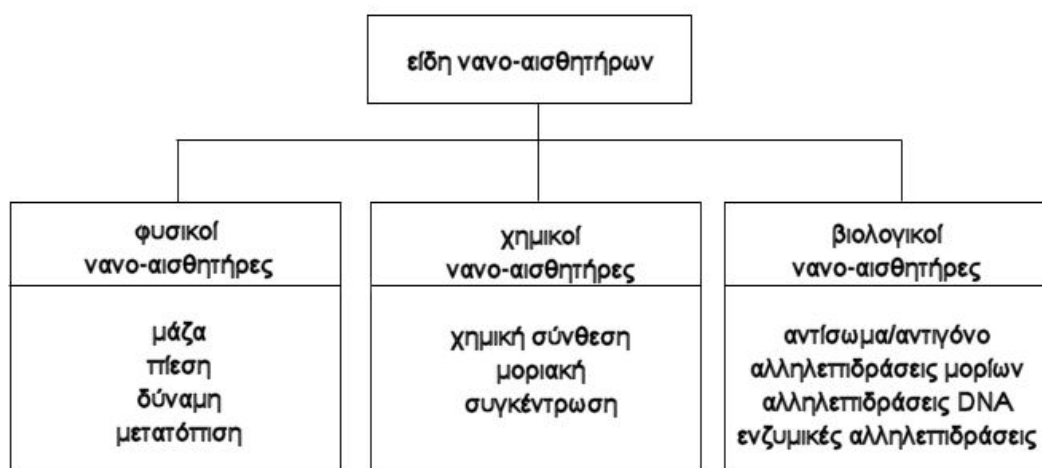
Ένας νανοαισθητήρας είναι μια ολοκληρωμένη συσκευή με μέγεθος γύρω στα 10-100 μm^2 που μπορεί να επιτελεί απλές εργασίες, όπως το να εκτελεί απλούς υπολογισμούς ή να ενεργοποιεί τοπικά με τη δράση του άλλες διεργασίες.

Στο Σχ. 2.5 φαίνεται η εσωτερική αρχιτεκτονική μιας ολοκληρωμένης συσκευής νανοαισθητήρα. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους των συσκευών αυτών, οι νόμοι της φυσικής αλλά και οι υπάρχουσες τεχνολογίες κατασκευής δεν μπορούν να εφαρμοστούν με τους ίδιους τρόπους που εφαρμόζονται στους μικρο-αισθητήρες.



Σχήμα 2.5: Ένας ολοκληρωμένος νανοαισθητήρας

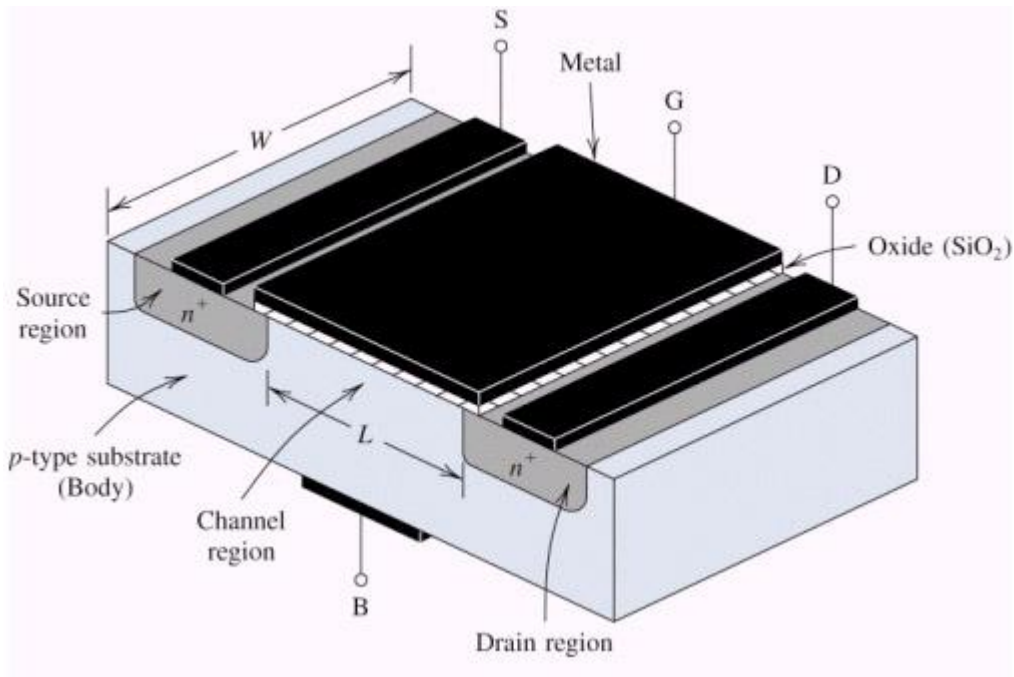
Ένας νανοαισθητήρας ανιχνεύει και λαμβάνει πληροφορίες για τα νανοσωματίδια και τις μεταφέρει σε άλλες μικροσκοπικές ή μακροσκοπικές συσκευές. Ανάλογα λοιπόν με το είδος των μεγεθών που μετράνε οι νανοαισθητήρες, κατηγοριοποιούνται ακολούθως:



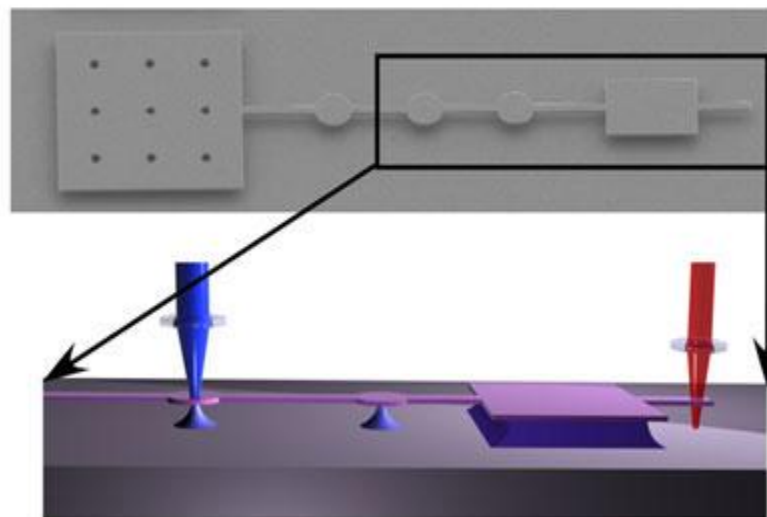
Σχήμα 2.6: Είδη νανοαισθητήρων.

2.3.1 Φυσικοί νανοαισθητήρες

Χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν μεγέθη όπως είναι η μάζα, πίεση, δύναμη ή μετατόπιση. Η βασική αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των GNRs και των CNTs αλλάζουν όταν λυγίζονται ή παραμορφώνονται. Για παράδειγμα ένας CNT μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να κατασκευαστεί ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Σχ. 2.7) σε νανομέγεθος, του οποίου το κατώφλι εξαρτάται από τις διαστάσεις, τη θερμοκρασία και το μέγεθος του σωλήνα. Μια τοπική παραμόρφωση του σωλήνα προκαλεί αλλαγή στην τιμή των βολτ του κατωφλίου. Έχοντας ως αρχή τη βασική αυτή ιδέα μπορούν να κατασκευαστούν διαφορετικά είδη νανοηλεκτρομηχανικών συστημάτων με διαφορετικές εφαρμογές ανάλογα με τα μεγέθη που δέχονται ως είσοδο (σχ. 2.8).



Σχήμα 2.7: Φυσική δομή τρανζίστορ επίδρασης πεδίου



Σχήμα 2.8: Αναπαράσταση νανοηλεκτρομηχανικού ταλαντωτή με μια αρθρωτή γέφυρα στα δεξιά.

2.3.2 Χημικοί νανοαισθητήρες

Χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν μεγέθη όπως είναι η συγκέντρωση ενός δεδομένου αερίου, την παρουσία ενός συγκεκριμένου τύπου μορίων ή τη μοριακή σύσταση μιας ουσίας. Στην περίπτωση αυτή η υλοποίηση των συγκεκριμένων αισθητήρων βασίζεται στο ότι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των CNTs και GNRs μεταβάλλονται όταν απορροφούν

διαφορετικά είδη μορίων, γεγονός που αυξάνει ή μειώνει τοπικά τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μπορούν να διαπεράσουν τη διχτυωτή δομή τους από άνθρακα. Παρόμοια με τους φυσικούς αισθητήρες, όταν νανοσωλήνες ή νανοράβδοι χρησιμοποιηθούν για να διαμορφώσουν μια διάταξη από τρανζίστορες, η παρουσία ενός συγκεκριμένου είδους μορίων αλλάζει το κατώφλι του τρανζίστορα.

2.3.3 Βιολογικοί νανοαισθητήρες

Χρησιμοποιούνται για να παρακολουθούν βιομοριακές διαδικασίες, όπως είναι οι αλληλεπιδράσεις αντισωμάτων/αντιγόνων, του DNA, των ενζύμων ή οι διεργασίες μοριακής επικοινωνίας. Ένας βιολογικός νανοαισθητήρας συνήθως αποτελείται (i) από ένα βιολογικό σύστημα αναγνώρισης ή βιο-υποδοχέα, όπως είναι ένα αντίσωμα, ένα ένζυμο, μια πρωτεΐνη ή ένα τμήμα DNA και (ii) από έναν μηχανισμό μετατροπής, πχ έναν ηλεκτροχημικό ανιχνευτή ή έναν οπτικό μετατροπέα.

Υπάρχουν κυρίως δύο υποκατηγορίες βιολογικών αισθητήρων ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους: οι ηλεκτροχημικοί και οι φωτομετρικοί αισθητήρες.

Οι ηλεκτροχημικοί νανοαισθητήρες λειτουργούν παρόμοια με τους χημικούς νανοαισθητήρες, όμως στην περίπτωση αυτή οι αλλαγές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες της νανοδιάταξης προκαλούνται είτε

(α) από μια πρωτεΐνη ή από οποιοδήποτε άλλη χημική ένωση που προσδένεται με τον νανοσωλήνα, είτε

(β) από ένα συγκεκριμένο αντιγόνο που προσδένεται σε ένα αντίσωμα που βρίσκεται πάνω στον νανοσωλήνα, είτε

(γ) από μια μονόκλωνη αλυσίδα DNA που ενώνεται με μία άλλη αλυσίδα DNA που είναι προσδεσμένη στον νανοσωλήνα.

Βάση αυτών, έχουν ήδη κατασκευαστεί επιτυχώς νανοαισθητήρες που ανιχνεύουν καρκίνο του πνεύμονα, κρίσεις άσθματος και διάφορα είδη ιών, όπως είναι ο ιός της γρίπης ή το παράσιτο που συνδέεται με τη μάλαια.

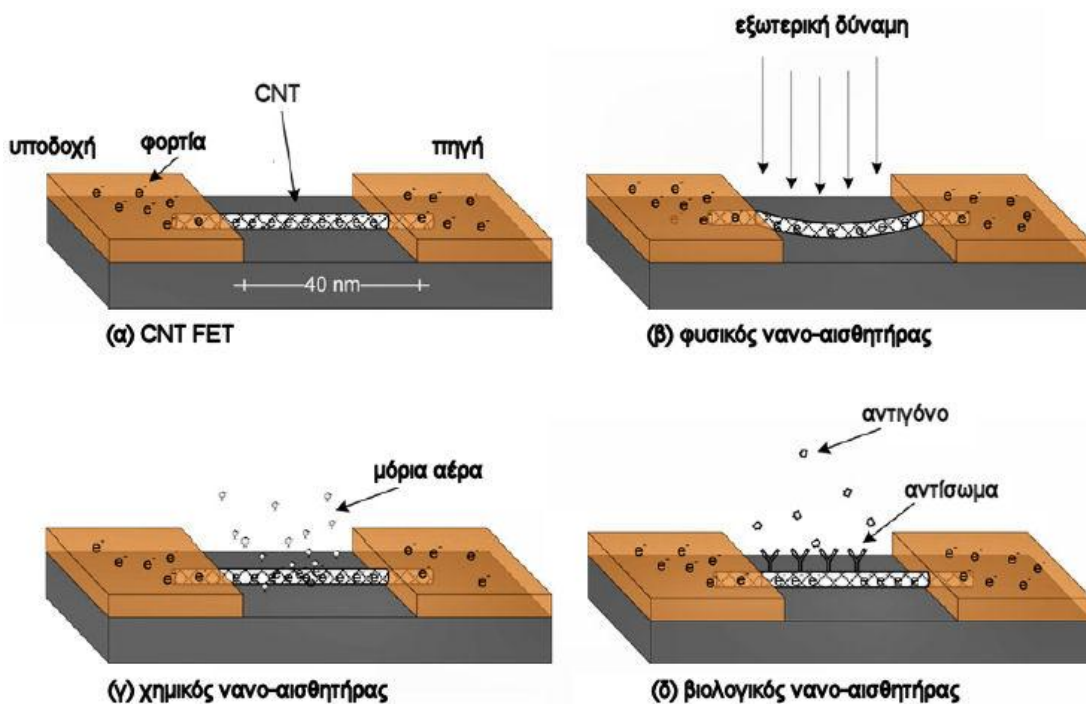
Η δεύτερη υποκατηγορία βιολογικών αισθητήρων βασίζεται στη χρήση καινούριων μεταλικών νανοσωματιδίων και τη μέσω οπτικών κυμάτων διεγερση των επιφανειακών πλάσμονίων.

Τα πλάσμονια είναι επιφανειακά ηλεκτρομαγνητικά κύματα που διαδίδονται παράλληλα στις διεπαφές μεταξύ των μεταλικών νανοσωματιδίων, τα οποία και αποτελούν τα όρια μεταξύ των οποίων διαδίδονται τα κύματα. Η συχνότητα συντονισμού των

επιφανειακών πλασμονίων που προκύπτει από το φως που προσπίπτει πάνω τους αλλάζει όταν μόρια διαφορετικών υλικών (πολυμερή, πρωτεΐνες, DNA) απορροφούνται ενδιάμεσα και πάνω στα σωματίδια. Αυτή η τεχνική (Localized Surface Plasmon Resonance) αποτελεί την κύρια αρχή βάσει της οποίας λειτουργούν πολλοί βιολογικοί νανοαισθητήρες.

Ένας από τους κύριους περιορισμούς αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτείται μια εξωτερική πηγή φωτός και μια συσκευή η οποία να μπορεί να μετρά και να συγκρίνει διαφορετικές συχνότητες συντονισμού των σωματιδίων. Αυτό μπορεί όμως να επιλυθεί μέσω του συντονισμού και της επικοινωνίας νανοαισθητήρων, οι οποίοι θα μπορούσαν τοπικά να ακτινοβολούν τα ίδια σωματίδια με πολύ μικρότερη ισχύ και μετρούν την επανεκπεμπόμενη ενέργεια σε διαφορετικές συχνότητες. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας θα το επεξεργαστούν συσκευές διαχείρισης δεδομένων.

Στο Σχ. 2.9 απεικονίζεται σε αδράνεια ένα FET που βασίζεται σε CNT, η δομή του οποίου βασίζεται σε νανοσωλήνες άνθρακα και αποτελείται κυρίως από έναν νανοσωλήνα που βρίσκεται πάνω σε δύο ηλεκτρόδια. Δίνοντας την κατάλληλη γεωμετρία στη δομή του CNT μπορούμε να του προσδώσουμε τις ιδιότητες ημιαγωγού, κι έτσι ηλεκτρόνια φεύγουν από την πηγή και φτάνουν στην υποδοχή μόνο αν εφαρμοστεί ενέργεια μεγαλύτερης τιμής από το κατώφλι για το οποίο άγει. Το κατώφλι αυτό μπορεί να μεταβληθεί είτε όταν ασκηθεί πίεση πάνω στο CNT όπως φαίνεται στο Σχ. 2.9(β), είτε όταν η ποσότητα των ελευθέρων φορτίων του σωλήνα αυξηθεί ή μειωθεί μέσω της παρουσίας μορίων δοτών ή αποδοχέων συγκεκριμένων αερίων ή στοιχείων, Σχ. 2.9(γ), είτε όταν ο σωλήνας έχει κάποιον βιολογικό υποδοχέα, όπως ένα αντίσωμα, ο οποίος προσδένεται σε συγκεκριμένο αντιγόνο ασθένειας, αλλάζοντας τοπικά τον αριθμό του ελεύθερου φορτίου του σωλήνα, Σχ. 2.9(δ).



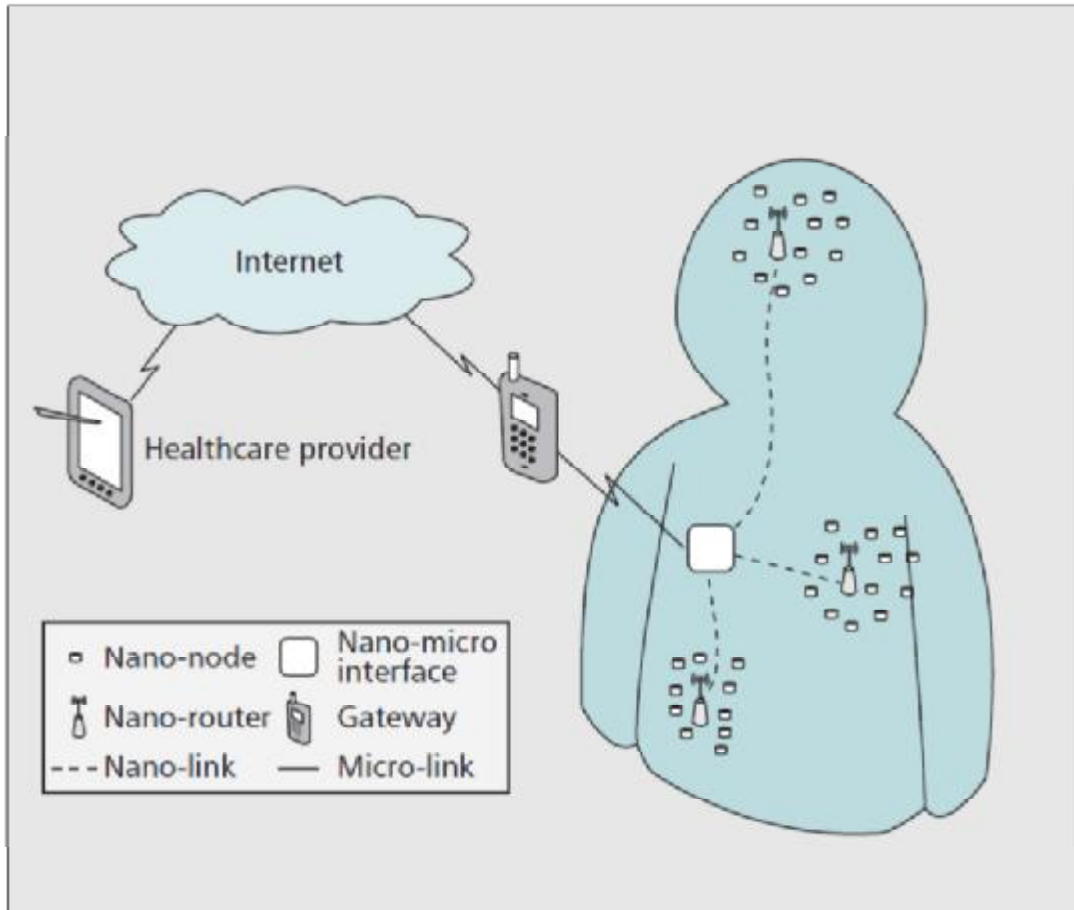
Σχήμα 2.9: Αναπαράσταση των βασικών αρχών των νανοαισθητήρων που βασίζονται σε CNT

Υπάρχουν αρκετές δυσκολίες στο σχεδιασμό των νανοαισθητήρων. Αρχικά, ο χρόνος επαναφοράς των χημικών και βιολογικών νανοαισθητήρων θα πρέπει να μειωθεί. Η πλειονότητα των νανοαισθητήρων είναι επαναχρησιμοποιήσιμη, δηλαδή όταν το καταγραφέν φαινόμενο σταματήσει, οι αισθητήρες επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, χρόνος που αναφέρεται ως χρόνος επαναφοράς. Με την παρούσα τεχνολογία, ο χρόνος συλλογής δεδομένων των χημικών και βιολογικών αισθητήρων είναι κάτω του ενός λεπτού, ενώ ο χρόνος που χρειάζεται για να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση ανήκει στην τάξη της δεκάδας των λεπτών, χρόνος αρκετά μεγάλος για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για την αποτροπή χημικών επιθέσεων.

Δεύτερον, η επιλεκτικότητα των χημικών νανοαισθητήρων πρέπει να αυξηθεί, γιατί είναι δυνατόν διαφορετικοί τύποι μορίων να προκαλέσουν την ίδια έξοδο στη μονάδα συλλογής δεδομένων. Αυτό επιλύεται με τη χρήση νανοράβδων, νανοσωλήνων και νανοσωματιδίων στα οποία έχουν ενσωματωθεί βιολογικές οντότητες που αλληλεπιδρούν μόνο με συγκεκριμένες άλλες οντότητες.[45]

2.4 ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ – NANOΚΕΡΑΙΕΣ

Η επικοινωνία μέσω ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων μεταξύ νανοαισθητήρων επιτυγχάνεται μέσω κεραιών της κλίμακας νάνο και των αντίστοιχων ηλεκτρομαγνητικών πομποδεκτών (Σχ. 2.10).



Σχήμα 2.10: Τρόπος επικοινωνίας με αισθητήρα.

Το να υποβαθμίσουμε το μέγεθος ενός συμβατικού αισθητήρα σε κάποιες εκατοντάδες νανόμετρα απαιτεί τη χρησιμοποίηση εξαιρετικά υψηλών συχνοτήτων, κάτι το οποίο δεν άμεσα εφικτό. Με τη χρήση ωστόσο του γραφενίου η κατασκευή νανοκεραιών περνά σε άλλο επίπεδο και υπερνικά αυτή τη δυσκολία.

Αυτό συμβαίνει γιατί η ταχύτητα διάδοσης των κυμάτων σε CNTs και GNRs φτάνει μέχρι και εκατό φορές κάτω της ταχύτητας του φωτός στο κενό ανάλογα με τη γεωμετρία, τη θερμοκρασία και την ενέργεια Fermi, η οποία ταχύτητα είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τα ηλεκτρόνια σε έναν κανονικό αγωγό. Σαν αποτέλεσμα, η συχνότητα συντονισμού

νανοκεραιών που βασίζονται σε γραφένιο μπορεί να είναι μέχρι και δύο τάξεις μεγέθους κάτω σε σχέση με άλλες κεραίες που έχουν κατασκευαστεί με άλλα υλικά.

Με τη χρήση του γραφενίου λοιπόν, μπορεί να κατασκευαστεί ένα νανο-δίπολο από έναν ή παραπάνω νανοσωλήνες άνθρακος, ενώ μέσω μιας νανοράβδου γραφένιο μπορεί να κατασκευαστεί μια κεκαλυμμένη κεραία. Η ποσοτική σύγκριση αυτών των κεραιών έδειξε ότι μια νανοκεραία από γραφένιο μήκους 1μm μπορεί αποδοτικά να εκπέμπει ΗΜ κύματα στο φάσμα των THz (0.1 -10 THz), μεταξύ των υπερύθρων και των μικροκυμάτων δηλαδή. Αν και η αυτή καθαυτή παραγωγή τόσο υψηλών συχνοτήτων, δηλαδή από 100 GHz μέχρι και 1-10 THz, είναι δύσκολη εξαιτίας έλλειψης καταλλήλων πηγών, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται μετασχηματισμός συχνότητας μπορούμε εμμέσως να τις παράγουμε.

Με την τεχνική αυτή μπορούμε να πολλαπλασιάσουμε μικροκυματικές συχνότητες, τις οποίες μπορούμε εύκολα να παράγουμε, μέσω του γραφένιο. Τα κύματα σε συχνότητες THz έχουν χαμηλή ενέργεια φωτονίων, γύρω στο ένα εκατομμύριο φορές μικρότερη από αυτή των ακτίνων X και δεν προκαλούν επιβλαβή φωτοϊονισμό στους βιολογικούς ιστούς, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παράδειγμα για την απεικόνιση καρκινικών όγκων σε πρώιμο στάδιο. Επίσης, μπορούν να διεισδύσουν σε πολλά μη πολωτικά διηλεκτρικά υλικά όπως είναι το πλαστικό, το ξύλο, το δέρμα, τα κεραμικά και το χαρτί με μεσαία απόσβεση.

Από την άλλη πλευρά, η εκπομπή φωτονίων από τις νανοδομές και η αλληλεπίδραση που έχουν με τα ηλεκτρόνια, καθώς τα συγκρούονται μαζί τους και τα διεγείρουν, έχει οδηγήσει στη μελέτη των GNRs και των CNTs ως οπτικοί πομποί και ανιχνευτές. Μια οπτική νανοκεραία είναι μια συσκευή που εκπέμπει ενέργεια στον ελεύθερο χώρο από μια περιορισμένη περιοχή μεγέθους της τάξεως του μήκους κύματος του φωτός.

2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΤΕΣ

Οι ηλεκτρομαγνητικοί πομποδέκτες ενός νανοαισθητήρα θα έχουν ενσωματωμένα τα απαραίτητα ηλεκτρικά κυκλώματα για να εκτελούν επεξεργασία βασικής ζώνης, μετατροπή συχνότητας, φιλτράρισμα και ενίσχυση ισχύος των σημάτων που πρέπει να μεταδοθούν ή αυτών που έχουν ληφθεί μέσω των νανοκεραιών. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι εφόσον οι νανοκεραίες θα λειτουργούν σε συχνότητες THz, θα πρέπει να αναπτυχθούν RF FET τρανζίστορ που θα μπορούν να λειτουργούν και σε υψηλές συχνότητες.

Έχουν κατασκευαστεί αρκετά τρανζίστορ FET βασισμένοι σε γραφένιο που λειτουργούν στις κάτω περιοχές των THz. Η IBM δημιούργησε έναν RF τρανζίστορ από

γραφένιο που μπορεί να λειτουργήσει στα 100 GHz, ενώ κατάφερε να τον ενσωματώσει σε κύκλωμα.

Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές δυσκολίες που πρέπει να λυθούν. Θα πρέπει να μοντελοποιηθεί ο ηλεκτρονικός θόρυβος στις ηλεκτρονικές συσκευές με γραφένιο, καθώς επηρεάζει το σηματοθορυβικό λόγο στον δέκτη και περιορίζει το εύρος λειτουργίας των νανοσυσκευών. Η βαλλιστική κίνηση των ηλεκτρονίων για μεγάλα μήκη νανι μεν δημιουργεί θερμικό θόρυβο, ωστόσο κατά πολύ μικρότερο σε σχέση με άλλα υλικά. Για το λόγο αυτό όμως θα πρέπει να αναπτυχθούν πιο ακριβή μοντέλα θορύβου.

Εναλλακτικά, αντί για νανοκεραίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρομηχανικοί συντονιστές. Είναι δυνατό λοιπόν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα να ληφθεί και να αποδιαμορφωθεί μέσω νανοσωλήνων άνθρακος που συντονίζονται στη συχνότητα του κύματος. Όταν ένας CNT έχει συνδεδεμένο ένα από τα άκρα του σε μια πηγή ισχύος και το άλλο άκρο ελεύθερο, και ακτινοβοληθεί από ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα, τα ηλεκτρόνια στο ελεύθερο άκρο θα δονηθούν. Αν η συχνότητα του ΗΜ κύματος ταυτίζεται με τη φυσική συχνότητα του CNT, οι δονήσεις αυτές γίνονται ολοένα και πιο σημαντικές και ο νανοσωλήνας μπορεί να αποδιαμορφώσει το εισερχόμενο σήμα.

Ωστόσο, ενώ ένας μηχανικός συντονιστής μπορεί στον μακρόκοσμο και μικρόκοσμος να δεχθεί ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλής ενέργειας, ένα ΗΜ κύμα που παράγεται από μια νανοσυσκευή περιορισμένης ακόμα ενέργειας μπορεί να μην οδηγήσει στο συντονισμό του. Επιπλέον, ακόμα και στη λήψη του κύματος, ο CNT απαιτεί υψηλή DC τάση, ώστε να μην αλλάξει πολικότητα, και να απεικονιστεί η λογική του 1 και του 0, και να καταφέρει να συντονιστεί καθώς και να διαμορφώσει/αποδιαμορφώσει. Για την ώρα οι νανοπαταρίες δεν μπορούν να αποδώσουν τόσο υψηλές τάσεις. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστεί ο θόρυβος κατά τη λήψη του σήματος και σε τι βαθμό επηρεάζει την αποδιαμόρφωση του σήματος. Πέρα από αυτό, θα πρέπει να βρεθούν τεχνικές ώστε να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε νανοσωλήνες διαφορετικού μήκους συνδυαστικά, ώστε το συζευγμένο σύστημα να μπορεί να συντονίζεται για πολλές συχνότητες, να αυξηθεί τοπικά το εύρος εφαρμογών και να μειωθεί η πολυπλοκότητα του συστήματος, κάτι το οποίο απαιτεί αναγνώριση των φαινομένων σύζευξης των νανοσωλήνων και πως αυτά επηρεάζουν την ολική απόδοση του συστήματος [45].

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΣΥΡΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

Οι εφαρμογές των νανοδομών και των νανοδικτύων είναι άμεσα συνδεδεμένες με τον τομέα της βιοϊατρικής, καθώς εξ ορισμού η κλίμακα νάνο είναι η φυσική κλίμακα όλων των θεμελιωδών ζωτικών διεργασιών και είναι το επίπεδο αυτό, στο οποίο στοχευμένα απευθύνεται πρωτίστως η νανοτεχνολογία.

Κατά την εφαρμογή οποιασδήποτε τεχνολογίας στο εσωτερικό ενός βιολογικού ιστού ανακύπτουν πολλά ζητήματα. Ένα από τα πιο βασικά είναι η λεγόμενη βιοσυμβατότητα. Αποτελεί κύριο μέλημα, καθώς το ανοσοποιητικό μας σύστημα είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να αναγνωρίζει και να αντιδρά σε κάθε ξένο σώμα που εισέρχεται μέσα μας. Η ανοσοδραστικότητα μιας ουσίας είναι το μέτρο της βιοσυμβατότητας της ουσίας.

Πρέπει να υπάρχει μεγάλη προσοχή προτού εισαχθεί οτιδήποτε σε κάποιον βιολογικό ιστό ώστε να μην επιδράσει αρνητικά, καθώς σε αντίθετη περίπτωση μπορεί όχι μόνο να αποτύχει η ιαματική προσπάθεια αλλά και να προκληθούν ετερογενή προβλήματα εξαιτίας κάποιας ασυμβατότητας. Βάσει αυτών, οι αναμενόμενοι τομείς εφαρμογής της νανοτεχνολογίας στη βιοϊατρική είναι οι ακόλουθοι:

2.6.1 Φάρμακα

Ως τώρα η ανάπτυξη φαρμάκων προέκυπτε κυρίως ως απόρροια εμπειρικής γνώσης ή συγκυριών και όχι ως προσεκτικός και συγκεκριμένος σχεδιασμός, για αυτό και οι παρενέργειες τους συχνά γίνονται αντιληπτές στις κλινικές δοκιμές ή πολύ μετά αφού προωθηθούν στην αγορά. Εκεί προσπαθούν να διαφοροποιηθούν τα νάνο-φάρμακα τα οποία θα παράγονται από συγκεκριμένους και κατανοητούς μηχανισμούς, μέσω υπολογιστικών και εμπειρικών μεθόδων και οδηγώντας σε φάρμακα με λιγότερες συνέπειες και καλύτερη δράση.

Για παράδειγμα η κατάθλιψη, που πολύ συχνά οφείλεται στην υψηλή ή χαμηλή συγκέντρωση των μορίων των νευροδιαβιβαστών, μπορεί να καταπολεμηθεί ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση αυτή και επαναφέροντάς την σε κανονικά επίπεδα αλλάζοντας τις ιδιότητες των μοριακών δεσμών τους. Αντίστοιχη προσέγγιση έχει ήδη εφαρμοστεί στην παθητική αντιμετώπιση του AIDS μέσω τέτοιων φαρμάκων.[46]

2.6.2 Μεταφορά φαρμάκων

Είναι ύψιστης σημασίας τα μόρια των φαρμάκων να βρίσκονται στις περιοχές του σώματος που πρέπει και μόνο (πχ τα αντικαταθλιπτικά πρέπει να πηγαίνουν στον εγκέφαλο, τα αναλγητικά στις περιοχές που συγκεντρώνεται ο πόνος και τα αντικαρκινικά στους όγκους). Αυτή την ανάγκη εκφράζει ο όρος βιοδιαθεσιμότητα και αυτή στοχεύει να αυξήσει η νανοεπιστήμη. Η αύξηση όμως της βιοδιαθεσιμότητας δε σημαίνει αύξηση της ποσότητας των φαρμάκων που χρησιμοποιούνται, αλλά διαφορετικές προσεγγίσεις για την βέλτιστη απορρόφηση και δράση των δραστικών ουσιών.

Για παράδειγμα, μόρια μπορούν να ενσωματωθούν μέσα σε νάνο-κοιλότητες στο εσωτερικό πολυμερών. Στη συνέχεια το πολυμερές μπορεί να εισχωρήσει στο σώμα μέσω κάποιας κάψουλας, να διαλυθεί η δομή του και τελικά το φάρμακο να απελευθερωθεί, ώστε πχ χάπια που πρέπει να λαμβάνονται μία ή δύο φορές τη μέρα να συνεχίζουν την ομαλή μεταφορά τους σε μεγάλη χρονική περίοδο.

Πέρα από αυτό, είναι γνωστό πως πάνω από τα μισά φάρμακα δε διαλύονται σωστά στο νερό με αποτέλεσμα να μην είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά αν καταπωθούν. Έχει δειχθεί σε πειραματικό στάδιο πως η παραγωγή φαρμακευτικού προϊόντος σε νανο-κρυσταλλική μορφή μπορεί να το κάνει υδατοδιαλυτό ακόμα κι αν δεν είναι η δραστική ουσία αυξάνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητα του φαρμάκου.

Επίσης, υπάρχουν ασθένειες που εξαρτώνται από διεργασίες που γίνονται στο εσωτερικό του κυττάρου, όπου δεν μπορούν να φτάσουν τα κοινά φάρμακα, γιατί προστατεύεται από την πλασματική μεμβράνη. Η λειτουργία της μεμβράνης είναι να κρατά στο εξωτερικό της ιόντα, πρωτεΐνες και μόρια. Η μεμβράνη οποιουδήποτε ζωντανού οργανισμού και πολλών ιών αποτελείται από δυο στρώσεις μορίων λιπιδίων, οι οποίες δεν επιτρέπουν την είσοδο ιόντων και πολικών μορίων στο εσωτερικό του κυττάρου. Έτσι πολλά μόρια φαρμάκων δεν μπορούν να διαπεράσουν την πλασματική μεμβράνη λόγω πολικότητας.

Σε αυτή την περίπτωση το πολικό νανοφάρμακο μπορεί να ενθυλακωθεί σε ένα μη πολικό κάλυμμα με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να περάσει ανενόχλητο από την κυτταρική μεμβράνη. Αυτό μπορεί να γίνει πχ μέσω μορίων χοληστερόλης, δηλαδή λιπαρών υδροφοβικών μορίων ή λιποσωμικών δομών, που ήδη χρησιμοποιούνται σε καρκινικές θεραπείες μεταφέροντας διαλυτές πρωτεΐνες όπως είναι οι ιντερφερόνες στα καρκινικά κύτταρα.

Για τη μεταφορά φαρμάκων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν μαγνητικά νανοσωματίδια, τα οποία μπορούν να συνδεθούν μονομορφικά με το φάρμακο που πρέπει να

εισαχθεί. Εξωτερικά μαγνητικά πεδία μπορούν να ελέγξουν τη θέση των νανοσωματιδίων κι επομένως τη βιοδιαθεσιμότητα του φαρμάκου.

Άλλη εφαρμογή είναι η τοποθέτηση μορίων σε κατάσταση ύπνου τα οποία θα ξυπνήσουν όταν λάβουν το κατάλληλο έναυσμα - σήμα. Ως παράδειγμα μπορούμε να έχουμε μια αντιόξινη ουσία ενθυλακωμένη στο εσωτερικό ενός πολυμερούς που διαλύεται μόνο σε όξινες συνθήκες και το αντιοξύ εκλύεται όταν το εξωτερικό κάλυμμα του πολυμερούς συναντήσει όξινες περιοχές κατά μήκος του πεπτικού σωλήνα.

Οι λεγόμενοι αναστολείς αυτοκτονίας έχουν σχεδιαστεί για να αναστέλλουν τη δράση συγκεκριμένων ενζύμων προκαλώντας τα ένζυμα να αυτοκτονήσουν και λειτουργούν με το να περιορίσουν την ενζυμική δραστηριότητα με αποτέλεσμα να μηδενίσουν τα συμπτώματα κάποιων ασθενειών. Ευρεία εφαρμογή συναντάται σε περιπτώσεις κατάθλιψης, επιληψίας, γάγγραινας καθώς και για την αγωγή κατά του HIV μέσω της αναστολής της HIV-1 ανάστροφης τρανσκριπτάσης.

Η θεραπεία μέσω μορίων DNA εκμεταλλεύεται τη μοναδική ιδιότητα του DNA να προσδένεται με συγκεκριμένα συμπληρωματικά μόρια. Οι αισθητήρες DNA έχουν την ικανότητα να ανιχνεύσουν μια βιολογική οντότητα δημιουργώντας μία άλλη συμπληρωματική οντότητα για το αποτύπωμα της. Αυτό μπορεί να καταστήσει την ένωση αυτή μη αναστρέψιμη, με αποτέλεσμα να αποτραπεί η αναπαραγωγή των μορίων DNA που προκαλούν τις ασθένειες. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά για τη δημιουργία αντιϊκών φαρμάκων. [46]

2.6.3 Διάγνωση ασθενειών

Οι τρέχουσες μέθοδοι διάγνωσης βασίζονται στην ανίχνευση των συμπτωμάτων μιας ασθένειας, αφού δηλαδή έχει ήδη προσβληθεί ο ασθενής. Η νανοτεχνολογία προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης ολόκληρων γονιδιωμάτων σε λίγα λεπτά και βασιζόμενοι σε ακολουθίες DNA που αποκλίνουν από το κανονικό, οι γιατροί θα μπορούν να καθορίσουν την προδιάθεση ενός ατόμου να αναπτύξει καρκίνο ή κάποια άλλη ασθένεια.

Έχουν αναπτυχθεί chips τα οποία δέχονται αίμα ως δείγμα, το οποίο και ανιχνεύουν για γνωστές ακολουθίες DNA, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται υβριδισμός. Στη συνέχεια, τα μόρια DNA που υβριδοποιούνται με τις ακολουθίες που θέλουμε να συγκρίνουμε φωσφορίζουν, και ανιχνεύονται από ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται ενσωματωμένο πάνω στο chip. Έτσι, εφόσον η μετάλλαξη σε μια ακολουθία DNA είναι

γνωστή, μπορούμε να αποφανθούμε για το κατά πόσο προδιατεθειμένος είναι κάποιος σε μια ασθένεια, σύμφωνα με το αν θα υβριδοποιηθεί το αίμα του ασθενούς.

Το ρεύμα μέσα στο nanopip μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει διαφορετικούς τύπους κυττάρων από ένα δείγμα αίματος. Τα κύτταρα διαχωρίζονται, καταστρέφονται και οι πρωτεΐνες που μένουν πίσω τους χρησιμοποιούνται ως τροφή από το περιβάλλον, διαδικασίες που προωθούνται μόνο μέσω ενός chip. Μέσω της διαδικασίας αυτής είναι δυνατό να γίνεται στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων σε βλαβερά κύτταρα αφήνοντας τα υγιή ανέπαφα.

Επίσης, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες ανίχνευσης πλήρως αγνώστου DNA με συστήματα «lab-on-a chip», όπου ο συνδυασμός πολυπληθών διαδικασιών ανάλυσης DNA συνενώνονται σε ένα μόνο chip που αποτελείται από γυαλί και υπόστρωμα σιλικόνης. [46]

2.6.4 Βιοσυμβατά χειρουργικά νανορομπότ

Ο τομέας της χειρουργικής κινείται διαρκώς προς την κατεύθυνση μη επεμβατικών ή έστω ελάχιστα επεμβατικών μεθόδων. Ο κύριος λόγος πίσω από αυτό είναι η μείωση του χρόνου ίασης και επαναφοράς του ασθενούς. Η κατασκευή νανορομπότ αποτελεί μια νέα προσέγγιση προκειμένου να αντιμετωπιστούν με διαφορετικό τρόπο οι χειρουργικές επεμβάσεις.

Αυτά θα τοποθετούνται μέσω του αγγειακού συστήματος ή μέσω καθετήρων σε διάφορες κοιλότητες και περιοχές του ανθρωπίνου σώματος και θα είναι εκ των προτέρων προγραμματισμένα να δρουν βάσει συγκεκριμένων ερεθισμάτων ή θα καθοδηγούνται συντονισμένα από έναν χειρουργό την ώρα του χειρουργείου. Θα δρουν σαν ημιαυτόνομες χειρουργικές μονάδες στο σώμα και θα εκτελούν διάφορες λειτουργίες, συλλέγοντας πληροφορίες από την παθολογία του κάθε βιολογικού ιστού. Η διόρθωση των βλαβών θα γίνεται είτε από τον χειριστή του ρομπότ είτε από κάποιον υπολογιστή, μέσω κωδικοποιημένων υπερηχητικών σημάτων. Μπορεί ακόμα να είναι εφοδιασμένα με όργανα που θα μπορούν με ακρίβεια να χειρουργούν ενδοκυτταρικά, κάτι το οποίο δεν είναι δυνατό με άμεσο ανθρώπινο χειρισμό, με απώτερο σκοπό να εξοντώσουν απομονωμένα καρκινικά κύτταρα ή άλλες δυσπλασίες.

Μία από τις τελευταίες εξελίξεις προς τη δημιουργία νανορομπότ είναι η πρόσφατη κατασκευή ενός στυλό από νανοσωλήνα άνθρακα που μπορεί γράφοντας να «εκτυπώσει» πολύπλοκες τρισδιάστατες μικροσκοπικές δομές. Το μέγεθος του στυλό είναι μικρότερο από μια ανθρώπινη τρίχα, ενώ σαν μελάνι χρησιμοποιούνται μεταλλικά άτομα. Το σχήμα των

νανοσωλήνων άνθρακα λειτουργεί ως στόμιο, μέσω του οποίου ένα προς ένα τα άτομα διοχετεύονται προς τη δημιουργία της κάθε δομής, χαράσσοντας έτσι το δρόμο προς την κατασκευή δομών οποιουδήποτε μεγέθους.

2.6.5 Βιοϋβριδικά μοσχεύματα και εμφυτεύματα

Τα προσθετικά μέρη, αλλά και γενικότερα όλες οι βιοϊατρικές συσκευές που εισάγονται σε βιολογικούς ιστούς θα πρέπει να είναι βιοσυμβατές, ώστε να μην αποβληθούν ή προκαλέσουν προβλήματα στον ξενιστή και να μπορέσουν να δράσουν υποστηρικτικά ή να αντικαταστήσουν όργανα και καταστραμμένους ιστούς. Τα νανοδίκτυα προσφέρουν την κατάλληλη διεπαφή μεταξύ του εμφυτεύματος και του παρακείμενου βιολογικού περιβάλλοντος.

Όσον αφορά στα εμφυτεύματα, ευρεία εφαρμογή συναντάται στα εμφυτεύματα οστών, αφού τα ανθρώπινα οστά και οι πρωτεΐνες που βρίσκονται εξωκυτταρικά των οστών, αποτελούν νανο-οργανικές δομές από τη φύση τους και για αυτό και αλληλεπιδρούν επιτυχώς με άλλα νάνο-υλικά. Προκειμένου να αφομοιωθεί το πρόσθετο μέρος και τελικά να θεωρηθεί ενιαίο με τον βιολογικό ιστό θα πρέπει η επιφάνεια του να είναι τέτοια ώστε τα εξωκυτταρικά μόρια που εκκρίνονται από τον ιστό να μπορούν να προσδεθούν πάνω του.

Προσοχή θα πρέπει να δοθεί επίσης στο σχεδιασμό των προσθετικών μερών για να μην αναπτυχθούν ξαφνικές μολύνσεις από βακτηρίδια, γιατί με την πάροδο του χρόνου αλλάζει το φαινότυπό τους και μπορεί να αποκτήσει ανοχή στα αντιβιοτικά ή ακόμα και στην ίδια την προσοχή από το ανοσοποιητικό σύστημα. Επίσης, προσοχή χρειάζεται στην περίπτωση που τα εμφυτεύματα έχουν επιφάνειες που έρχονται σε επαφή (όπως είναι η αντικατάσταση αρθρώσεων και χόνδρων) και παράγουν νανοσωματίδια που μπορεί να προκαλέσουν φλεγμονές ή αποτελέσματα που ως τώρα είναι άγνωστα.

2.6.6 Μηχανική ιστών

Βάσει για τη μηχανική ιστών αποτελεί η δημιουργία ικριωμάτων, τεχνικών δομών δηλαδή που χρησιμοποιούνται ως βάση για την ανάπτυξη και αναγέννηση ιστών, κόκκαλων και οργάνων.

Η εξωκυτταρική μήτρα είναι το εξωκυτταρικό τμήμα κάθε ζωικού ιστού που προσφέρει υποστηρικτικές λειτουργίες στα κύτταρα. Είναι μια σχετικά σταθερή δομή, αποτελούμενη από ίνες και πολυσακχαρίτες, που βρίσκεται κάτω από το επιθήλιο και

περιτριγυρίζει συνδετικούς ιστούς. Έχει βρεθεί ότι προκαλεί την ανάπτυξη και ίαση των ιστών, με το να αποτρέπει το ανοσοποιητικό σύστημα από το να εκδηλώνει φλεγμονές ή να προκαλεί ουλές και να διευκολύνει τα γειτονικά κύτταρα στην αποκατάσταση του βιολογικού ιστού.

Έχει δοθεί λοιπόν ειδικό βάρος προς τη δημιουργία τεχνητών δομών από νανοϊνες που να μπορούν να μιμηθούν την εξωκυτταρική μήτρα και να δημιουργήσουν ικριώματα, υπόβαθρα δηλαδή που θα μιμούνται το κολλαγόνο και την ελαστίνη και θα παρέχουν καλύτερες συνθήκες για τη δημιουργία και ίαση των ιστών.

2.6.7 Μηχανική πρωτεϊνών

Πολλές ασθένειες οφείλονται σε λανθασμένη διάταξη των πρωτεϊνών, πχ όταν δεν είναι σωστά διπλωμένες στη δομή που πρέπει, κι αποτελούν την πηγή αρκετών κληρονομικών ασθενειών. Μερικά παραδείγματα τέτοιων ασθενειών αποτελούν η νόσος του Alzheimer, του Parkinson, του Huntington, του Creutzfeldt-Jacob ή η δρεπανοκυτταρική αναιμία. Η σύνθεση τεχνητών πρωτεϊνών και ειδικά ο αναγνώριση του αλγορίθμου με τον οποίο διπλώνονται οι πρωτεΐνες είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, καθώς απαιτούνται αυτοελεγχόμενοι υπολογισμοί και μηχανισμοί, ενώ πρέπει να καταφέρουμε να συνθέσουμε γονίδια και τεχνητό DNA.

Προκειμένου να κατασκευαστούν τεχνητές πρωτεΐνες χρειαζόμαστε μηχανισμούς που είναι υπάρχοντες στο σώμα, όπως είναι τα ριβοσώματα που λειτουργία τους είναι η συναρμολόγηση των αμινοξέων για να σχηματίσουν ένα συγκεκριμένο μόριο πρωτεΐνης βασιζόμενα σε ακολουθίες ενός μορίου RNA. Από τα παραπάνω διαφαίνεται πως η τεχνητή σύνθεση πρωτεϊνών θα ανοίξει νέους δρόμους προς την ίαση ασθενειών που μέχρι τώρα φαίνονται τρομακτικές.

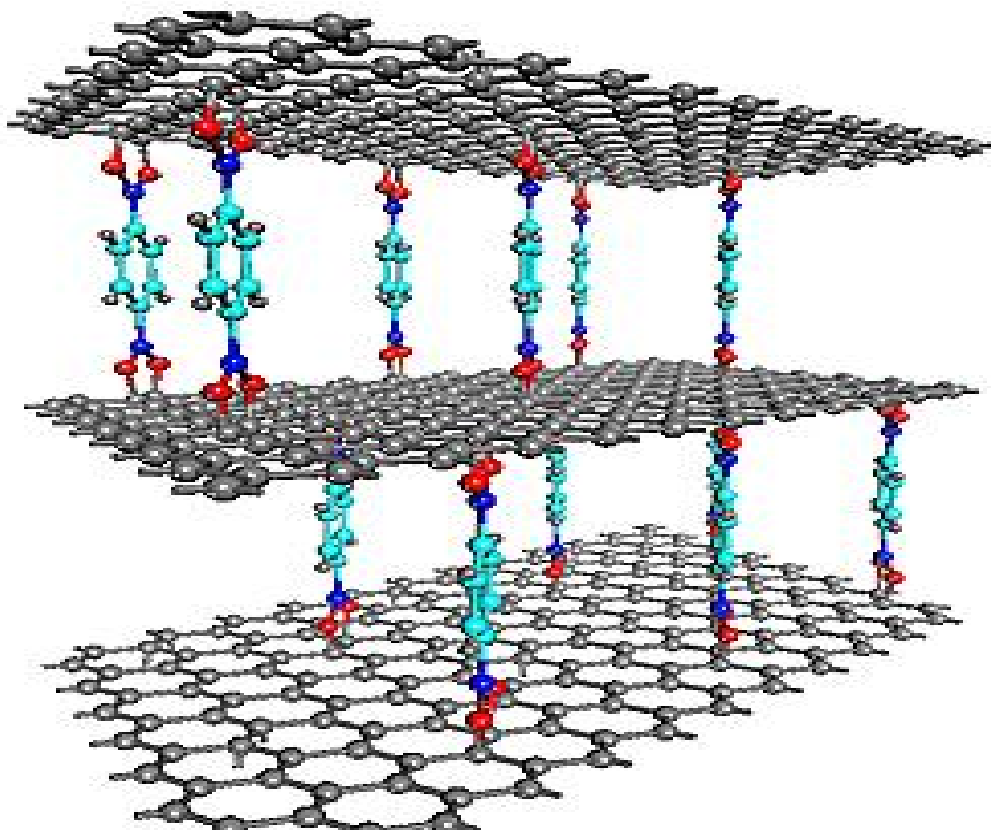
2.6.8 Βιομηχανία και αγοραστικά αγαθά

Η διασύνδεση των μικροσκοπικών αυτών συσκευών μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία και την παραγωγή καταναλωτικών αγαθών, ώστε να ενσωματωθούν σε ήδη υπάρχοντα προϊόντα προσδίδοντάς τους νέα λειτουργικότητα ή να συνδράμουν στην ανάπτυξη καινούριων.

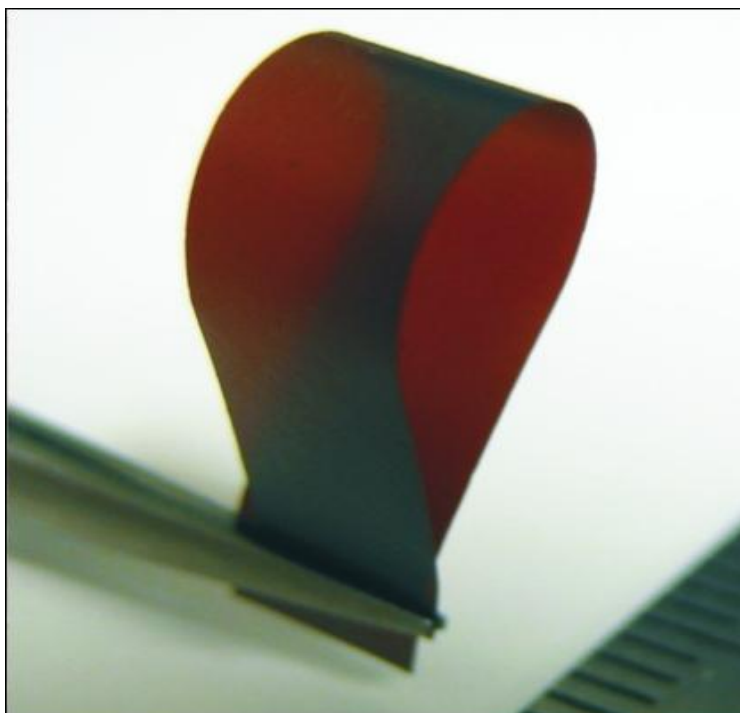
2.6.9 Λειτουργικά υλικά και υφάσματα

Τα νανοδίκτυα μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα υλικά ώστε να τους προσφέρουν αναπτυγμένες λειτουργίες, όπως για παράδειγμα η υλοποίηση αντι-μικροβιακών υφασμάτων και αποθητικών ως προς του λεκέδες. Οι νανο-συσκευές αυτές αντιδρούν σε εξωτερικά ερεθίσματα και ανάλογα προσαρμόζουν τη συμπεριφορά τους.

Ένα νέο υλικό που δημιουργήθηκε, το οξειδίο του γραφενίου (Σχ. 2.11), μπορεί να διπλωθεί, να ζαρωθεί και να τεντωθεί, παρόλο ότι έχει το ίδιο πάχος με το συνηθισμένο χαρτί (μόλις ένα χιλιοστό του χιλιοστού) είναι πολύ δύσκαμπτο και εξαιρετικά ανθεκτικό. Επιπλέον, θεωρείται ότι το υλικό αυτό που βασίζεται σε μια ένωση του άνθρακα μπορεί να προσαρμοστεί για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης και της μοριακής αποθήκευσης, σαν ιοντικού αγωγού και σαν υπερπυκνωτή.



Σχήμα 2.11: Απεικόνιση οξειδίου του γραφενίου



Σχήμα 2.12: Χαρτί από φύλλα γραφενίου

Εντούτοις, μια ομάδα από το Βορειοδυτικό Πανεπιστήμιο στο Σικάγο συμπεριλαμβανομένου και του Rodney Ruoff έχει ανακαλύψει ότι μεγάλες ποσότητες οξειδωμένου γραφενίου μπορούν να 'υφανθούν' μαζί, και να δημιουργήσουν έναν νέο τύπο «χαρτιού» (Σχήμα 2.12) που είναι πιο δύσκαμπτο και ισχυρότερο από άλλα λεπτά υλικά. Συγκεκριμένα δημιούργησαν το νέο υλικό από επικαλυπτόμενα φύλλα οξειδίου του γραφενίου, ενωμένα όπως τα κεραμίδια μιας στέγης χάρη σε δεσμούς υδρογόνου. Επίσης, διπλώνεται σχετικά εύκολα αλλά σκίζεται πολύ δύσκολα.

Η διαδικασία ξεκίνησε με την οξείδωση του γραφίτη, με σκοπό να αντικαταστήσει κατά προσέγγιση τα μισά από τα άτομα άνθρακα με άτομα οξυγόνου. Όταν το οξείδιο του γραφίτη αναμιγνύεται με νερό, αυτά τα άτομα του οξυγόνου απωθούν τα μόρια του νερού, αναγκάζοντας τα μεμονωμένα στρώματα, του οξειδίου του γραφενίου, να διασκορπιστούν ή να γίνουν 'φύλλα'. Οι ερευνητές ακολούθως φίλτραραν αυτό το μίγμα (με τα φύλλα) με τη βοήθεια μιας μεμβράνης, η οποία συλλέγει τα στρώματα με μια τέτοια ρύθμιση ώστε να παραχθεί οξείδιο του γραφενίου λεπτό σαν χαρτί.

Ο κανονικός γραφίτης έχει μια λεπτή δομή, που χρειάζεται μόνο μια μικρή πλευρική δύναμη για να διασπαστεί σε κανονικά λεπτά στρώματα. Αντιθέτως, τα στρώματα στο οξείδιο του γραφενίου αναμειγνύονται το ένα με το άλλο και 'ρυτιδώνουν' σε μεγαλύτερες

κλίμακες. Αυτό επιτρέπει στο φορτίο να κατανεμηθεί σε όλη τη δομή, γι αυτό και η δομή αυτή γίνεται πιο ισχυρή από το φύλλο του γραφίτη και το φύλλο από νανοσωλήνες άνθρακα.

Η περιπλεγμένη δομή αφήνει, επίσης, μεμονωμένη μετατόπιση των στρωμάτων το ένα πάνω από το άλλο, έτσι ώστε τα συλλογικά στρώματα να γίνονται εύκαμπτα. Αλλά το πιο σπουδαίο είναι ότι το 'χαρτί' μπορεί χημικά να συντονιστεί με την αλλαγή της ποσότητας του οξυγόνου στα στρώματα. Η μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, παραδείγματος χάριν, θα το έκανε μονωτή μέσα σε έναν καλό αγωγό, έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών στο μέλλον θα είναι δυνατόν να ρυθμιστεί κατά βούληση. Επιπλέον, το ειδικό αυτό χαρτί θα μπορούσε να εμποτιστεί με πολυμερή, κεραμικά ή μέταλλα, για να δημιουργήσει σύνθετα υλικά που να ξεπερνούν σε πολύτιμες ιδιότητες τα καθαρά αντίστοιχά τους.

Αυτή η μεγάλη γκάμα των ιδιοτήτων του θα μπορούσε να σημαίνει ότι υπάρχουν εφαρμογές τόσο διαφορετικές, όσο και οι μεμβράνες με ελεγχόμενη διαπερατότητα στους υπερπυκνωτές για την αποθήκευση της ενέργειας .

2.6.10 Επιφάνειες αφής με υψηλή ευαισθησία

Οι νανο-αισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κατανεμημένο τρόπο ώστε να αναπτυχθούν επιφάνειες αφής μεγάλης έκτασης με υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια. Για παράδειγμα, νανο-αισθητήρες αφής μπορούν να τοποθετούνται τυχαία πάνω σε επιφάνειες όπως είναι μια επιφάνεια από γυαλί ή ένα γραφείο. Πριν την ενεργοποίηση της λειτουργίας των νανο-αισθητήρων και την εφαρμογή τους, θα λαμβάνει χώρα μια διαδικασία βαθμονόμησης, ώστε να καθοριστούν τα όρια και η θέση των διαφόρων νανο-αισθητήρων μέσω κάποιας κεντρικής μονάδας. Επίσης, η όλη διάταξη μπορεί να απορροφά ενέργεια από την τριβή που θα παράγεται μέσω της κίνησης του χρήστη.

2.6.11 Απτική διασύνδεση

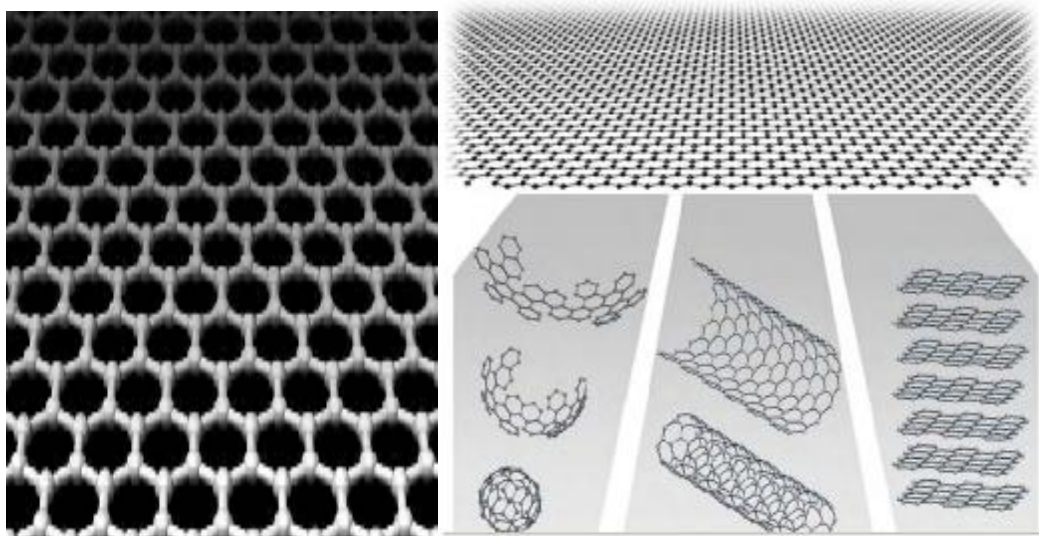
Η απτική τεχνολογία αλληλεπιδρά με τον χρήστη μέσω κινήσεων, πιέσεων και δονήσεων που συνδέονται με την αίσθηση της αφής του χρήστη. Νανο-αισθητήρες και νανο-μοτέρ μπορούν να ενισχύσουν τον απομακρυσμένο έλεγχο και χειρισμό πολύπλοκων και μη συσκευών, ώστε να συμβάλλουν στην ανάπτυξη του ασύρματου περιφερειακού περιβάλλοντος συσκευών όπως είναι κάποιο πληκτρολόγιο σε κινητό τηλέφωνων, σε φορητούς Η/Υ ή σε κονσόλες για videogames.

3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η ανακάλυψη του γραφενίου από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004, τους απέφερε το Νόμπελ το 2010. Αποτελεί μία διδιάστατη δομή η οποία σύμφωνα με τους Landau και Peierls έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με το σχηματισμό αναδιπλώσεων στο γραφένιο. Η συλλογή του έγινε με μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση Scotch tape. Η περιγραφή των τεχνικών σύνθεσης θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου.

Το γραφένιο αποτελεί μία επίπεδη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης μπορούμε να το θεωρήσουμε ως τη βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι άλλες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Όπως βλέπουμε και στην Σχ. 3.1 τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα, ενώ στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή του γραφίτη.



Σχήμα 3.1: Το επίπεδο φύλλο γραφενίου (αριστερά) και οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα (δεξιά)].

Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια αλλά καταστέλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός από την θερμοδυναμική ισορροπία οι διδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ποιότητα αυτή του εξαγωνικού πλέγματος μπορεί να παρατηρηθεί κατά την κίνηση των φορέων φορτίου, που στο γραφένιο δύναται να ‘ταξιδέψουν’ για πολύ μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στο γραφένιο, τα $2s$ ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το ‘ηλεκτρονικό νέφος’ κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου [47].

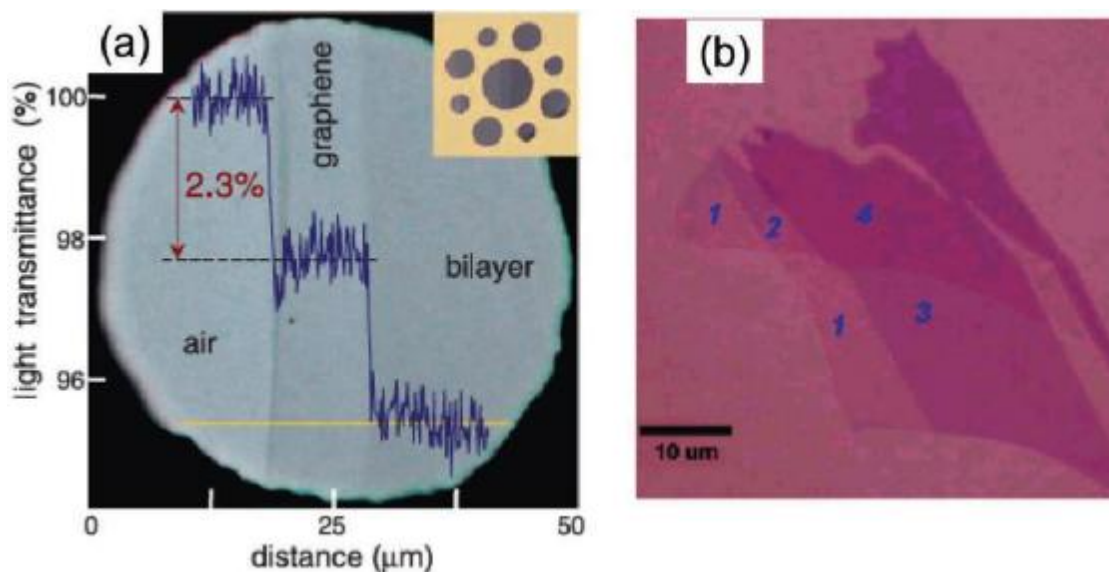
Το γραφένιο αποτελεί ημιαγωγό μηδενικού χάσματος και επιδεικνύει σχετικά απλό ηλεκτρονικό φάσμα, κάτι που μεταβάλλεται θεαματικά με την ύπαρξη τριών και περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπου σημειώνεται δραματική αύξηση φορέων και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αρχίζουν να επικαλύπτονται. Στις διαφορές με τον γραφίτη συγκαταλέγονται: α) οι χημικά εισηγμένες μεταβολές στην επιφάνεια του γραφενίου είναι εξαιρετικά πιο έντονες συγκριτικά με τον γραφίτη, όπου υπάρχει συνεισφορά από τον όγκο του υλικού (bulk), β) αντίθετα με την επίπεδη γεωμετρία του γραφίτη το γραφένιο παρουσιάζει αναδιπλώσεις κλίμακας νανομέτρων οι οποίες ανάλογα με τη διαμόρφωση τους επηρεάζουν σημαντικά την τοπική αντιδραστικότητα της επιφάνειας, 3) Μόρια και χημικές ενώσεις δύναται να σχηματίσουν δεσμούς και στις δύο πλευρές του γραφενίου καθιστώντας τους πιο σταθερούς από ότι στην περίπτωση που μόνο μία επιφάνεια είναι διαθέσιμη [49].

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για το γραφένιο από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει. Πιο

συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του $n = 10^{13} \text{cm}^{-2}$ και να εμφανίζουν κινητικότητα (mobility) η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα $\mu = 15000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι το μ σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των ακαθαρσιών (impurities) και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξης των $\mu = 100000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [48].

Επίσης παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που θεωρητικά προσεγγίζει τα $2630 \text{m}^2/\text{g}$ και άριστη θερμική αγωγιμότητα της τάξης των $\sim 5000 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Το μέτρο του Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές -για γραφένιο χωρίς ατέλειες- $\sim 1 \text{TPa}$, ενώ η αντοχή σε θραύση υπολογίζεται στα 130GPa . Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας το $\sim 2.3\%$ του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο όπως βλέπουμε και στο Σχ. 3.2.



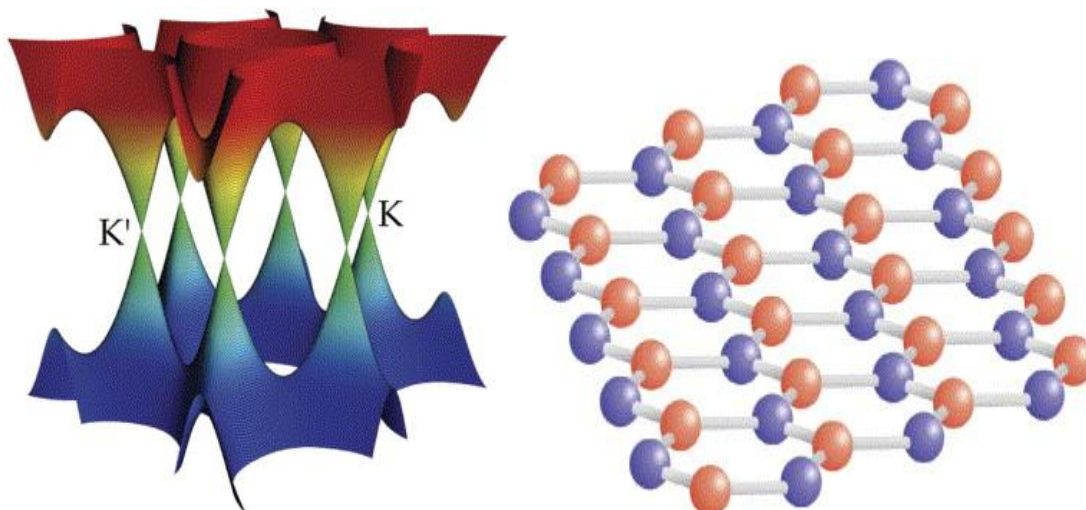
Σχήμα 3.2: Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου (αριστερά) και αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων (δεξιά).

Εφόσον η πυκνότητα φορέων στο αποπάριστο γραφένιο είναι σχετικά χαμηλή, η ηλεκτρονική συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα, σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz είναι αμελητέα. Η θερμική αγωγιμότητα (κ) του γραφενίου λοιπόν, οφείλεται στην κίνηση των φωνονίων, δηλαδή αγωγιμότητα λόγω διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική

αγωγιμότητα (ballistic conduction) σε αρκούντως χαμηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD), οι οποίες βασίστηκαν στην προσέγγιση Green-Kubo, δείχθηκε μία εξάρτηση του $\kappa = 1/T$ από τη θερμοκρασία για γραφένιο χωρίς ατέλειες, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100K. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και η διαμόρφωση του φύλλου του γραφενίου, όπως στην περίπτωση των νανοράβδων γραφενίου, καθώς και η τραχύτητα των άκρων (roughness of the edges) του φύλλου και η διάμετρος, στην περίπτωση όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από τον μηχανισμό της διάχυσης [50].

3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

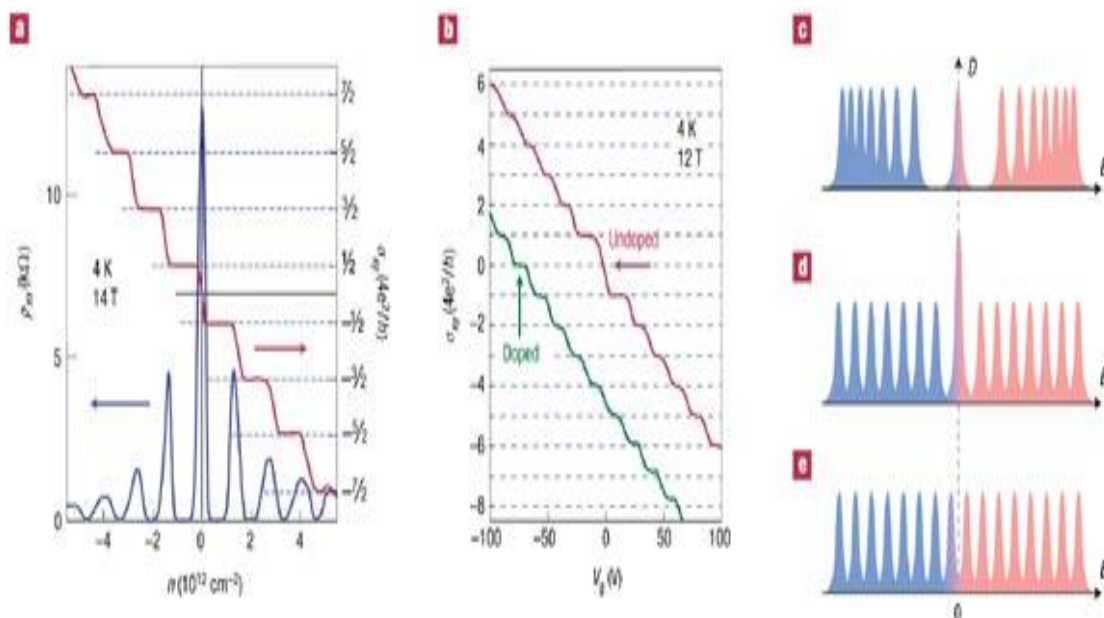
Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού (tight-binding) που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό δύο κωνικών σημείων σε κάθε ζώνη Brillouin, όπου οι ενεργειακές στάθμες τέμνονται (K και K'). Κοντά σε αυτά τα σημεία η ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαρτάται γραμμικά από το κυματόνισμα, μία συμπεριφορά που εξηγείται βάσει της συμμετρίας. Το σημαντικό στοιχείο του γραφενίου που το καθιστά τόσο σημαντικό για την έρευνα είναι ότι το φάσμα του προσομοιάζει σε αυτό του Dirac για φερμιόνια χωρίς μάζα. Η εξίσωση του Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια με spin $1/2$, όπως τα ηλεκτρόνια. Η περιγραφή των φορέων φορτίου στο γραφένιο βάσει του φάσματος του Dirac αντί της συνηθισμένης εξίσωσης του Schrodinger για μη σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια, προκύπτει από την κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Αυτή αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα A και B, όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1 Οι κωνικές δομές στο γραφένιο (αριστερά) και τα δύο ανθρακικά υποπλέγματα που σχηματίζουν το δίκτυο του γραφενίου (δεξιά).

Τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση διασποράς $E = \hbar kv_F$, δηλαδή συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με $v_F = c/300$. Εξαιτίας της γραμμικότητας του φάσματος, τα σωματίδια στο γραφένιο συμπεριφέρονται διαφορετικά από αυτά στα συμβατικά μέταλλα και ημιαγωγούς, στα οποία το φάσμα περιγράφεται από μία παραβολική σχέση διασποράς [51].

Ένας παράγοντας μέτρησης της ηλεκτρονικής ποιότητας του γραφενίου είναι και το κατά πόσο μπορεί να εμφανίζει το κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE) σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάμεσα στα πιο θαυμαστά φαινόμενα έως τώρα είναι η ύπαρξη δύο QHE, ελάχιστης κβαντικής αγωγιμότητας στο όριο της εξαφάνισης της συγκέντρωσης του πληθυσμού των φορέων φορτίου και ισχυρής καταστολής των κβαντικών φαινομένων συμβολής. Στο Σχ.3.3 βλέπουμε τρεις εκφάνσεις της κβαντικής αυτής συμπεριφοράς (QHE) στο γραφένιο.



Σχήμα 3.3: Πλατώ του σxy σε ημιακέραιες τιμές της ποσότητας $4e^2/h$ (αριστερά), ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα στο γραφένιο (κέντρο), τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο (δεξιά).

Στα αριστερά της εικόνας βλέπουμε μία συνεχή -μη διακοπτόμενη- σκάλα ισοδύναμων βημάτων στην αγωγιμότητα Hall που εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και στο σημείο ουδετερότητας (Dirac point) όπου πραγματοποιείται η εναλλαγή των φορέων από ηλεκτρόνια σε οπές. Η ακολουθία είναι μετατοπισμένη κατά $\frac{1}{2}$ συγκριτικά με το κλασικό κβαντικό φαινόμενο Hall έτσι ώστε $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h (N+1/2)$, όπου N ο δείκτης της στάθμης Landau. Το φαινόμενο Hall στο γραφένιο χαρακτηρίζεται ως 'ημιακέραιο' για να τονίσει όχι μόνο τη μετατόπιση κατά $\frac{1}{2}$ αλλά και το γεγονός ότι παρότι δεν είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall δεν είναι ούτε και το κλασικό. Η ύπαρξη μίας κβαντισμένης στάθμης στην περιοχή μηδενικής ενέργειας και η οποία μοιράζεται εξίσου σε ηλεκτρόνια και οπές όπως βλέπουμε και στο Σχ. 3.3 (δεξιά) είναι η εξήγηση αυτής της 'ανώμαλης' συμπεριφοράς [48].

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

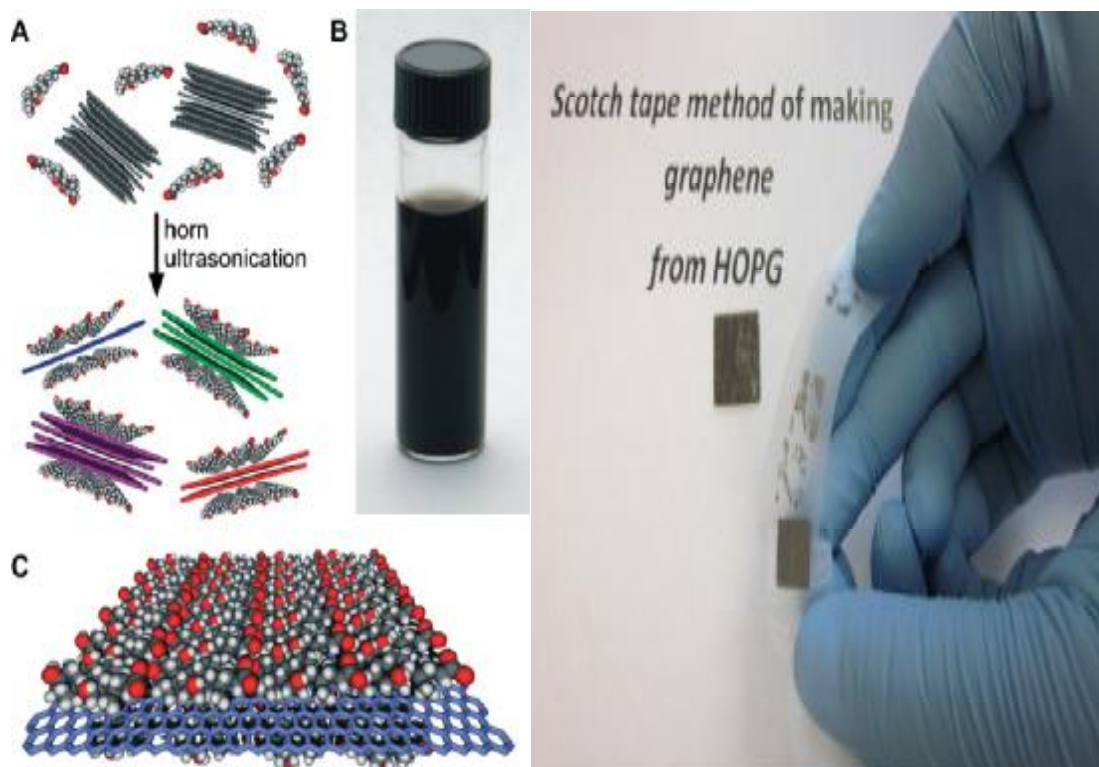
Η εξερεύνηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του διδιάστατου αυτού υλικού ιδιαίτερα όσον αφορά στην επιφάνεια του έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό, όμως η χημεία του γραφενίου παραμένει ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμα στάδια. Από τις μέχρι τώρα ανακαλύψεις συμπεραίνουμε πως παρόμοια με το γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσροφά μόρια και ενώσεις. Ασθενώς συνδεδεμένα μόρια συχνά δρουν ως δότες ή δέκτες και κυρίως επιφέρουν αλλαγές στη συγκέντρωση των φορέων, τέτοιες ώστε το γραφένιο να χαρακτηρίζεται πάντα ως υψηλά αγωγίμο. Άλλες ενώσεις όπως τα H^+ , OH^- , συντελούν στη δημιουργία εντοπισμένων ενδοχασματικών καταστάσεων κοντά στο σημείο ουδετερότητας κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό παράγωγων μικρής αγωγιμότητας όπως το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide).

Όπως και στους νανοσωλήνες άνθρακα και άλλα νανοϋλικά, το σημαντικό εμπόδιο για τη σύνθεση και επεξεργασία μεγάλης ποσότητας γραφενίου, είναι η συσσωμάτωση που επιδεικνύουν τα γραφιτικά υμένα. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Μεταξύ των πιο συνηθισμένων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του γραφενίου συγκαταλέγονται οι εξής: α) μηχανική απολέπιση σε διάλυμα, β) παρεμβολή (intercalation) μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη, γ) Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition, CVD) και οι παραλλαγές του, δ) Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες και τέλος ε) σύνθεση

γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών. Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής του γραφενίου.

3.4.1 Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα

Η μηχανική απολέπιση αποτελεί μία απλή διαδικασία όπου χρησιμοποιείται εμπορικά διαθέσιμος πυρολυτικός γραφίτης υψηλού προσανατολισμού (HOPG) και εγχάρασσεται (ξηρή εγχάραξη) σε πλάσμα οξυγόνου. Στη συνέχεια μεταφέρεται στην επιφάνεια ενός φωτοπολυμερούς (photoresist) και με τη βοήθεια μίας ταινίας Scotch απολεπίζεται όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.4. Οι νιφάδες που παραμένουν τελικά στο φωτοπολυμερές πλένονται με ακετόνη και μεταφέρονται σε ένα δισκίδιο πυριτίου. Αυτές οι νιφάδες περιλαμβάνουν από ένα έως μερικά φύλλα γραφενίου. Παρότι αυτή η προσέγγιση ακολουθήθηκε από τους Geim και Novoselov και οδήγησε σε σημαντικές ανακαλύψεις αδυνατεί να εφαρμοσθεί εμπορικά λόγω της μικρής δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων [52].



Σχήμα 3.4: Η μέθοδος απολέπισης μέσω ταινίας (δεξιά), απολέπιση με παρεμβολή μορίων ανάμεσα στα γραφιτικά επίπεδα (αριστερά).

Η χρήση χημικών μεθόδων για την απολέπιση του γραφίτη χρησιμοποιείται συχνά, όμως οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται πιθανόν να εισάγουν ατέλειες στο ανθρακικό δίκτυο μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του γραφενίου. Επομένως οι τεχνικές αυτές είναι χρήσιμες μόνο αν διατηρούν το δομικό και ηλεκτρονικό προφίλ του γραφενίου.

3.4.2 Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη

Η συσσωμάτωση που παρατηρείται στα φύλλα γραφενίου μπορεί να αποφευχθεί με την εισαγωγή μικρών ενώσεων ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη είτε με μη ομοιοπολική πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών σχηματίζοντας έτσι σύμπλοκα παρεμβολής στο γραφίτη (Graphite intercalated compounds). Στα σύμπλοκα αυτά τα γραφίτικά επίπεδα παραμένουν αναλλοίωτα κατά την εισαγωγή των παρεμβαλλόμενων στοιχείων. Κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφίτη και των ενώσεων μέσω μεταφοράς φορτίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο επίπεδο της επιφάνειας γενικά αυξάνεται, όμως όταν οι χημικές ενώσεις προσδένονται ομοιοπολικά όπως στην περίπτωση των οξειδίων, η αγωγιμότητα μειώνεται καθώς το sp^2 ανθρακικό δίκτυο καταστρέφεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο ή όπως ονομάζεται 'επεκταμένος' γραφίτης (expandable graphite), παρουσιάστηκε από τον Schafhautl το 1841 ενώ μελετούσε τις συμπεριφορά κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θεικού οξέως. Όπως αποδείχθηκε το θεικό οξύ είναι ο αποτελεσματικότερος διαλύτης και δημιουργεί τις καλύτερες συνθήκες για η λήψη επεκταμένου γραφίτη με χρήση υπερήχων (sonication).

3.4.3 Χημική εναπόθεση από ατμό (cvd)

Εκτός από τη χρήση μηχανικής ή χημικής απολέπισης, συνεχώς αναπτυσσόμενη είναι και η χρήση της χημικής εναπόθεσης από ατμό. Αποτελεί μία τεχνική η οποία δύναται να χρησιμοποιηθεί για μαζικότερη παραγωγή ενός μέχρι και λίγων λεπτών υμενίων γραφενίου. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης γραφενίου με CVD αναφέρθηκε το 2006 από τον Somanι, ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομη ένωση πάνω σε επιφάνεια νικελίου. Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10^{-3} Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C , ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του

τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο.

Μία άλλη μέθοδος CVD που χρησιμοποιείται είναι αυτή με συνεισφορά πλάσματος (PECVD), η οποία δίνει τελικά προϊόντα μεγάλου πάχους. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μεθάνιο (CH_4) σε ατμόσφαιρα H_2 και πίεση της τάξης των 12Pa. Ο μηχανισμός ανάπτυξης περιγράφεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ δύο διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα. Της εναπόθεσης του γραφενίου μέσω της επιφανειακής διάχυσης των ανθρακικών σωματιδίων από το πρόδρομο αέριο και της εγχάραξης που προκαλείται από τη ροή υδρογόνου. Η κάθετη διαμόρφωση που έχουν τα προκύπτοντα φύλλα γραφενίου, που παράγονται με αυτή τη μέθοδο, οφείλεται στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται μέσα στο πλάσμα.

3.4.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Όταν το υπόστρωμα SiC θερμαίνεται σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Το πάχος αυτών των φύλλων εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200°C . Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου όμως υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια που οφείλουν να ξεπεραστούν. Για παράδειγμα, η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και ο διαφορετικός επιταξιακός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face).

Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες όπως η (0001) διεύθυνση κρύσταλλων Ρουθηνίου (Ru) όπου η χρήση υπερυψηλού κενού για την παραγωγή επιταξιακών φύλλων γραφενίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μακροσκοπικών μόνο-κρυσταλλικών περιοχών. Άλλες μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι οι : Ir, Ni, Co, Pt [52].

3.4.5 Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες

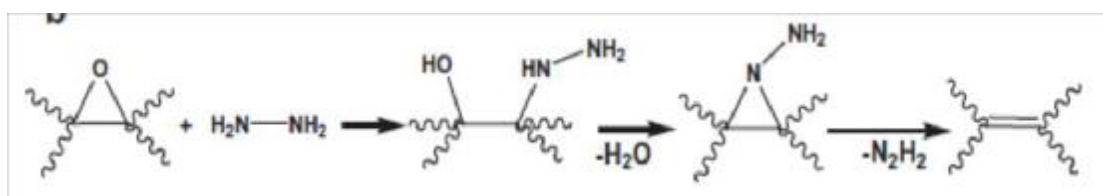
Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στο γεγονός ότι η επιφανειακή τάση του γραφίτη και του εκάστοτε διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι της ίδιας τάξης (mJ/m^2), με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η απολέπιση του γραφίτη σε μερικά ή ακόμα και ένα φύλλο γραφενίου. Στους διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί συγκαταλέγονται το NMP (N-methylpyrrolidone), το DMA (N, N-Dimethylacetamide), το GBL (γ -butyrolactone) και το DMEU (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone). Συνοπτικά, η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη μικροποσότητας γραφίτη με τον διαλύτη και ακολούθως εφαρμογή λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τα οποία τα γραφίτικα φύλλα αποκολλούνται. Στη συνέχεια, τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να απομακρυνθούν με τη χρήση φυγοκέντρησης σε χαμηλές στροφές. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής εντοπίζεται η δυνατότητα παραγωγής γραφενίου υψηλής ποιότητας καθώς και η απουσία ατελειών στο ανθρακικό δίκτυο. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις που λαμβάνονται με την παρούσα μέθοδο είναι ακόμα αρκετά μικρές, της τάξης των 0.01mg/ml συγκέντρωση η οποία μπορεί να αυξηθεί με περαιτέρω επεξεργασία.

3.4.6 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεδεδεμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Παρά το γεγονός ότι οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεδεδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά.

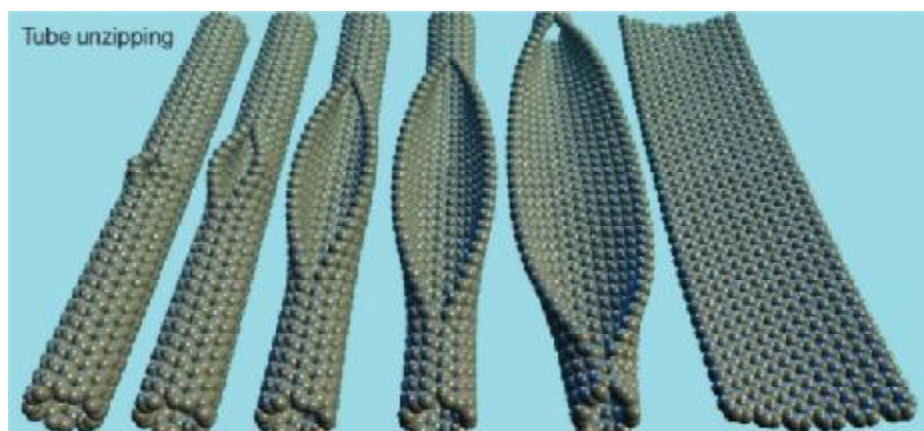
Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονοστρωματικό υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Επαρκώς ικανοποιητικά διαλύματα αιωρημάτων κολλοειδούς οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη χρήση λουτρού υπερήχων,

δίνοντας ομογενείς και σταθερές δομές. Το οξειδίο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με χρήση αναγωγικών μέσων, όπως βλέπουμε και στο Σχ. 3.4. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το οξειδίο του γραφενίου λιγότερο υδρόφιλο.



Σχήμα 3.4: Προτεινόμενη οδός της αναγωγικής διαδικασίας.

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσφορά θερμότητας, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Διάφορες χημικές οδοί έχουν ακολουθηθεί κατά καιρούς με σημαντικότερους τη χρήση υδροκινόνης, αέριου υδρογόνου και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Τα τελευταία χρόνια νέες μέθοδοι έχουν προκύψει και διαφέρουν αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτές περιλαμβάνονται το ‘ξετύλιγμα’ των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar) όπως φαίνεται και στην Σχ. 3.5. Πολυφλοιοικοί νανοσωλήνες (MWNTs) εισήχθησαν μέσα σε πολύ-μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) και πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



Σχήμα 3.5: Η διαδικασία του «ξετύλιγματος» των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου.

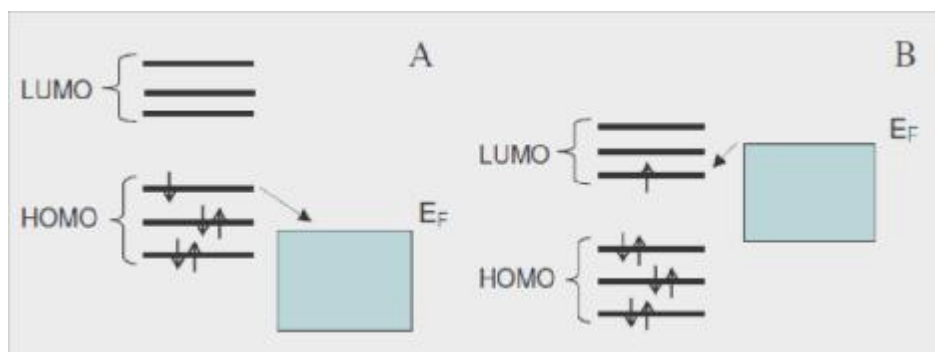
Μετά το ψήσιμο, το σύνθετο τοποθετήθηκε σε διάλυμα ΚΟΗ, αφήνοντας μία γραμμή από MWNTs εκτεθειμένη σε 10W πλάσματος Ar. Η εκτεθειμένη περιοχή εγχαράχτηκε γρηγορότερα από ότι η περιοχή που περιείχε μόνο το PMMA, οδηγώντας στο σχηματισμό νανο-ραβδίων γραφενίου.

3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΓΟΡΑΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

3.5.1 Εφαρμογές

Εξαιτίας της μοναδικής ενεργειακής δομής του, οι φορείς στο γραφένιο δύναται να εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Οι πειραματικές τιμές της κινητικότητας (επίδρασης πεδίου) των φορέων στο γραφένιο, προκύπτουν πως είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση του πυριτίου. Η μαζική παραγωγή τρανζίστορ γραφενίου, που βασίζονται σε γραφένιο πάνω σε επιφάνεια χαλκού, προτάθηκε σαν μίας μέθοδος παραγωγής μεγάλης κλίμακας σειρών από τρανζίστορ με ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες. Ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου υψηλών συχνοτήτων που λειτουργεί μέχρι τα 26GHz παρουσιάστηκε πρόσφατα χρησιμοποιώντας την γεωμετρία top gate.

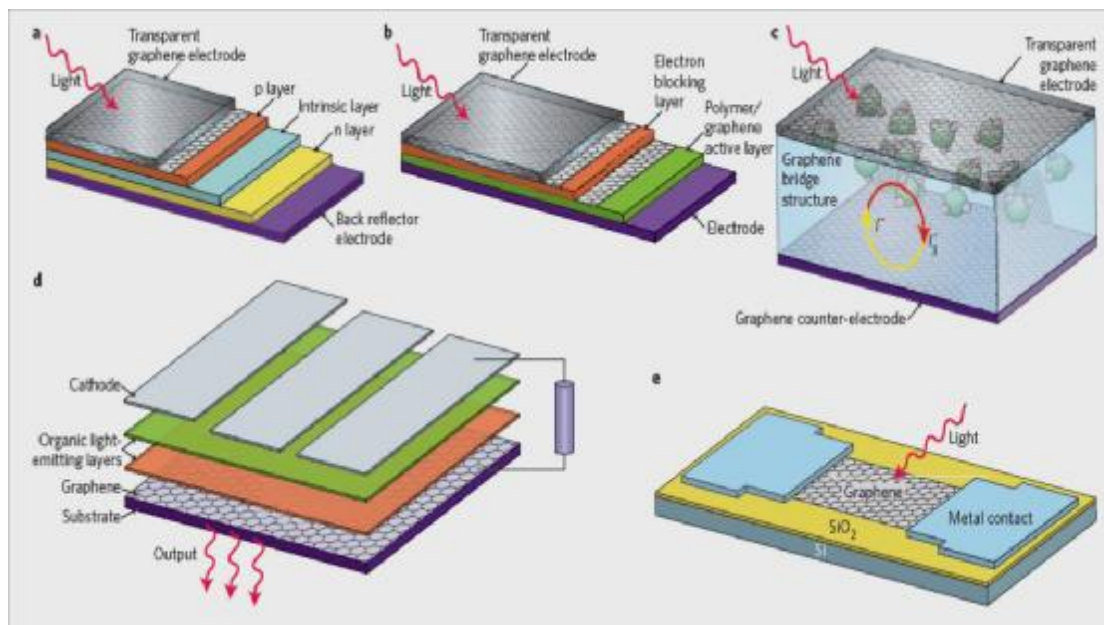
Επίσης, η μεταβολή της αγωγιμότητας λόγω εκτεταμένης προσρόφησης ενώσεων στην επιφάνεια του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο χαμηλός θόρυβος Johnson καθιστούν το γραφένιο ένα ιδανικό υλικό για την ανίχνευση διαφόρων αερίων και βιομορίων. Η μεταφορά φορτίου (charge transfer) μεταξύ της ένωσης και της επιφάνειας του γραφενίου θεωρείται υπεύθυνη για τη χημική απόκριση της ανίχνευσης, όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.6.



Σχήμα 3.6: Μεταφορά φορτίου μεταξύ των LUMO και HOMO καταστάσεων και της επιφάνειας του γραφενίου.

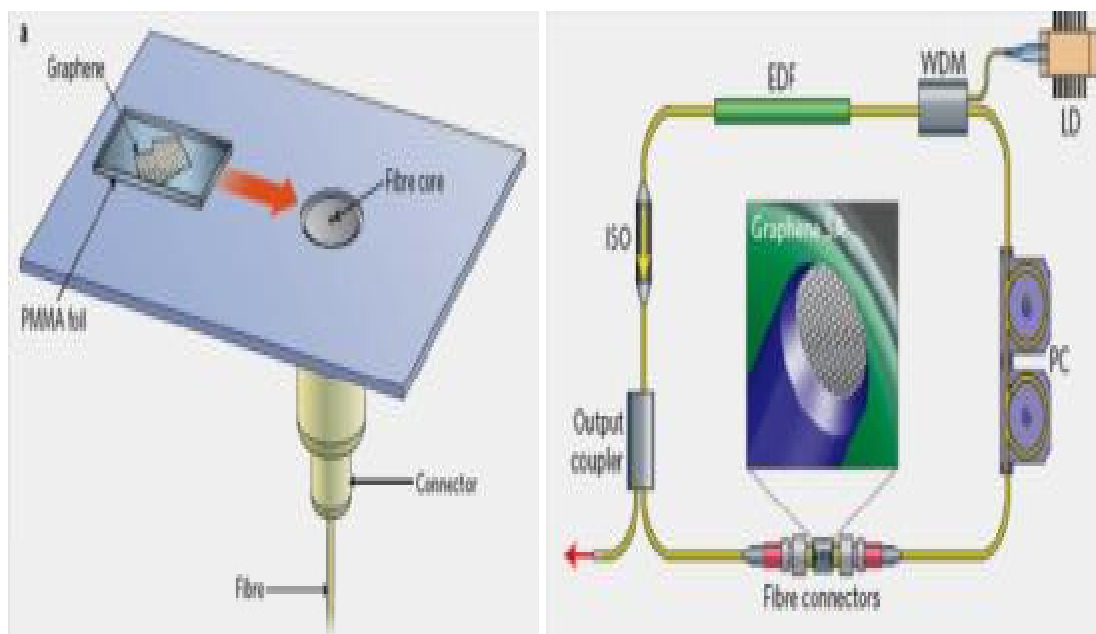
Καθώς μία ένωση προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, στην περιοχή προσρόφησης πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, με την ένωση να δρα ως δότης ή αποδέκτης, μεταβάλλοντας έτσι το επίπεδο της στάθμης Fermi, αλλάζοντας την πυκνότητα των φορέων και τελικά την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει ως μία επιφάνεια αλληλεπίδρασης με σκοπό την ανίχνευση ενός βακτηρίου ή ακόμα και μορίων DNA και πρωτεϊνών.

Επίσης, η διδιάστατη φύση του γραφενίου και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει το κάνουν ένα υποψήφιο υλικό ακόμα και για την κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων Λιθίου, διατάξεων αποθήκευσης υδρογόνου, ενίσχυση σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν πολυμερικές μήτρες, οργανικών και ανόργανων ηλιακών κυψελών όπως φαίνεται στο Σχ. 3.7 καθώς και κυψέλες καυσίμων.



Σχήμα 3.7: Παραδείγματα εφαρμογής γραφενίου σε a) ανόργανες, b) οργανικές, c) χρώμο-ευαισθητοποιημένες (dye-sensitized) ηλιακές κυψέλες, d) οργανικά LED και e) φωτοανιχνευτές.

Τα τελευταία χρόνια, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό την ολοκλήρωση (integration) του γραφενίου σε διατάξεις laser για τεχνικές εγκλειδωσης ρυθμού (mode-locking) όπως βλέπουμε και στο Σχ. 3.8 (δεξιά), κορέσιμους απορροφητές (saturable absorbers), μετασχηματιστές οπτικών συχνοτήτων (optical frequency converters) και λέιζερ που λειτουργούν σε Terahertz συχνοτήτες.



Σχήμα 3.8: Διαδικασία εισαγωγής ενός φύλλου γραφενίου σε ένα fiber laser (αριστερά), ενσωμάτωση του γραφενίου ως κορέσιμου απορροφητή σε ένα mode locked fiber laser (δεξιά).

3.5.2 Προοπτικές αγοράς γραφενίου

Το έντονο ενδιαφέρον που έχει συγκεντρώσει το γραφένιο για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών, το καθιστά ένα από τα πλέον σημαντικά υλικά προς έρευνα, όπως αυτό προκύπτει από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο κατά το 2010. Συγκεκριμένα εμφανίσθηκαν περίπου 400 πατέντες και 3000 άρθρα για το γραφένιο, ενώ η ζήτηση για εφαρμογές αυξήθηκε κατακόρυφα σε ποσοστά της τάξης των 4000%. Αρκετές εταιρίες σύνθεσης γραφενίου έχουν κάνει την εμφάνισή τους όπως οι Vorbeck, Graphene Laboratories και Graphene Industries οι οποίες συνεργάζονται με τα Πανεπιστήμια Princeton, Columbia και University of Manchester αντίστοιχα. Επίσης 340 τόνοι ανθρακικών υλικών παράχθηκαν το 2008, ενώ αυτή η ποσότητα αναμένεται να φτάσει τους 9300 τόνους παρουσιάζοντας έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 67%. Η συμπεριφορά αυτή της αγοράς άνθρακα οφείλεται στον όλο και συχνότερη χρήση τόσο των ανθρακικών υλικών γενικότερα όσο και του γραφενίου. Οι εξαιρετικές του ιδιότητες αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την συνεχιζόμενη ανάπτυξη των εφαρμογών του. Όμως δεν θα πρέπει να αμελούμε ότι διάφοροι τομείς όπως η χημεία του και η ομογενής διασπορά του σε διάφορους

διαλύτες καθώς και η διαχείριση του κατά τη χρήση σε εφαρμογές, οφείλουν να διερευνηθούν περαιτέρω με σκοπό τη καλύτερη κατανόηση της φύσης αυτού του υλικού.

4. ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

4.1 ΧΡΗΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Ο άμεσος προκάτοχος του γραφενίου όσον αφορά στην εξέλιξη αισθητήρων που βασίζονται σε νέα νανοϋλικά είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι επέδειξαν σημαντικές δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες για εφαρμογές χημικής αίσθησης. Ένα σημαντικό όμως μειονέκτημα τους είναι η μονοδιάστατη δομή τους η οποία δεν είναι συμβατή με την ήδη υπάρχουσα τεχνολογία κατασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε με την ανακάλυψη του γραφενίου το οποίο προσέλκυσε την προσοχή πολλών ερευνητών εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων του όπως:

- Η πιθανότητα κατασκευής ενός αισθητήρα με την ικανότητα ανίχνευσης ενός ατόμου ή μορίου μίας χημικής ένωσης, που κάποιοι αποκαλούν 'κβαντική ανίχνευση' αποτελεί έναν σημαντικό στόχο. Το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο που επιδεικνύουν μπορούν να ανιχνεύσουν ακόμα και το μικρότερο όριο των ουσιών προς μελέτη, καθώς όλα τους τα άτομα είναι εκτεθειμένα στο περιβάλλον.
- Οι ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να αξιοποιηθούν ώστε να πραγματοποιηθεί η μεταφορά του σήματος αίσθησης.
- Η χημική τροποποίηση του γραφενίου με πολυμερή, μέταλλα ή άλλες ενώσεις διευκολύνει την αλληλεπίδραση με συγκεκριμένα μόρια, βελτιώνοντας δραματικά την επιλεκτικότητα του αισθητήρα.
- Όντας ένα υλικό με μικρό θόρυβο ακόμα και στην περίπτωση όπου έχει πολύ μικρό αριθμό συγκέντρωσης φορέων, η ελάχιστη μεταβολή του αριθμού αυτών, μπορεί να καταγραφεί.
- Το γραφένιο και το οξείδιο του μπορούν να συντεθούν οικονομικότερα από άλλα γραφιτικά υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [53].

Ένα από τα μειονεκτήματα του μη τροποποιημένου γραφενίου είναι η απουσία ελεύθερων δεσμών στην επιφάνειά του, οι οποίοι θα διευκόλυναν τη χημική προσρόφηση των μορίων στόχων στο γραφιτικό πλέγμα. Επομένως, το γραφένιο, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε έναν αισθητήρα, πρέπει να τροποποιηθεί αρχικά με ένα πολυμερές, ένα

μέταλλο ή κάποια άλλη ένωση. Η λεπτή επίστρωση που προσφέρει το εκάστοτε υλικό που χρησιμοποιείται για να τροποποιήσει την επιφάνεια του γραφενίου, αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης των μορίων στόχων τα οποία προκαλούν μία τοπική μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση.

Το ντοπάρισμα και η τροποποίηση ειδικά μέσω καταλυτικών ιόντων ευγενών μετάλλων αποτελούν συνήθεις τεχνικές της βιομηχανίας χημικών αισθητήρων. Η πολύ υψηλή αγωγιμότητα και ο χαμηλός θόρυβος που παρουσιάζει το γραφένιο καθιστούν ικανή την ανίχνευση μεταβολών της αντίστασης ακόμα και για συγκεντρώσεις της τάξης των sub-ppm και ppb των μορίων στόχων. Επιπλέον, η χημική τροποποίηση του γραφενίου ή του ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη χημική συγγένεια και την επιλεκτικότητα του αισθητήρα.

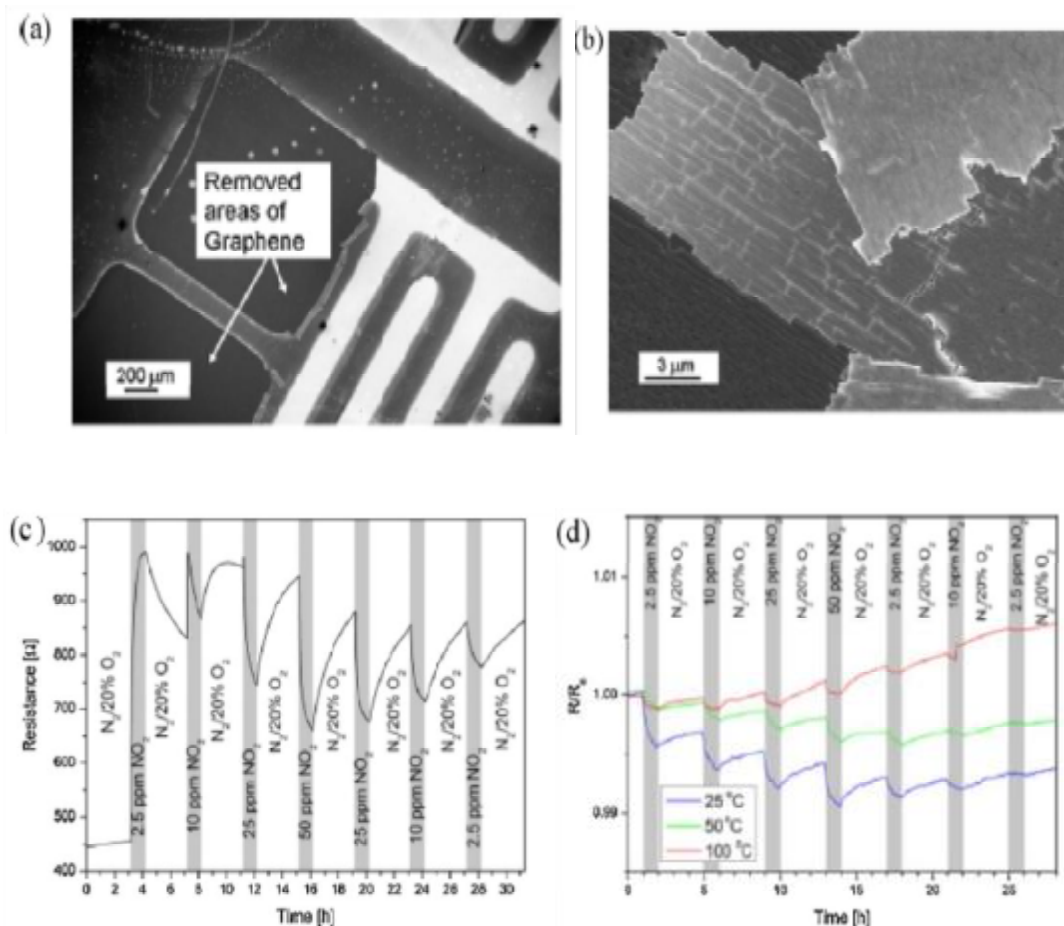
Όπως στην περίπτωση των συμβατικών οξειδίων των μετάλλων στους ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα του γραφενίου μεταβάλλεται επίσης μετά την έκθεση στο μόριο στόχος. Τα μόρια αυτά λειτουργούν ως προσωρινοί δότες προς την επιφάνεια του γραφενίου και αλλάζουν την εντοπισμένη ηλεκτρονιακή συγκέντρωση του, συνεισφέροντας είτε ηλεκτρόνια (όπως στην περίπτωση των NH_3 και CO) είτε οπές (όπως στην περίπτωση των H_2O και NO_2).

4.2 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ/ΥΔΡΑΤΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Η πλειοψηφία των αισθητήρων ανίχνευσης αερίων και υδρατμών που έχουν αναφερθεί έως σήμερα είναι τύπου αντίστασης, όπου η μεταβολή στην αντίσταση του αισθητήρα μετά την έκθεση στα μόρια στόχους υπολογίζεται άμεσα. Πολλοί αισθητήρες με βάση το γραφένιο ακολουθούν την ίδια αρχή λειτουργίας όπου η αντίσταση μετράται είτε άμεσα ή μέσω των τιμών ρεύματος/τάσης που προκύπτουν μεταξύ των δύο επαφών οι οποίες τοποθετούνται στην επιφάνεια του γραφενίου. Επίσης, η επιλογή του υποστρώματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του αισθητήρα. Για παράδειγμα το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) έχει αποδειχθεί μία πολύ δημοφιλής επιλογή εξαιτίας του ότι: η μεταφορά φορτίου από το SiC καθιστά το φύλλο γραφενίου n-τύπου με πολύ μικρή συγκέντρωση φορέων φορτίου, ενώ στην περίπτωση πολλών φύλλων γραφενίου (multilayer) το αέριο που εκτίθεται στο ανώτατο στρώμα γραφενίου παρεμποδίζεται από τα ενδιάμεσα στρώματα γραφενίου καθιστώντας το p-τύπου με μεγαλύτερη συγκέντρωση φορέων φορτίου (Σχ. 4.1).

Πρόσφατα, ο Yakimova και η ομάδα του [54], ανέφεραν την κατασκευή αισθητήρων με βάση το μόνο και πολυστρωματικό γραφένιο το οποίο είχε αναπτυχθεί με επιταξία, για την ανίχνευση νιτρικών ομάδων με πολύ υψηλή ευαισθησία. Κάτι ιδιαίτερος σημαντικό που παρατηρήθηκε ήταν πως το ένα φύλλο γραφενίου επέδειξε την ικανότητα να μεταβαίνει από n σε p τύπου μετά από αύξηση της συγκέντρωσης του NO_2 , κάτι το οποίο παρατηρήθηκε μέσω της αλλαγής κατεύθυνσης του σήματος απόκρισης. Αυτό αποδίδεται στο αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονίων στο NO_2 καθιστώντας έτσι τις οπές τους φορείς πλειονότητας.

Επιπλέον, όσον αφορά σε αισθητήρες που βασίζονται στο γραφένιο το οποίο έχει συντεθεί μέσω χημικής εναπόθεσης από ατμό (CVD) υπάρχουν αναφορές για ανίχνευση αμμωνίας από τον Gutam και την ομάδα του [55] καθώς επίσης και για ανίχνευση οξυγόνου [56]. Σε αυτή την μελέτη φάνηκε πως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ευαίσθητη στα αέρια αναγωγής που χρησιμοποιούνται, σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ευαισθησία της διάταξης για τα υπό μελέτη αέρια έδειξε πως η βέλτιστη περιοχή λειτουργίας ήταν στο εύρος 150°C - 200°C . Καθώς τα φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση από τους αντίστοιχους αισθητήρες που βασίζονται σε οξειδία μετάλλων, το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευκολότερα σε διατάξεις ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Σχετικά με τη χρήση ευγενών μετάλλων όπως το παλλάδιο (Pd) ή η πλατίνα (Pt) σε διατάξεις αισθητήρων, πρόσφατα ο Chu και η ομάδα του [57] παρουσίασαν την εισαγωγή πλατίνας σε φύλλα γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου για ανίχνευση H_2 . Τα φύλλα γραφενίου αναπτύχθηκαν με spray-coating του οξειδίου του γραφίτη, το οποίο στη συνέχεια ανάχθηκε με τη χρήση ατμών υδραζίνης. Η μελέτη της συμπεριφοράς ρεύματος-τάσης και της δυναμικής απόκρισης των αισθητήρων πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα συνθετικού αέρα στους 100°C σε συγκεντρώσεις 0.25, 0.5 και 1.0% υδρογόνου. Όπως και στην περίπτωση των αισθητήρων που βασίζονται σε οξειδία ημιαγωγών, η πλατίνα συνέβαλε στην αποκόλληση του H_2 και στην επακόλουθη διάχυση των ατόμων υδρογόνου μέσω του μετάλλου στην επιφάνεια του γραφενίου, κάτι που οδήγησε στην αύξηση του σήματος απόκρισης.



Σχήμα 4.1: (a) εικόνα SEM που παρουσιάζει ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια πάνω σε πολυστρωματικό γραφένιο, (b) εικόνα SEM που δείχνει νιφάδες πολυστρωματικού γραφενίου (ανοιχτό γκρι) στις άκρες των αφαιρεμένων bond pads όπου βλέπουμε και το SiC (σκούρο γκρι), (c) Απόκριση αισθητήρα ενός φύλλου γραφενίου για ανίχνευση NO₂, (d) Απόκριση αισθητήρα πολυστρωματικού γραφενίου για ανίχνευση NO₂.

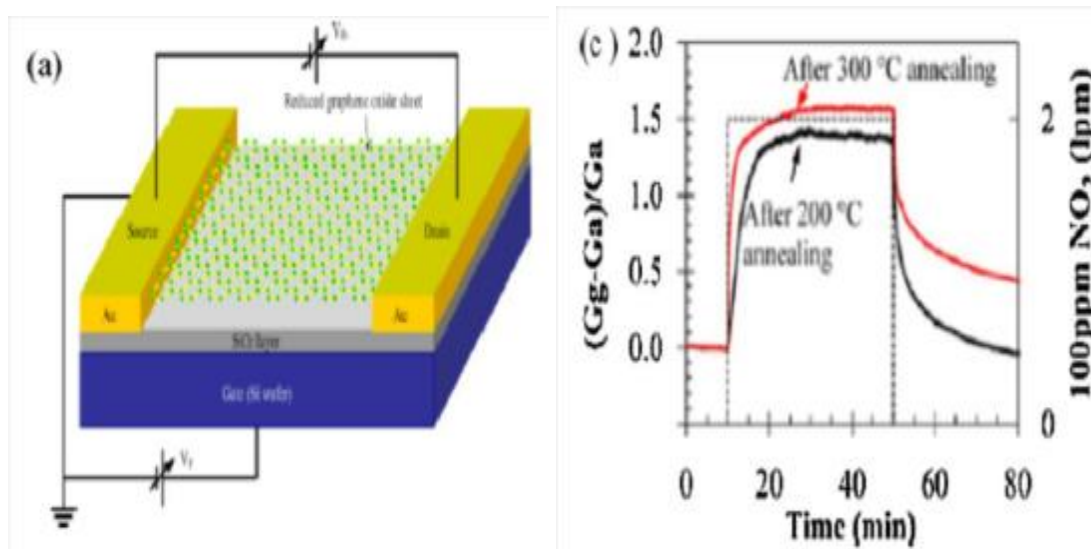
Η χρήση ηλεκτροδίων Pd/Au στον αισθητήρα γραφενίου ερευνήθηκε επιπλέον για την ανίχνευση NO₂ από τον G. Κο και την ομάδα του [58] και αποδείχθηκε πως η επιλεκτικότητα αυξήθηκε σημαντικά. Η ευαισθησία του αισθητήρα ήταν 9% με 100ppm αερίου NO₂ για τον αισθητήρα πολυστρωματικού γραφενίου, κάτι που επιβεβαιώθηκε αρκετές φορές πειραματικά. Σε αντίστοιχη μελέτη των Nomani και της ομάδας του [59], παρόμοια αύξηση της ευαισθησίας στην ανίχνευση NO₂ επετεύχθη με τη χρήση ηλεκτροδίων Pt/Ti.

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων με βάση το γραφένιο ή το οξείδιο του γραφενίου φάνηκε πως επηρεάζονται σημαντικά στην περίπτωση των συμβατικών ημιαγωγικών οξειδίων μετάλλων όπου χρησιμοποιήθηκαν μη καταλυτικά ηλεκτρόδια Au [60,61]. Σε αυτές τις μελέτες διερευνήθηκαν τόσο τα DC και FET χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Το φράγμα

Schottky μεταξύ του μετάλλου και της επιφάνειας αίσθησης διαμορφώνεται από τα ηλεκτρόδια Au καθώς ελέγχεται το ποσό αλλά και ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων στόχων. Ο Ganhua και η ομάδα του [60], ανέφεραν την κατασκευή αισθητήρων γραφενίου για ανίχνευση NH₃ και NO₂ με τη χρήση ηλεκτροδίων Au. Σε αυτή τη μελέτη, το υδρόφιλο οξείδιο του γραφενίου εναποτέθηκε ομογενώς επάνω στα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια Au. Η μερική αναγωγή των φύλλων οξειδίου του γραφενίου επετεύχθη μέσω μίας διαδικασίας που περιλαμβάνει χαμηλές θερμοκρασίες και ανόπτηση πολλών σταδίων (100, 200 και 300°C) ή θέρμανση ενός σταδίου στους 200°C της διάταξης με ταυτόχρονη ροή αργού σε ατμοσφαιρική πίεση. Το θερμικά ανοιγμένο οξείδιο του γραφενίου έδειξε ημιαγώγιμη συμπεριφορά p τύπου σε συνθήκες περιβάλλοντος και παρουσίασε απόκριση σε χαμηλές συγκεντρώσεις των αερίων NH₃ και NO₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΥΠΟΥ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ ΑΕΡΙΩΝ/ΥΔΡΑΤΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Η ισχυρή εξάρτηση του ρεύματος από το πεδίο ενεθάρρυνε την ανάπτυξη αισθητήρων γραφενίου που βασίζονται σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου για ανίχνευση αερίων/υδρατμών, όπου το ρεύμα του απαγωγού (drain current) του τρανζίστορ εξαρτάται από την τάση της πύλης και επηρεάζεται δραματικά μετά από την έκθεση στα υπό μελέτη αέρια. Όταν ένα μόριο της αέριας ένωσης προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, η τοπική μεταβολή στη συγκέντρωση των φορέων φορτίου προκαλεί ένα είδος 'ντοπαρίσματος' στο απεντοπισμένο διδιάστατο ηλεκτρονικό αέριο (2DEG), κάτι που μπορεί να ανιχνευθεί ηλεκτρικά μέσω μίας διάταξης τρανζίστορ. Η συγκεκριμένη διάταξη (Σχ. 4.2) παρουσίασε πολύ υψηλή ευαισθησία με ικανότητα ανίχνευσης της τάξης των ppb και πολύ γρήγορο ρυθμό απόκρισης, ο οποίος οφείλεται στην υψηλή ευκινησία των φορέων φορτίου και τη μεταλλική αγωγιμότητα του γραφενίου. Εξαιτίας της ευκολίας παρασκευής τους, τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου παραμένουν μία από τις πρώτες επιλογές των ερευνητών στη προσπάθεια κατασκευής εμπορικών εφαρμογών χαμηλού κόστους.



Σχήμα 4.2: (αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση του αισθητήρα, (δεξιά) απόπτηση στους 300°C βελτίωσε την ευαισθησία και το χρόνο απόκρισης, επιμήκυνε όμως το χρόνο αποκατάστασης σε σχέση με την απόπτηση στους 200°C.

Όπως αναφέρθηκε και από τους Ganhua και την ομάδα του [60], μία πιθανή οικονομική μέθοδος για την μαζική παραγωγή διατάξεων γραφενίου είναι η σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και η επακόλουθη αναγωγή του με σκοπό τη λήψη του γραφενίου. Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα κατασκευής αισθητήρων με τρανζίστορ επίδρασης πεδίου για ανίχνευση NO₂ και NH₃ με τη χρήση ανοιγμένου οξειδίου του γραφενίου. Σε διάταξη όπου χρησιμοποιήθηκε αρχικά μη ανοιγμένο οξείδιο του γραφενίου αλλά οξείδιο του γραφενίου δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στις ηλεκτρικές ιδιότητες της διάταξης. Στη συνέχεια, για το στάδιο της αναγωγής, χρησιμοποιήθηκε μία διαδικασία βηματικής θέρμανσης αντί της πιο δημοφιλούς χημικής διαδικασίας, όπου το δείγμα αρχικά θερμάνθηκε στους 100°C για 1h και στη συνέχεια στους 200°C για επιπλέον 1h. Η μερική αναγωγή η οποία επετεύχθη επιβεβαιώθηκε μέσω της απόκρισης της διάταξης στην ανίχνευση NO₂ και NH₃ κάτι που οφείλεται στην αποκατάσταση των ανθρακικών ατόμων στο γραφενικό πλέγμα και οι οποίοι λειτουργούν ως ενεργά κέντρα για την προσρόφηση των μορίων στόχων.

4.4 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΓΟΡΑΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι εξαιρετικές φυσικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών των υλικών και της ηλεκτρονικής. Η χημική αίσθηση αποτελεί μία συνάρτηση πολλών παραμέτρων που απαιτεί το συνδυασμό πληθώρας ιδιοτήτων όπως η μοριακή ευαισθησία, οι αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια καθώς επίσης και η μηχανική και ηλεκτρική αρτιότητα. Η πρόσφατη και ραγδαία ανάπτυξη των χημικών αισθητήρων γραφενίου βασίζεται στην ικανότητα του διδιάστατου ανθρακικού υλικού να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της συγκεκριμένης αγοράς και να μετέχει στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων υψηλής ευαισθησίας για οικιακή και βιομηχανική χρήση. Κάθε άτομο του γραφενίου, όντας ένα άτομο επιφάνειας, είναι ικανό να αλληλεπιδράσει με τα μόρια στόχους των αέριων δειγμάτων, κάτι που οδηγεί σε πολύ υψηλές τιμές ευαισθησίας και στην ανίχνευση ακόμα και ενός μορίου. Επιπλέον, η ευκολία τροποποίησης του γραφενίου είτε μέσω χημικών οδών (απορρόφηση μορίων οξυγόνου ή υδρογόνου) ή μέσω εφαρμογής τάσης ή πίεσης, ευνοεί τη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματός του (band gap engineering) προσφέροντας μία πιθανή λύση στο πρόβλημα της επιλεκτικότητας των χημικών αισθητήρων. Η μεταβίβαση του σήματος αίσθησης μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο μέσω της εκμετάλλευσης των ηλεκτρικών όσο και των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Παρόλα αυτά, μέχρι την αντικατάσταση των ήδη συμβατικών αισθητήρων που βασίζονται στα μεταλλικά οξείδια αρκετές πτυχές των ιδιοτήτων του γραφενίου οφείλουν να διερευνηθούν. Για παράδειγμα, η κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την ευκινησία των φορέων φορτίου, όπως η σκέδαση κοντινής απόστασης, οι αναδιπλώσεις-κυματισμοί της επιφάνειας του γραφενίου καθώς και οι πιθανές ακαθαρσίες απαιτούν περαιτέρω μελέτη.

5. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων αποτελεί σήμερα τη σημαντικότερη μέθοδο της υπολογιστικής μηχανικής. Η ανάπτυξη της μπορεί να θεωρηθεί ως συμβολή τριών βασικών επιστημονικών περιοχών, των ενεργειακών μεθόδων της μηχανικής, της θεωρίας προσεγγίσεων των μαθηματικών αλλά και των πληροφοριακών συστημάτων σχεδιασμού CAD.

Η αξία της μεθόδου έγκειται στη δυνατότητα της να παρουσιάζεται ως ένα ενιαίο εργαλείο για την στατική και δυναμική γραμμική και μη-γραμμική ανάλυση των κατασκευών από ραβδωτούς, επιφανειακούς και χωρικούς φορείς ή συνδυασμό τους, για τυχαία γεωμετρία, φόρτιση και συνοριακές συνθήκες.

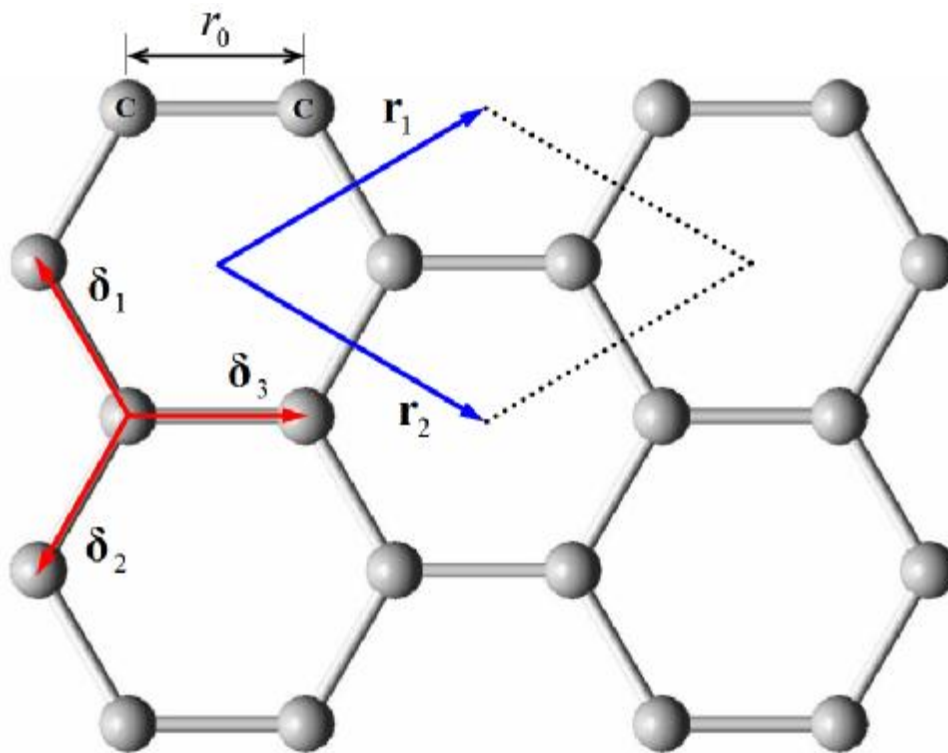
Αρχικά, η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων αποτέλεσε μια ενεργειακή μέθοδο για την επίλυση διδιάστατων φορέων όπως οι μέθοδοι Rayleigh-Ritz και Galerkin, τις οποίες μετέφερε ουσιαστικά από το χώρο των συνεχών συστημάτων στα διακριτά συστήματα. Στη συνέχεια επεκράτησαν οι αρχές των ισοπαραμετρικών στοιχείων που εξασφαλίζουν ακρίβεια στους υπολογισμούς και βελτιώνουν σημαντικά τον ενιαίο προγραμματισμό της μεθόδου.

Τέλος, η ανάπτυξη των προγραμμάτων προεπεξεργασίας και μετεπεξεργασίας των δεδομένων και αποτελεσμάτων καθιέρωσαν τη μέθοδο και τα αντίστοιχα προγράμματα που αναπτύχθηκαν. Έτσι σήμερα, χρησιμοποιώντας προγράμματα που στηρίζονται στις αρχές του CAD ο χρήστης είναι σε θέση να μορφώσει, να τροποποιήσει το προσομοίωμα του και να καθορίσει τις επιβαλλόμενες φορτίσεις κατά τρόπο απλό και εύκολα ελέγξιμο. Μετά την επίλυση του προβλήματος, η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται άμεσα και εποπτικά ενώ σε πολλά συστήματα παρέχεται η δυνατότητα αναζήτησης των αποτελεσμάτων με τη μορφή βάσεων δεδομένων.

5.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία η μέθοδος που ακολουθείται για την αριθμητική ανάλυση ενός αισθητήρα μάζας που βασίζεται σε φύλλα γραφενίου είναι η μέθοδος της μοριακής μηχανικής. Βάση αυτής της μεθόδου και με τη χρήση των πεπερασμένων στοιχείων

προσομοιώνουμε τους δεσμούς που δημιουργούνται ανάμεσα στα άτομα άνθρακα με ελατήρια. Τα φύλλα γραφενίου έχουν μια μορφή δικτυωτής κυψέλης η οποία θεωρείται ότι έχει πάχος $t = 0.34\text{nm}$ στην συγκεκριμένη ανάλυση, χαρακτηρίζεται από μία επαναλαμβανόμενη στοιχειώδη κυψελίδα η οποία απεικονίζεται στο Σχ. 5.1.



Σχήμα 5.1: Γεωμετρικός ορισμός γραφενίου.

Η στοιχειώδης αυτή κυψελίδα ορίζεται γεωμετρικά από τα διανύσματα \mathbf{r}_1 και \mathbf{r}_2 με το παρακάτω μέτρο:

$$|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = \sqrt{3}r_0 \quad (5.1)$$

όπου r_0 είναι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα και λαμβάνεται ίση με 0.1421nm στην παρούσα εργασία. Υπό αυτό το δεδομένο, οποιοδήποτε διάνυσμα \mathbf{r} εκφράζεται ως:

$$\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (5.2)$$

όπου n, m είναι ακέραιοι. Σε Καρτεσιανές συντεταγμένες τα διανύσματα αυτά ορίζονται ως εξής:

$$\mathbf{r}_1 = r_0 [3/2 \quad \sqrt{3}/2 \quad 0]^T \quad (5.3)$$

$$\mathbf{r}_2 = r_0 [3/2 \quad -\sqrt{3}/2 \quad 0]^T \quad (5.4)$$

Τα διανύσματα που ενώνουν το κάθε άτομο με το πλησιέστερο γειτονικό δύναται να εκφραστούν ως εξής:

$$\mathbf{\delta}_1 = (\mathbf{r}_1 - 2\mathbf{r}_2)/3 \quad (5.5)$$

$$\mathbf{\delta}_2 = (\mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_1)/3 \quad (5.6)$$

$$\mathbf{\delta}_3 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/3 \quad (5.7)$$

5.3 ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ

Σύμφωνα με τη μοριακή θεωρία το δυναμικό πεδίο που εμφανίζεται μέσα σε μια νανοκατασκευή γραφενίου, θεωρώντας ότι οι αλληλεπιδράσεις των δεσμών van der Waals είναι αμελητέες, μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση της συνολικής δυναμικής ενέργειας:

$$U = \sum U_r + \sum U_q + \sum U_t \quad (5.8)$$

όπου το U_r παρουσιάζει την ενέργεια λόγω εφελκυσμού των δεσμών, το U_q την ενέργεια λόγω της κάμψης των δεσμών και το U_t την ενέργεια λόγω της στρέψης των δεσμών. Με την υιοθέτηση μόνο των απλών αρμονικών μορφών οι δυναμικές ενέργειες μπορούν να εκφραστούν, αντίστοιχα ως: [62]

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (5.9)$$

$$U_q = \frac{1}{2} k_q (\Delta q)^2 \quad (5.10)$$

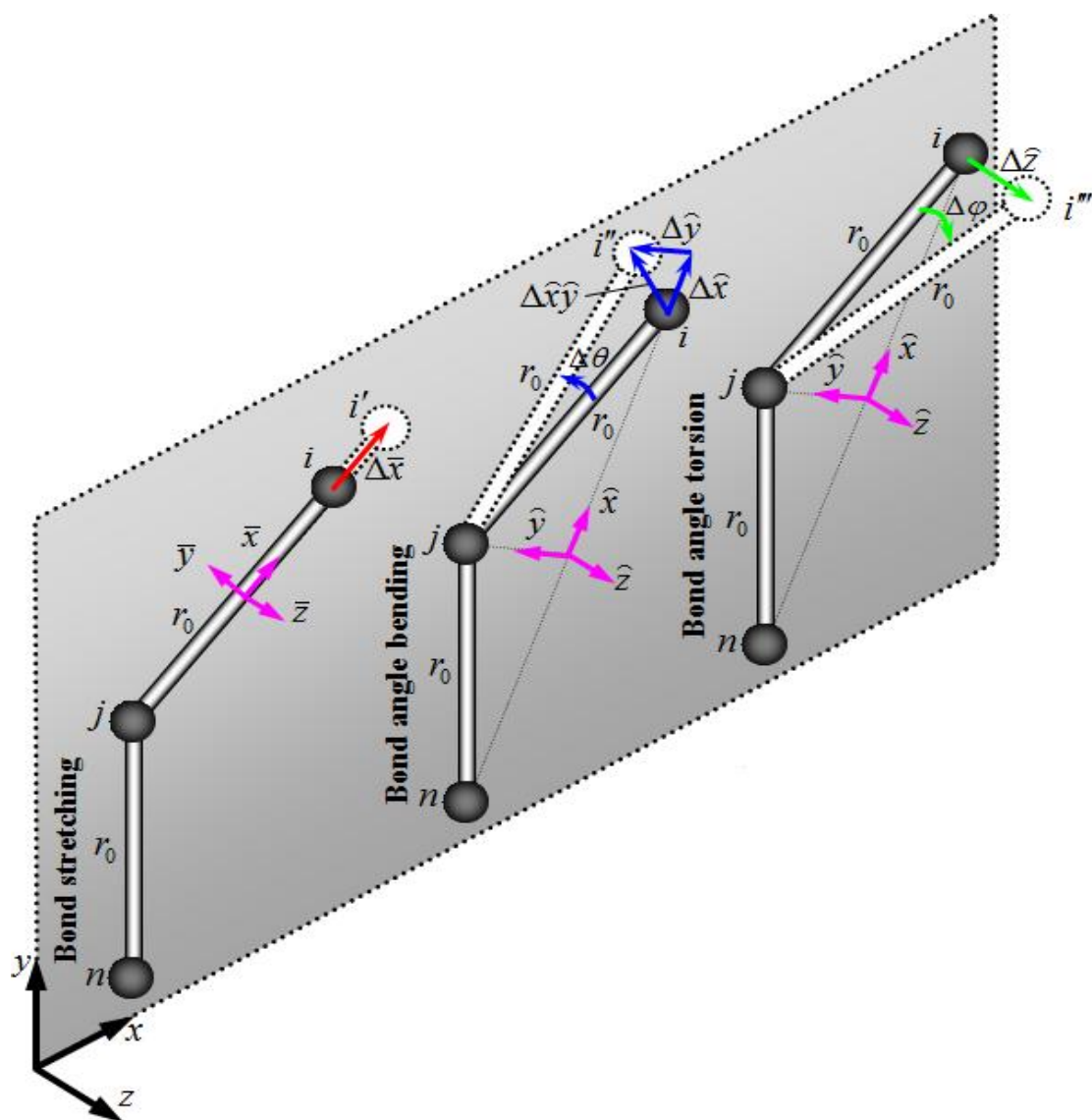
$$U_t = \frac{1}{2} k_t (\Delta f)^2 \quad (5.11)$$

όπου k_r , k_q και k_t είναι οι σταθερές δύναμης ένεκα του εφελκυσμού των δεσμών, της κάμψης των δεσμών και της στρέψης των δεσμών οι οποίες λαμβάνονται ίσες με $k_r = 652 \text{ nN nm}^{-1}$, $k_q = 0.876 \text{ nN nm rad}^{-2}$ and $k_t = 0.278 \text{ nN nm rad}^{-2}$, αντίστοιχα. Παρομοίως, οι παράμετροι Δr , Δq και Δf εκφράζουν τη μεταβολή του μήκους του δεσμού, τη μεταβολή της γωνίας κάμψης του δεσμού και τη μεταβολή της γωνίας στρέψης των δεσμών, αντίστοιχα.

Ας υποθέσουμε ότι η νανοδομή ijn του Σχήματος 5.2 είναι σε ισορροπία. Η νανοδομή αποτελείται από 3 άτομα άνθρακα τα οποία είναι τοποθετημένα στα σημεία i , j , και n . Η απόσταση μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων όταν βρίσκονται σε ισορροπία είναι r_0 .

Παρατηρούμε μια μεταφορά στο χώρο του ανώτερου ατόμου άνθρακα από το σημείο i στα σημεία i' , i'' , και i''' λόγω του εφελκυσμού των δεσμών, λόγω κάμψης των δεσμών και λόγω στρέψης των δεσμών, αντίστοιχα. Το Σχήμα 5.2 παρουσιάζει ξεχωριστά τις τρεις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Προκειμένου να απλοποιηθεί η αριθμητική ανάλυση του προβλήματος, υιοθετήθηκαν δυο διαφορετικά τοπικά συστήματα συντεταγμένων τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 5.2.

Το πρώτο ορίζεται σαν $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ και χρησιμοποιείται για την ανάλυση των αλληλεπιδράσεων του εφελκυσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Παρατηρούμε ότι ο \bar{x} -άξονας του συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων συμπίπτει με τις ij γραμμές. Ο προσανατολισμός του \bar{y} -άξονα δεν έχει καμία σημασία. Το δεύτερο το οποίο ορίζεται σαν $(\acute{x}, \acute{y}, \acute{z})$, χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δεσμών άνθρακα, δηλαδή τη κάμψη των δεσμών και τη στρέψη των δεσμών. Ο \acute{x} -άξονας του συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων συμπίπτει με τις in γραμμές ενώ ο \acute{y} -άξονας βρίσκεται στο ijn επίπεδο.



Σχήμα 5.2: Ανάλυση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων σε τοπικά συστήματα συντεταγμένων

Σύμφωνα με αυτά τα δυο τοπικά συστήματα συντεταγμένων η μεταβολή του μήκους, η μεταβολή και η μεταβολή της γωνία στρέψης των δεσμών μπορεί να εκφραστούν αντίστοιχα ως εξής:

$$\Delta r = \Delta \bar{x} \quad (5.12)$$

$$\Delta q = \frac{\Delta \hat{y}}{r_0} = \frac{\sqrt{(\Delta \hat{x})^2 + (\Delta \hat{y})^2}}{r_0} \quad (5.13)$$

$$\Delta f = \frac{\Delta z}{r_0} \quad (5.14)$$

όπου $\Delta \bar{x}$ είναι το μήκος της $i\bar{i}'$ γραμμής η οποία αντιστοιχεί στη μετατόπιση του ανώτερου ατόμου άνθρακα κατά μήκος του \bar{x} -άξονα εξαιτίας της αλληλεπίδρασης εφελκυσμού του δεσμού. Επιπλέον το $\Delta x'y'$ είναι το μήκος της $i\bar{i}''$ γραμμής που βρίσκεται στο επίπεδο $x'y'$, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης κάμψης των δεσμών. Οι μεταβολές $\Delta x'$ και $\Delta y'$ παρουσιάζουν τη μετατόπιση του άνω ατόμου άνθρακα κατά μήκος του x' -άξονα και του y' -άξονα, αντίστοιχα, για την περίπτωση όπου η γωνία των δεσμών κάμπτεται. Καταλήγοντας, το $\Delta z'$ είναι το μήκος της $i\bar{i}'''$ γραμμής, το οποίο αντιστοιχεί στο άνω άτομο άνθρακα κατά μήκος του z' -άξονα λόγω της αλληλεπίδρασης στρέψης των δεσμών.

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (5.9) έως (5.14) στην εξίσωση (5.8) προκύπτει η ακόλουθη κατάλληλα μετασχηματισμένη θεμελιώδης εξίσωση:

$$U = \sum \frac{1}{2} k_r (\Delta \bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta x')^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta y')^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_t}{r_0^2} (\Delta z')^2 \quad (5.15)$$

Είναι προφανές ότι ο δεύτερος από τους τέσσερις δυναμικούς όρους που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά της παραπάνω εξίσωσης, παράγει τους αντίστοιχους συντελεστές δυσκαμψίας, ίσους με:

$$k_{\bar{x}} = k_r \quad (5.16)$$

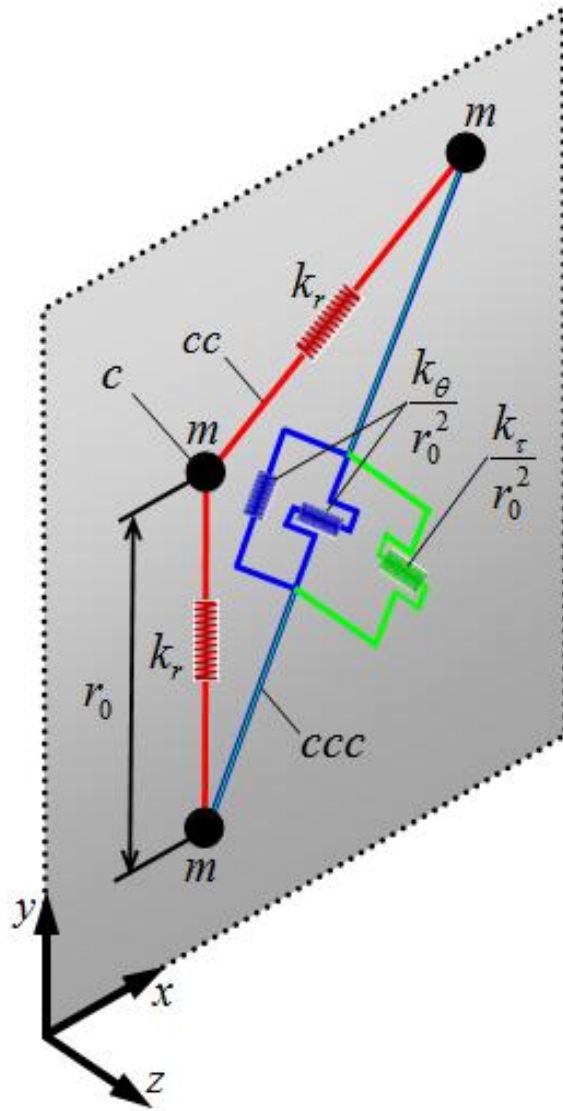
$$k_{x'} = \frac{k_q}{r_0^2} \quad (5.17)$$

$$k_{y'} = \frac{k_q}{r_0^2} \quad (5.18)$$

$$k_{z'} = \frac{k_t}{r_0^2} \quad (5.19)$$

5.4 ΥΙΟΘΕΤΟΥΜΕΝΑ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Προκειμένου να συμπεριλάβουμε τους προαναφερόμενες παραμέτρους δυσκαμψίας στην ανάλυση των φύλλων γραφενίου, θα χρησιμοποιηθούν δύο είδη πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου. Τα στοιχεία αυτά τα οποία δηλώνονται σαν *cc* και *ccc* στο Σχήμα 5.3, είναι γραμμικά στοιχεία, ορίζονται από δυο κόμβους και έχουν έξι βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο δηλαδή τις τρεις μετατοπίσεις [62].



Σχήμα 5.3: Προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων άνθρακα μέσω των προτεινόμενων στοιχείων τύπου ελατηρίου και μάζας.

Τα στοιχεία *cc* χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων εφελκυσμού των δεσμών και έχουν το ακόλουθο μητρώο δυσκαμψίας σε σχέση με το τριών διαστάσεων τοπικό σύστημα συντεταγμένων τους $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$:

$$\mathbf{K}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{xyz}^{cc} & -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} \\ -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} & \mathbf{k}_{xyz}^{cc} \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

όπου:

$$\mathbf{k}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} k_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

Τα στοιχεία ccc χρησιμοποιούνται για την ταυτόχρονη προσομοίωση της κάμψης και στρέψης των δεσμών και το μητρώο δυσκαμψίας τους, που εκφράζεται από των τριών διαστάσεων σύστημα συντεταγμένων $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, είναι:

$$\mathbf{K}_{xyz}^{sss} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{xyz}^{sss} & -\mathbf{k}_{xyz}^{sss} \\ -\mathbf{k}_{xyz}^{sss} & \mathbf{k}_{xyz}^{sss} \end{bmatrix} \quad (5.22)$$

όπου:

$$\mathbf{k}_{xyz}^{sss} = \frac{1}{r_0^2} \begin{bmatrix} k_q & 0 & 0 \\ 0 & k_q & 0 \\ 0 & 0 & k_t \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

Καταλήγοντας, ειδικά σημειακά πεπερασμένα στοιχεία μάζα τριών βαθμών ελευθερίας, τα οποία συμβολίζονται με c, τοποθετούνται στις ατομικές θέσεις άνθρακα προκειμένου να προσομοιώσουν την αδρανειακή επίδραση των ατόμων άνθρακα..

Τα στοιχεία αυτά απαρτίζονται από ένα κόμβο και το μητρώο της μάζας τους το οποίο εκφράζεται από το παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων (x, y, z) έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\mathbf{M}_{xyz}^c = \begin{bmatrix} \mathbf{m}_{xyz}^c & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (5.24)$$

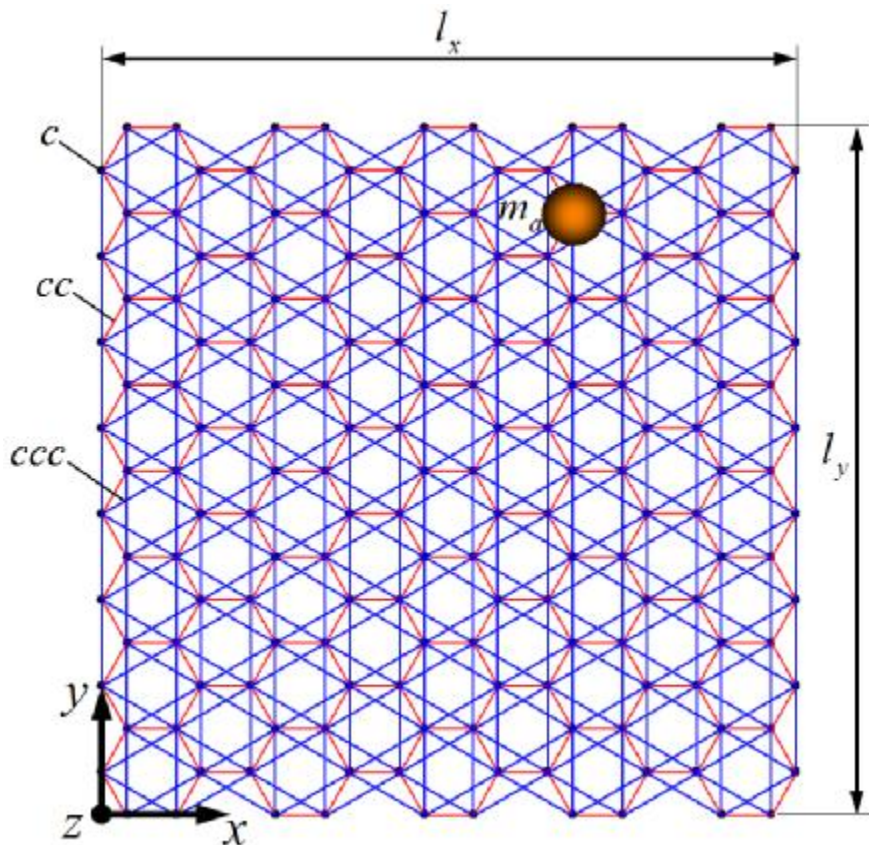
όπου:

$$\mathbf{m}_{xyz}^c = \begin{bmatrix} m & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{bmatrix} \quad (5.25)$$

Το ποσό της μάζας m του παραπάνω μητρώου ισούται με τη μάζα του ατόμου άνθρακα $m_c = 1.9943 \times 10^{-26}$ kg όταν δεν είναι προσκολλημένο κάποιο άλλο πρόσθετο νανοσωματίδιο στο συγκεκριμένο σημείο. Στην αντίθετη περίπτωση θεωρούμε $m = m_c + m_a$ όπου m_a είναι το μέγεθος της μάζας του πρόσθετου προς ανίχνευση νανοσωματιδίου. Για λόγους ευκολίας, ας εισάγουμε σε αυτό το σημείο το αδιάστατο μέγεθος της προστιθέμενης μάζας m_a :

$$m_a^* = \frac{m_a}{m_c} \quad (5.26)$$

Στο Σχ. 5.4 απεικονίζεται ένα ολοκληρωμένο πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων για ένα φύλλο γραφενίου, με μια μάζα στην επιφάνεια του, διατάσεων περίπου $2\text{nm} \times 2\text{nm}$.



Σχήμα 5.4: Πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων για τη προσομοίωση του γραφενίου.

Στη συνέχεια, προκειμένου να ολοκληρωθεί η αριθμητική διατύπωση του υπό εξέταση προβλήματος, κατασκευάζουμε το σύστημα γραμμικών εξισώσεων λαμβάνοντας υπ' όψη τη γνωστή γεωμετρία του γραφενίου, δηλαδή τις θέσεις των ατόμων άνθρακα. Έπειτα οι μητρικές εξισώσεις όλων των στοιχείων c , cc και ccc στοιχείο γραφενίου αφού μετασχηματισθούν στο παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων (x, y, z) συναρμολογούνται στην ακόλουθη μητρική εξίσωση ελεύθερης ταλάντωσης:

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{U}} + \mathbf{K}\mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (5.27)$$

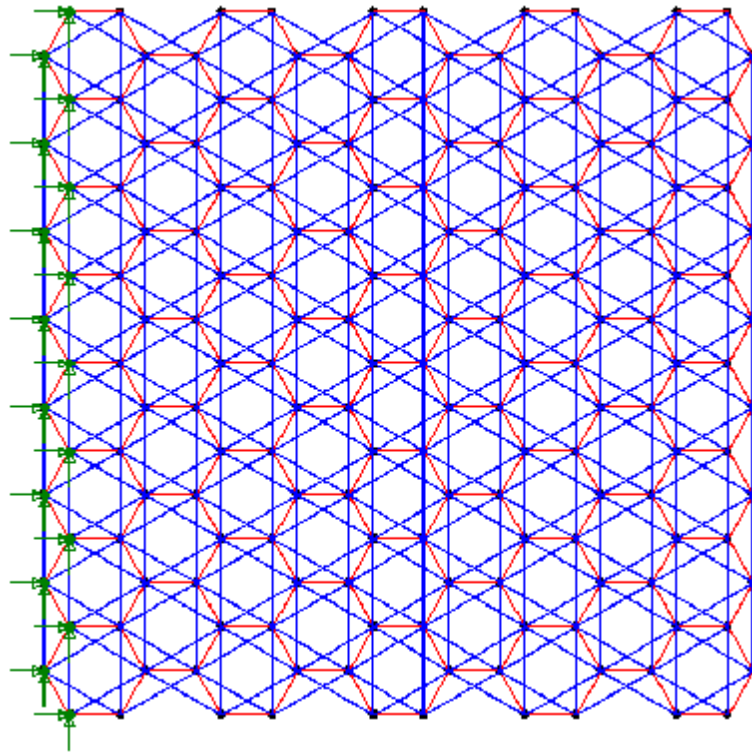
όπου \mathbf{M} και \mathbf{K} είναι τα συναρμολογημένα μητρώα μάζας και δυσκαμψίας, αντίστοιχα ενώ το \mathbf{U} είναι το διάνυσμα μετατόπισης.. Η άνω τελεία συμβολίζει την παράγωγο σε σχέση με το χρόνο. Προφανώς η παραπάνω εξίσωση δεν λαμβάνει υπόψη φαινόμενα απόσβεσης.

Το πρόβλημα των ιδιοτιμών μπορεί να λυθεί με την εφαρμογή των συνοριακών συνθηκών στην τελευταία εξίσωση και έτσι οι φυσικές συχνότητες και οι αντίστοιχες ιδιομορφές μπορούν να καθοριστούν [62].

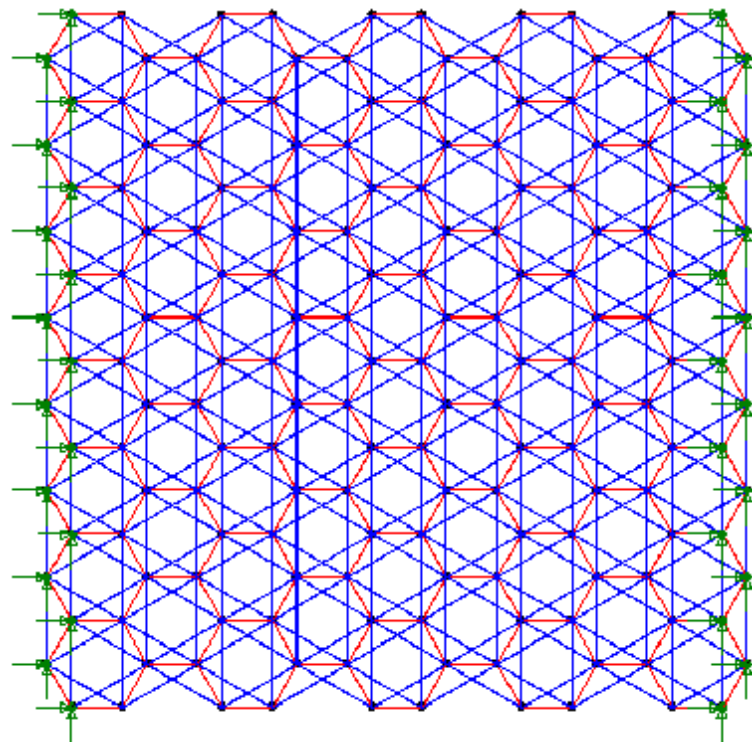
6. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Κατά τη διάρκεια της παρούσας πτυχιακής αναπτύχθηκαν μοντέλα σχεδόν τετραγωνικών φύλλων γραφενίου δύο διαφορετικών μεγεθών. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν δύο διαφορετικά φύλλα γραφενίου διαστάσεων $2\text{nm}\times 2\text{nm}$ και $5\text{nm}\times 5\text{nm}$ περίπου, για να διερευνηθεί η επίδραση του νανομεγέθους του γραφενίου. Εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις στηρίξεων η μονή και η διπλή πάκτωση. Εξετάστηκε εκτενώς η περίπτωση κατά την οποία οι zigzag ακμές του γραφενίου είναι δεσμευμένες καθότι τα αποτελέσματα που προέκυπταν για την περίπτωση στήριξης των armchair πλευρών του γραφενίου είχαν απειροελάχιστες διαφορές.

Στο Σχ. 6.1(α) και (β) απεικονίζεται το $2\text{nm}\times 2\text{nm}$ μοντέλο γραφενίου για μονόπακτη και αμφίπακτη στήριξη, αντίστοιχα. Πιο κάτω, στο Σχ. 6.2(α) και (β) παρουσιάζεται το $5\text{nm}\times 5\text{nm}$ μοντέλο γραφενίου για μονόπακτη και αμφίπακτη στήριξη, αντίστοιχα.

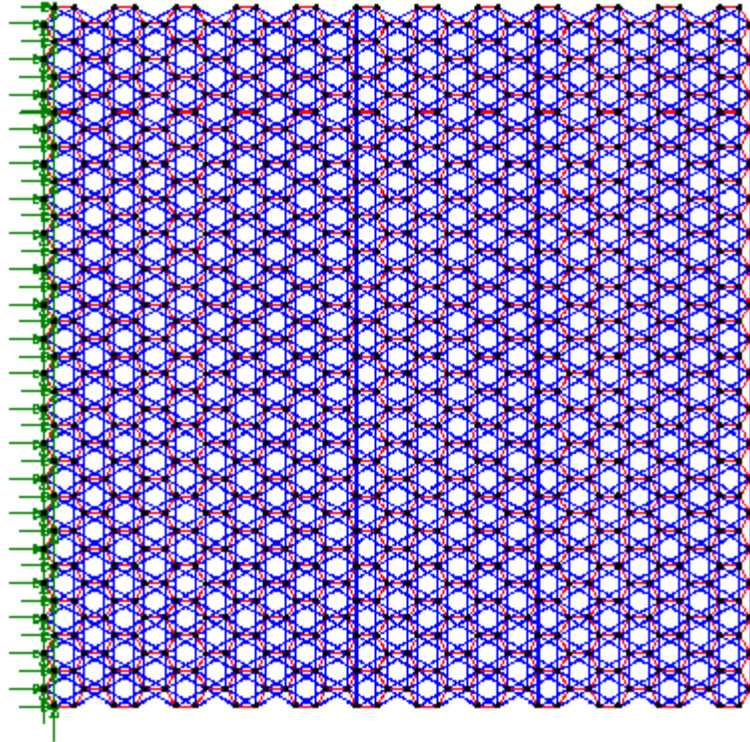


(α)

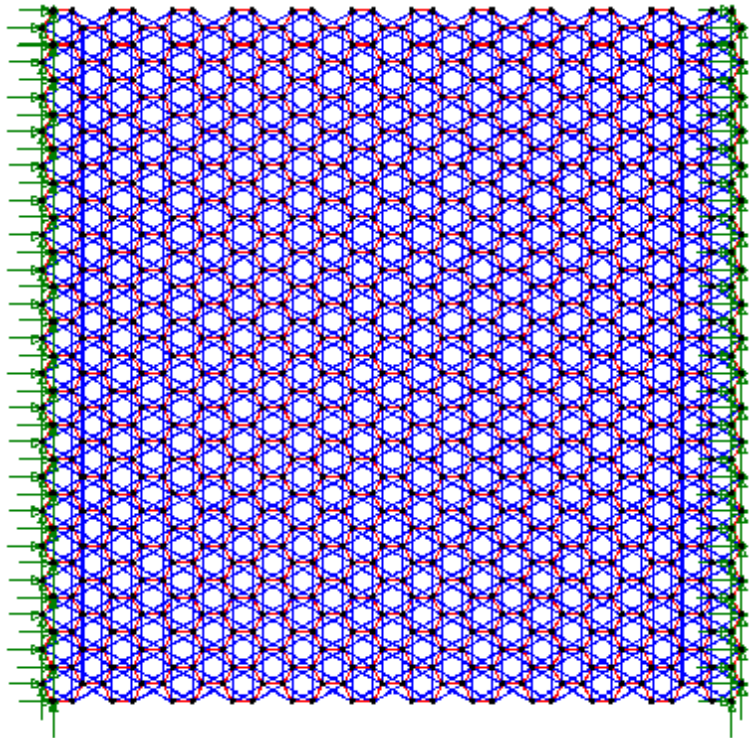


(β)

Σχήμα 6.1: Φύλλο γραφενίου διαστάσεων 2nm×2nm: (α) Μονόπακτο και (β) αμφίπακτο.



(α)



(β)

Σχήμα 6.2: Φύλλο γραφενίου διαστάσεων 5nm×5nm: (α) Μονόπακτο και (β) αμφίπακτο.

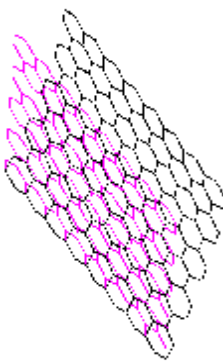
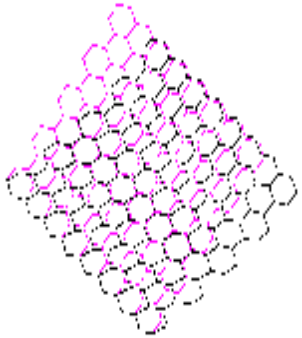
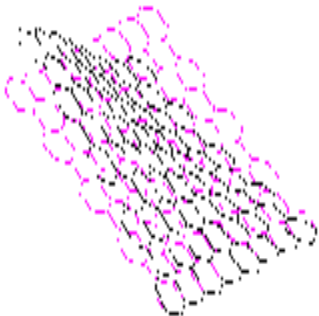
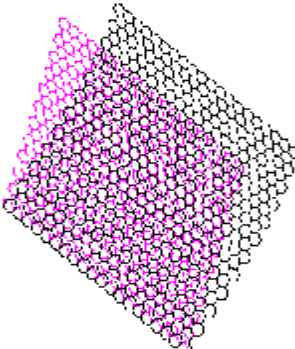
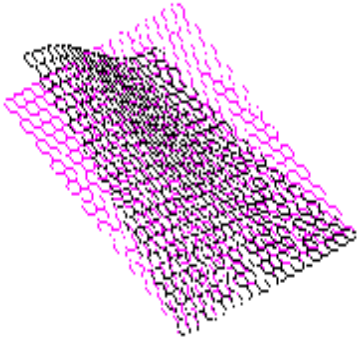

6.1 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ

Αρχικά υπολογίζονται οι τρεις πρώτες ιδιοσυχνότητες του καθαρού τετραγωνικού φύλλου γραφενίου για τα μεγέθη $2\text{nm}\times 2\text{nm}$ και $5\text{nm}\times 5\text{nm}$ και για τη περίπτωση μονόπακτης και αμφίπακτης στήριξης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.

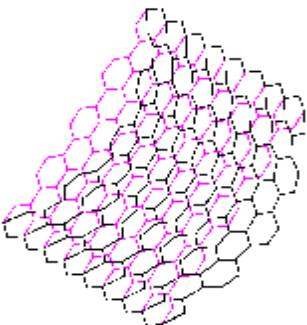
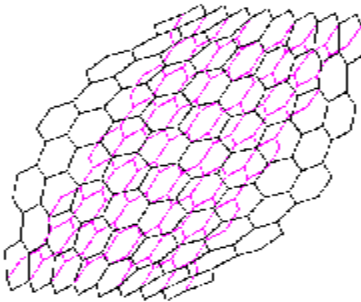
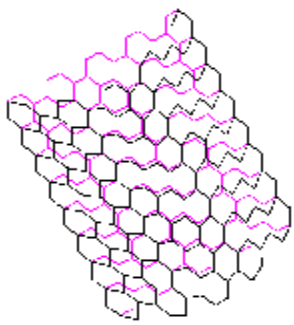
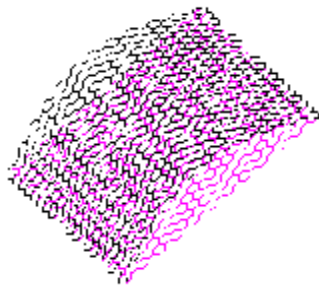
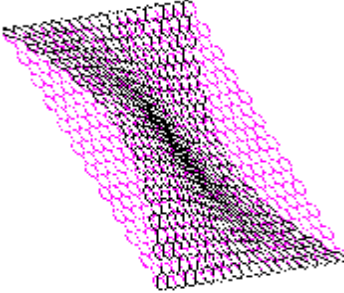
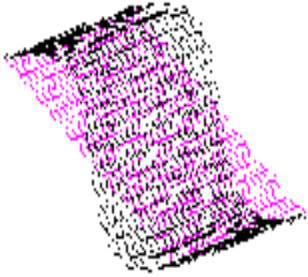
Πίνακας 6.1: Τρεις πρώτες ιδιοσυχνότητες μονόπακτου και αμφίπακτου γραφενίου.

Ιδιοσυχνότητες (GHz)				
f_n	Μονόπακτο φύλλο γραφενίου		Αμφίπακτο φύλλο γραφενίου	
	$2\text{nm}\times 2\text{nm}$	$5\text{nm}\times 5\text{nm}$	$2\text{nm}\times 2\text{nm}$	$5\text{nm}\times 5\text{nm}$
1	961.0	114.0	2022.2	233.3
2	1692.0	253.3	2719.5	324.3
3	2086.6	341.4	3556.3	465.3

Είναι φανερό ότι για την περίπτωση του αμφίπακτου φύλλου γραφενίου οι ιδιοσυχνότητες που υπολογίζονται είναι μεγαλύτερες και μάλιστα τουλάχιστον διπλάσιες σε σχέση με τη μονόπακτη στήριξη. Στο Σχ. 6.3 και 6.4 απεικονίζονται οι τρεις πρώτες ιδιόμορφες που ελήφθησαν για τη περίπτωση μονής πάκτωσης και διπλής πάκτωσης, αντίστοιχα, του καθαρού γραφενίου.

Μέγεθος	Ιδιομορφές μονόπακτων φύλλων γραφενίου		
	1η	2η	3η
2nm×2nm			
5nm×5nm			

Σχήμα 6.3: Ιδιομορφές μονόπακτου καθαρού φύλλου γραφενίου.

Μέγεθος	Ιδιομορφές μονόπακτων φύλλων γραφενίου		
	1η	2η	3η
2nm×2nm			
5nm×5nm			

Σχήμα 6.4: Ιδιομορφές αμφίπακτου καθαρού φύλλου γραφενίου.

6.2 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ 2nm×2nm ΜΕ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ

Στη παράγραφο αυτή γίνεται η θεώρηση ότι σε κάποια ατομική θέση η οποία καθορίζεται από τις συντεταγμένες (x, y) εναποτίθεται μία μάζα m_a .

Η μάζα αυτή για λόγους ευκολίας μπορεί να προσδιορισθεί από την αδιάστατη παράμετρο:

$$m_a^* = \frac{m_a}{m_c} \quad (6.1)$$

όπου m_c είναι η μάζα του ατόμου του άνθρακα ίση με $m_c = 1.9943 \times 10^{-26}$ kg. Οι ιδιοσυχνότητες και οι ιδιομορφές του συστήματος φύλλου γραφενίου-μάζας υπολογίζονται παραμετρικά αναφορικά με τη θέση της μάζας αλλά και το μέγεθος της.

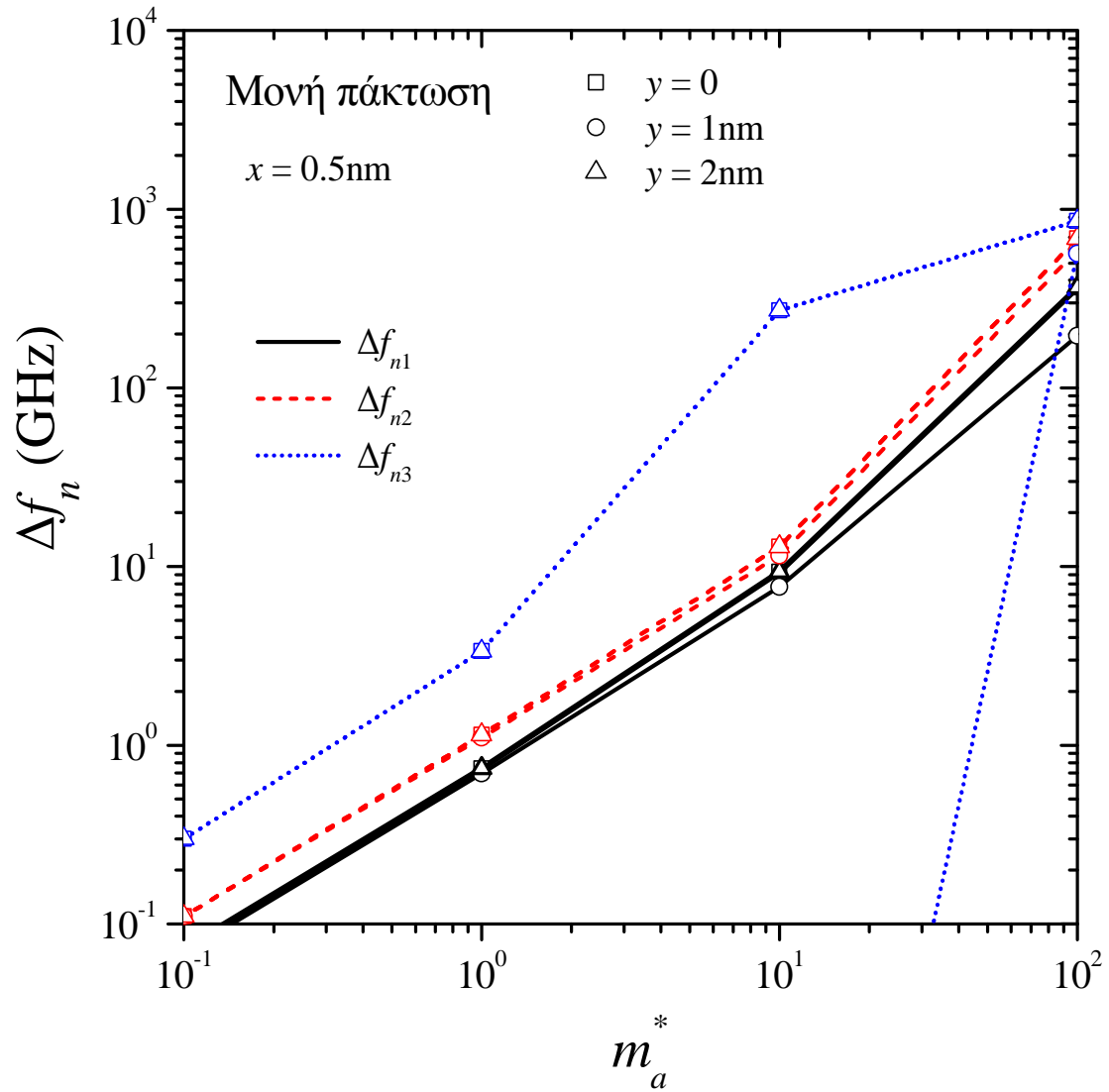
Για να φανερωθεί η επίδραση της μάζας τα αποτελέσματα επικεντρώνονται στον υπολογισμό της μεταβολής Δf_{ni} των πρώτων τριών ιδιοσυχνοτήτων $i = 1, 2, 3$ οι οποίες δύναται να υπολογισθούν βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$\Delta f_{ni} = f_{ni}(m_a^* = 0) - f_{ni}(m_a^* > 0) \quad (6.2)$$

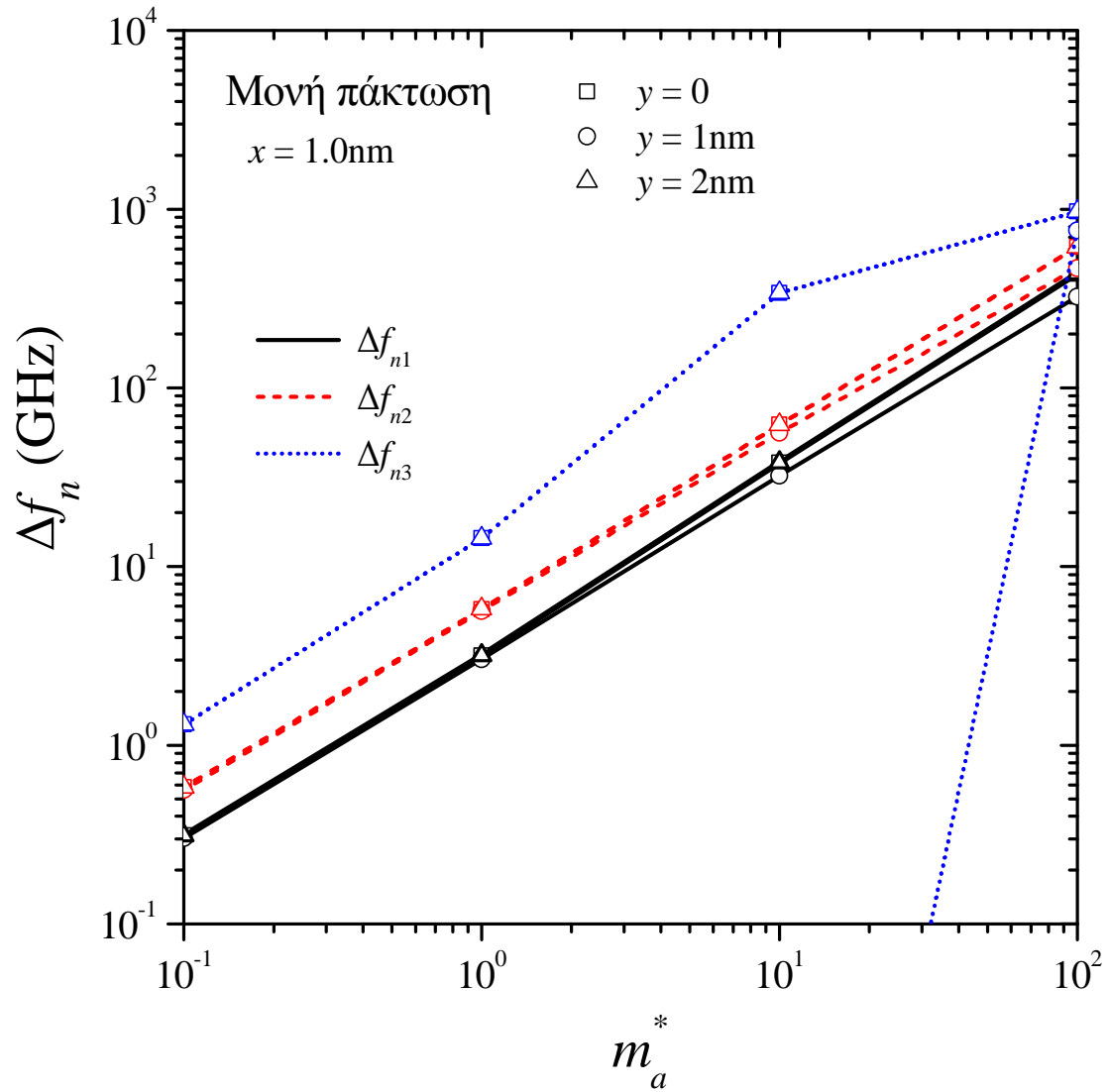
Στα Σχ. 6.5, 6.6, 6.7 και 6.8 απεικονίζεται η μεταβολή των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος γραφενίου-μάζας σε σχέση με το αδιάστατο μέγεθος της μάζας m_a^* και την κατακόρυφη θέση της μάζας y , θεωρώντας μονή πάκτωση και οριζόντια θέση μάζας x ίση με 0.5, 1.0, 1.5 και 2nm, αντίστοιχα.

Από τα συγκεκριμένα διαγράμματα γίνεται εμφανές ότι καθώς το μέγεθος της μάζας αυξάνει λογαριθμικά, η μεταβολή των ιδιοσυχνοτήτων αυξάνει με παρόμοιο τρόπο. Γενικά, όσο η μάζα πλησιάζει προς το ελεύθερο άκρο του γραφενίου, τόσο αυξάνουν οι μεταβολές των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων. Τέλος η τρίτη ιδιοσυχνότητα μοιάζει να δίνει, υπό προϋποθέσεις, τη μέγιστη μεταβολή.

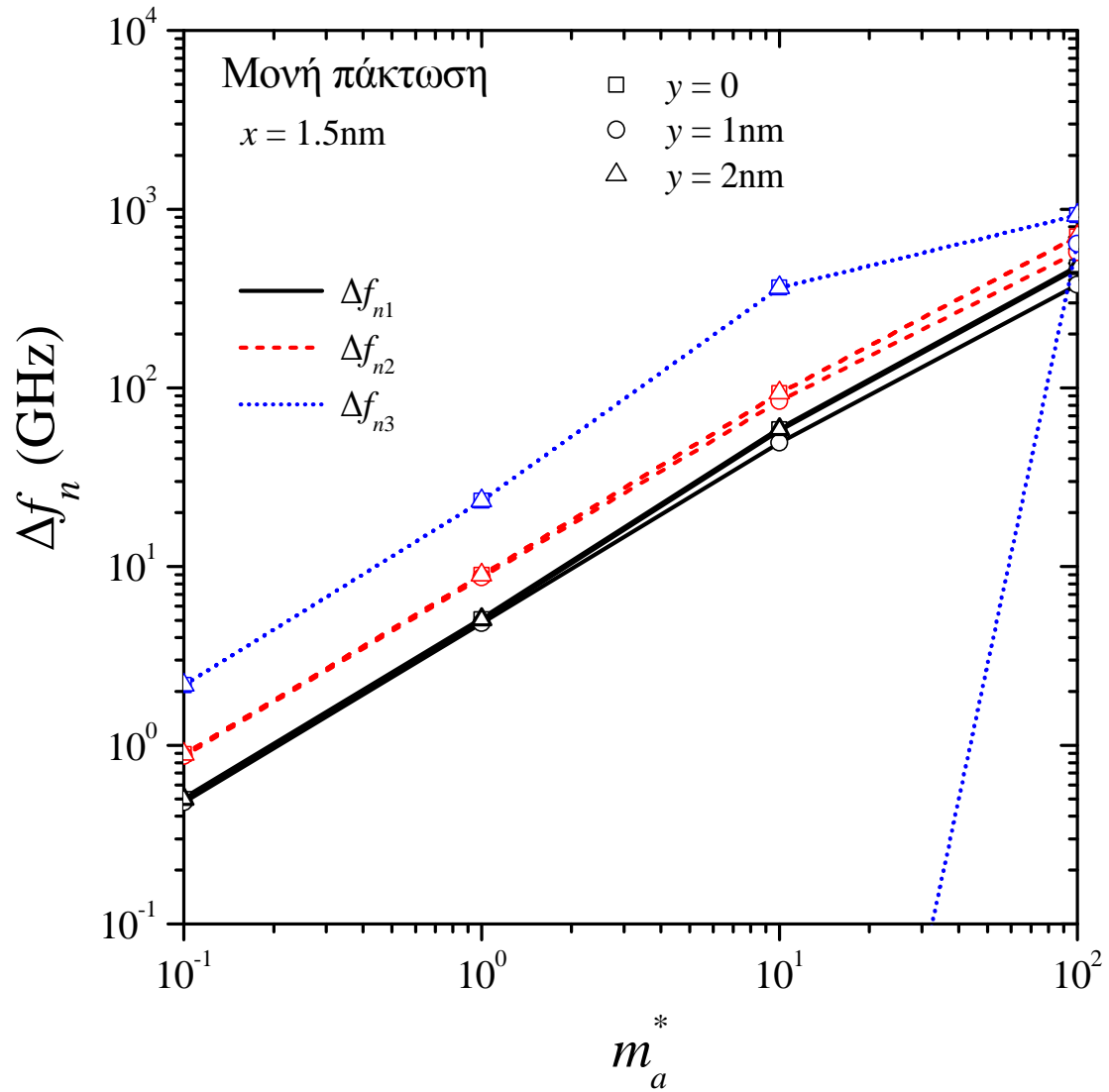
Στο Σχ. 6.9 παρουσιάζονται οι διάφορες ιδιομορφές που ελήφθησαν για τη περίπτωση μονής πάκτωσης, για διάφορα μεγέθη προστιθέμενης μάζας και για τη περίπτωση που η μάζα βρίσκεται σε κεντρική θέση στο ελεύθερο άκρο. Η επίδραση της μάζας γίνεται εμφανής κυρίως για μεγάλα μεγέθη αυτής.



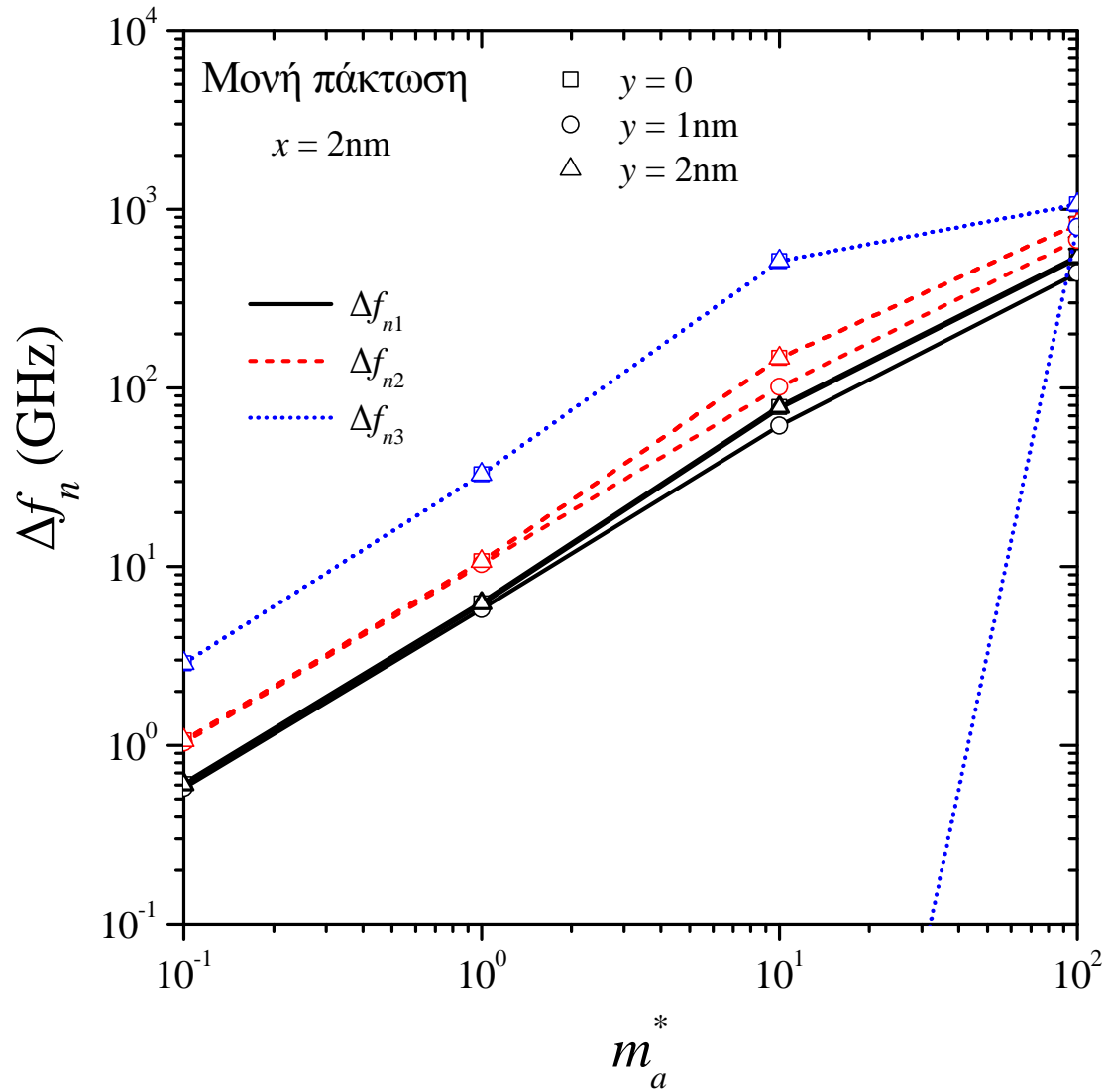
Σχήμα 6.5: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 0.5\text{nm}$.



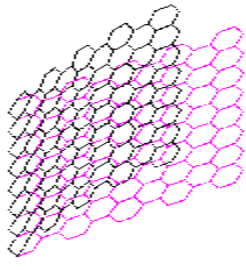
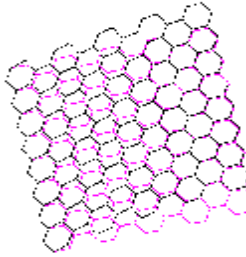
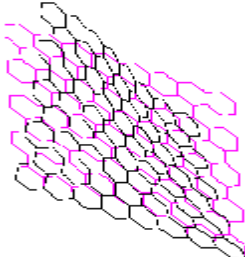
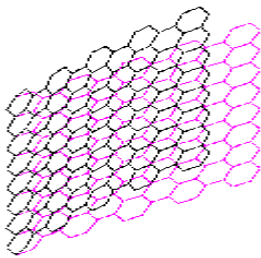
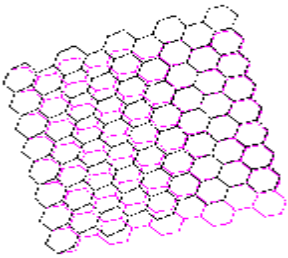
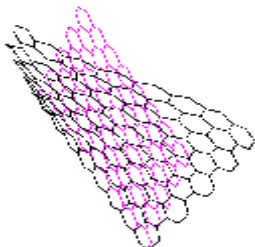
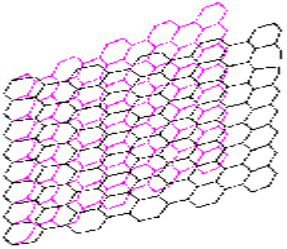
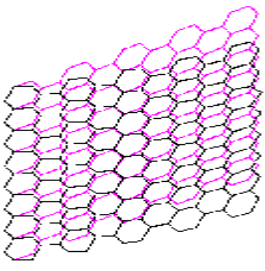
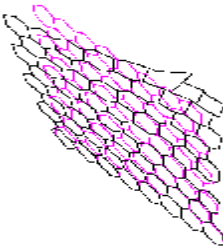
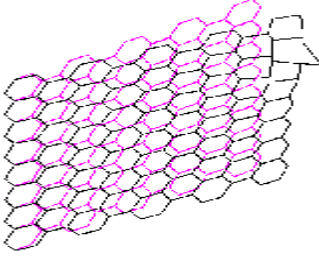
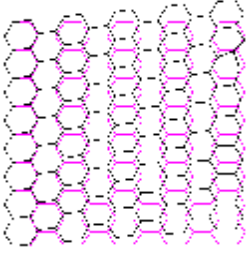
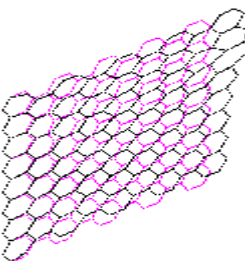
Σχήμα 6.6: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1.0\text{nm}$.



Σχήμα 6.7: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1.5\text{nm}$.



Σχήμα 6.8: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 2.0\text{nm}$.

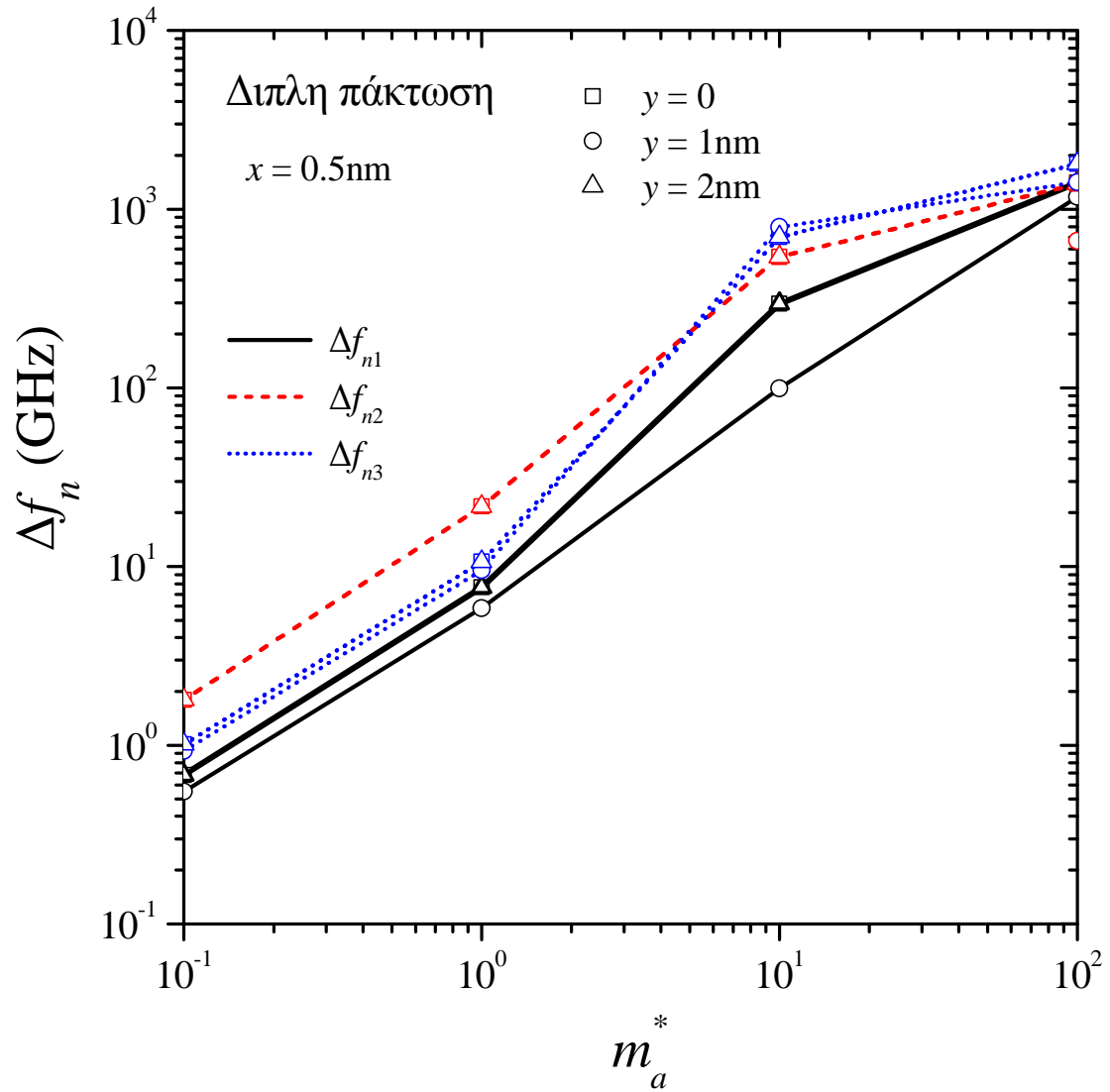
Μέγεθος μάζας	Ιδιομορφές		
	1η	2η	3η
$m_a=10^{-1}$			
$m_a=10^0$			
$m_a=10^1$			
$m_a=10^2$			

Σχήμα 6.9 Τρεις πρώτες ιδιομορφές μονόπακτου φύλλου γραφενίου μεγέθους $2\text{nm}\times 2\text{nm}$ με μια εναποτιθέμενη μάζα στο άκρο του.

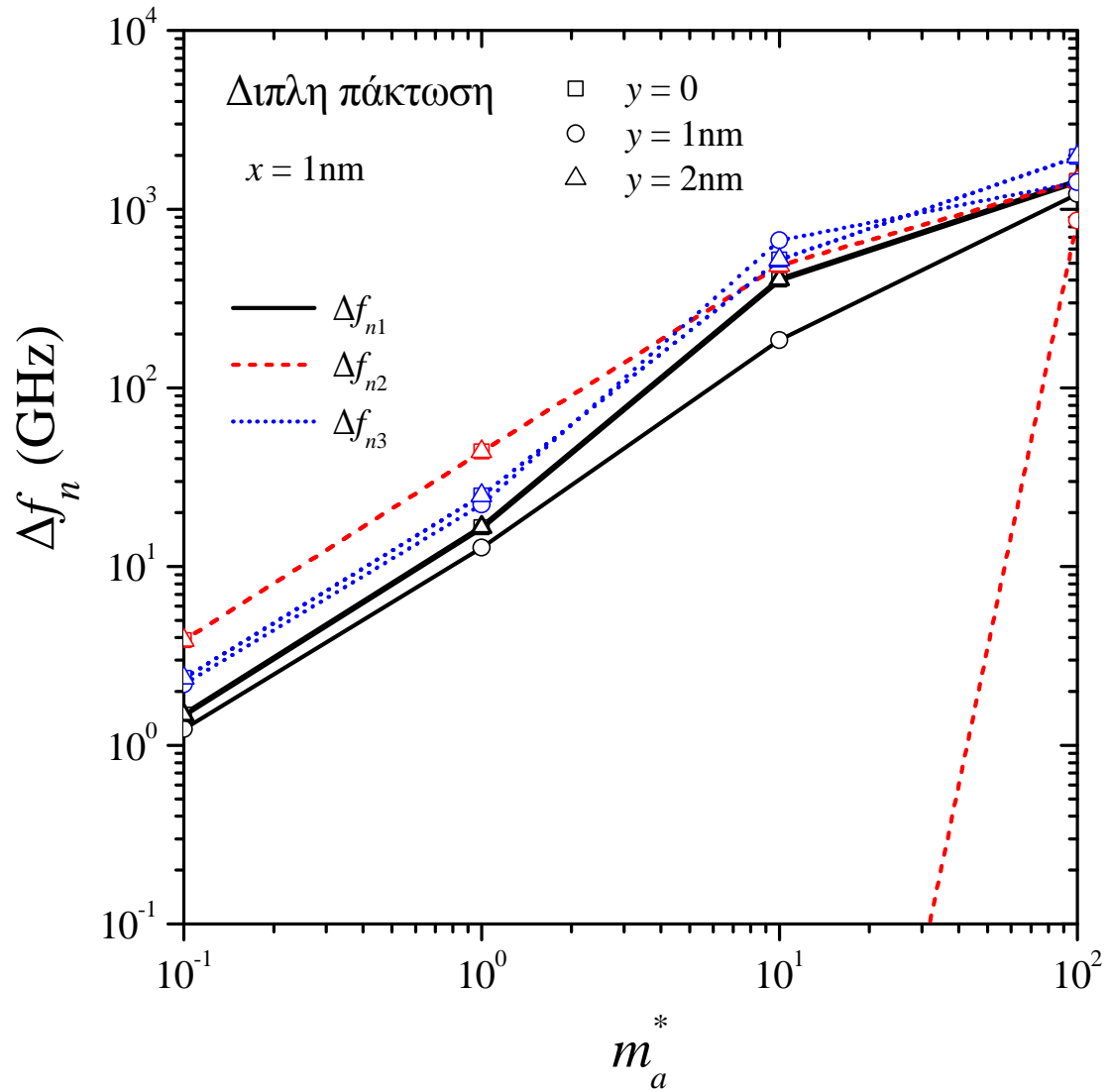
Στα Σχ. 6.10, 6.11 και 6.12 απεικονίζεται η μεταβολή των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος γραφενίου-μάζας σε σχέση με το αδιάστατο μέγεθος της μάζας m_a^* και την κατακόρυφη θέση της μάζας y , θεωρώντας διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση μάζας x ίση με 0.5, 1.0 και 1.5, αντίστοιχα.

Σε γενικές γραμμές η διπλή πάκτωση οδηγεί σε μεγαλύτερες μεταβολές ιδιοσυχνοτήτων. Και για τη διπλή πάκτωση η λογαριθμική αύξηση στο μέγεθος της εναποτιθέμενης μάζας οδηγεί σε λογαριθμική αύξηση των μεταβολών των τριών ιδιοσυχνοτήτων. Γενικά μεγαλύτερες μεταβολές παρατηρούνται για κεντρικές θέσεις της εναποτιθέμενης μάζας ενώ η μέγιστη μεταβολή παρατηρείται στην Τρίτη ιδιοσυχνότητα.

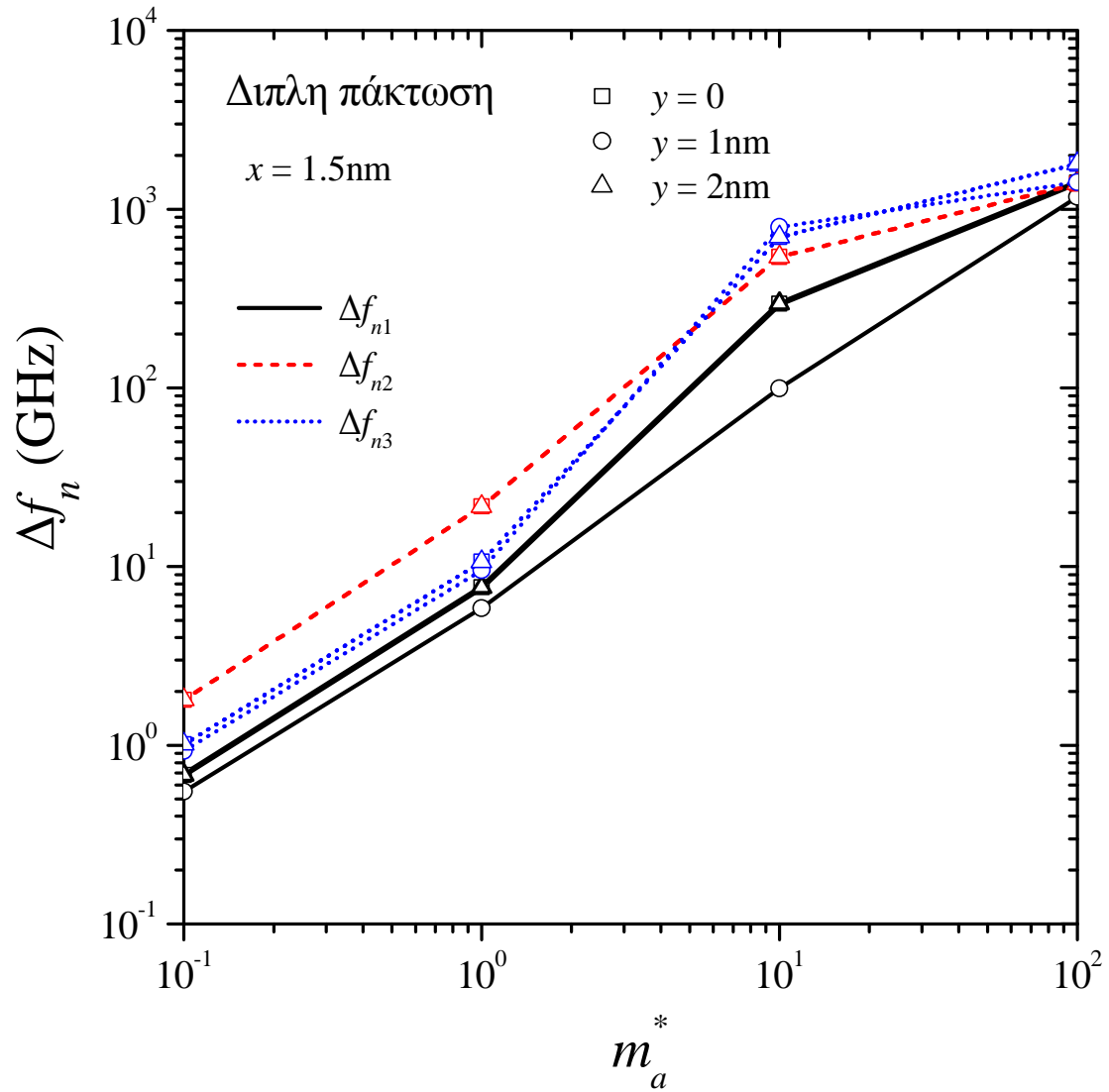
Στο Σχ. 6.13 παρουσιάζονται οι διάφορες ιδιομορφές που ελήφθησαν για τη περίπτωση διπλής πάκτωσης, για διάφορα μεγέθη προστιθέμενης μάζας και για τη περίπτωση που η μάζα βρίσκεται σε κεντρική θέση του γραφενίου. Η επίδραση της προσθήκης της μάζας δεν είναι τόσο εμφανής στις ιδιομορφές όσο στη μονή πάκτωση.



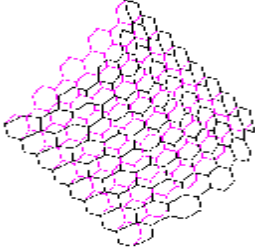
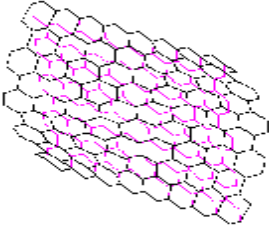
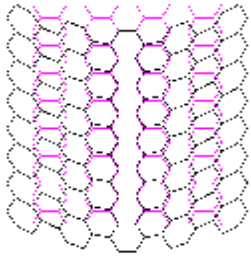

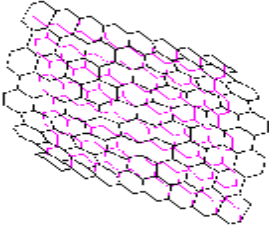
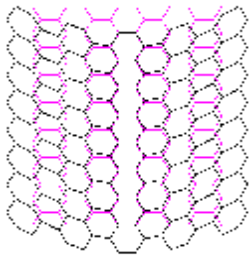
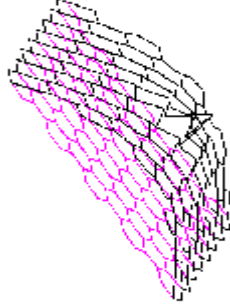

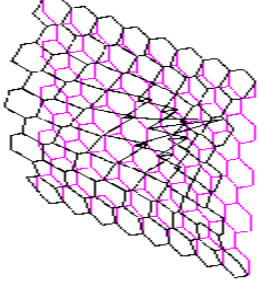
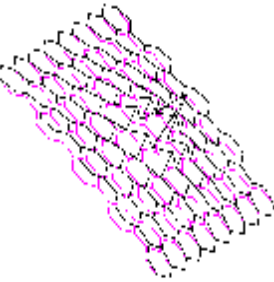

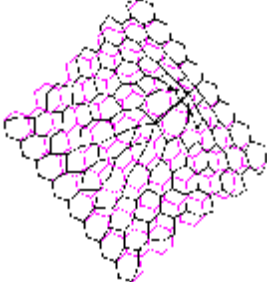
Σχήμα 6.10: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 0.5\text{nm}$.



Σχήμα 6.11: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1.0\text{nm}$.



Σχήμα 6.12: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1.5\text{nm}$.

Μέγεθος μάζας	Ιδιομορφές		
	1η	2η	3η
$m_a=10^{-1}$			
$m_a=10^0$			
$m_a=10^1$			
$m_a=10^2$			

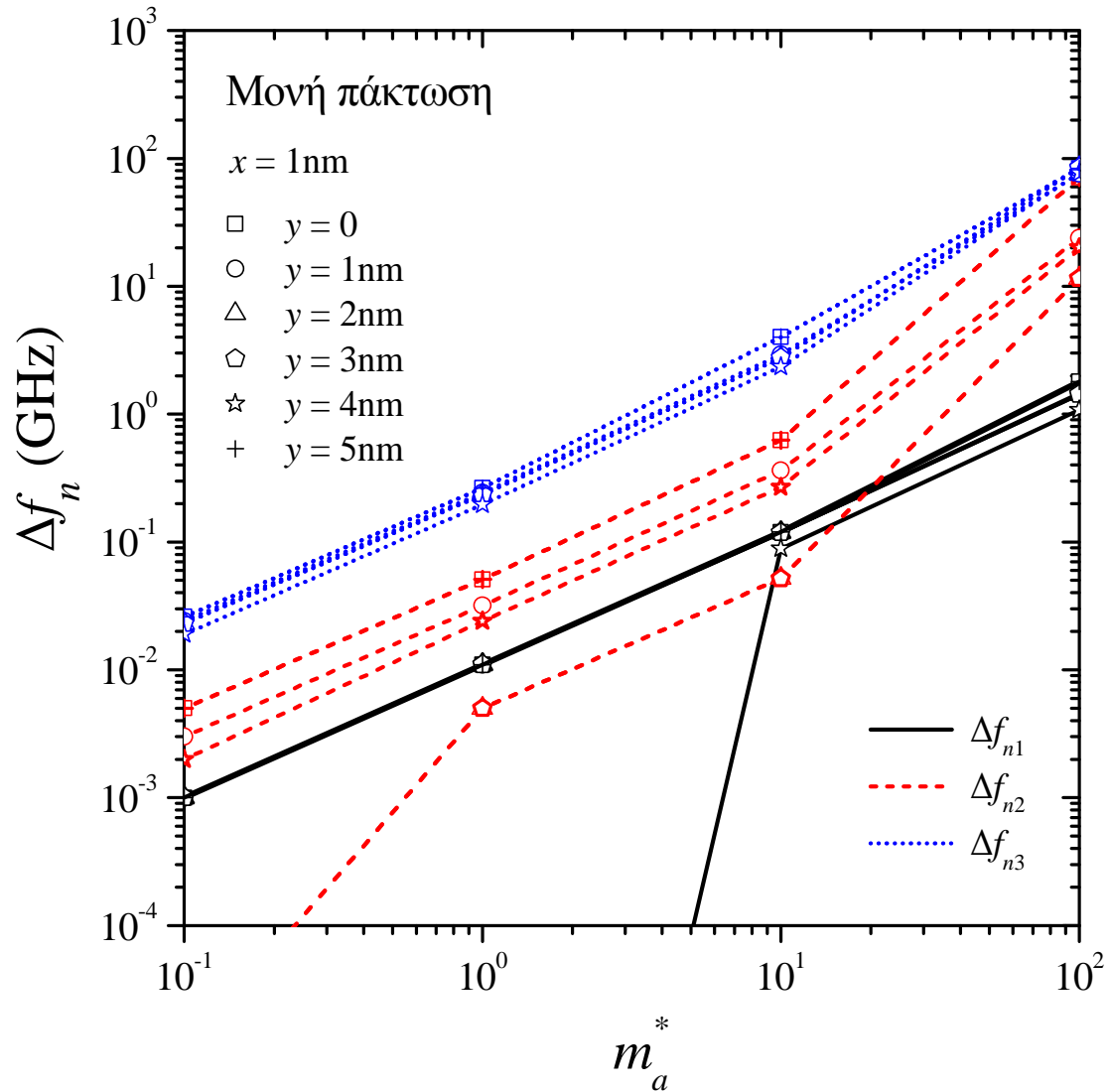
Σχήμα 6.13: Τρεις πρώτες ιδιομορφές αμφίπακτου φύλλου γραφενίου μεγέθους $2\text{nm} \times 2\text{nm}$ με μια εναποτιθέμενη μάζα στο μέσον του.

6.3 ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ 5nm×5nm ΜΕ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗ ΜΑΖΑ

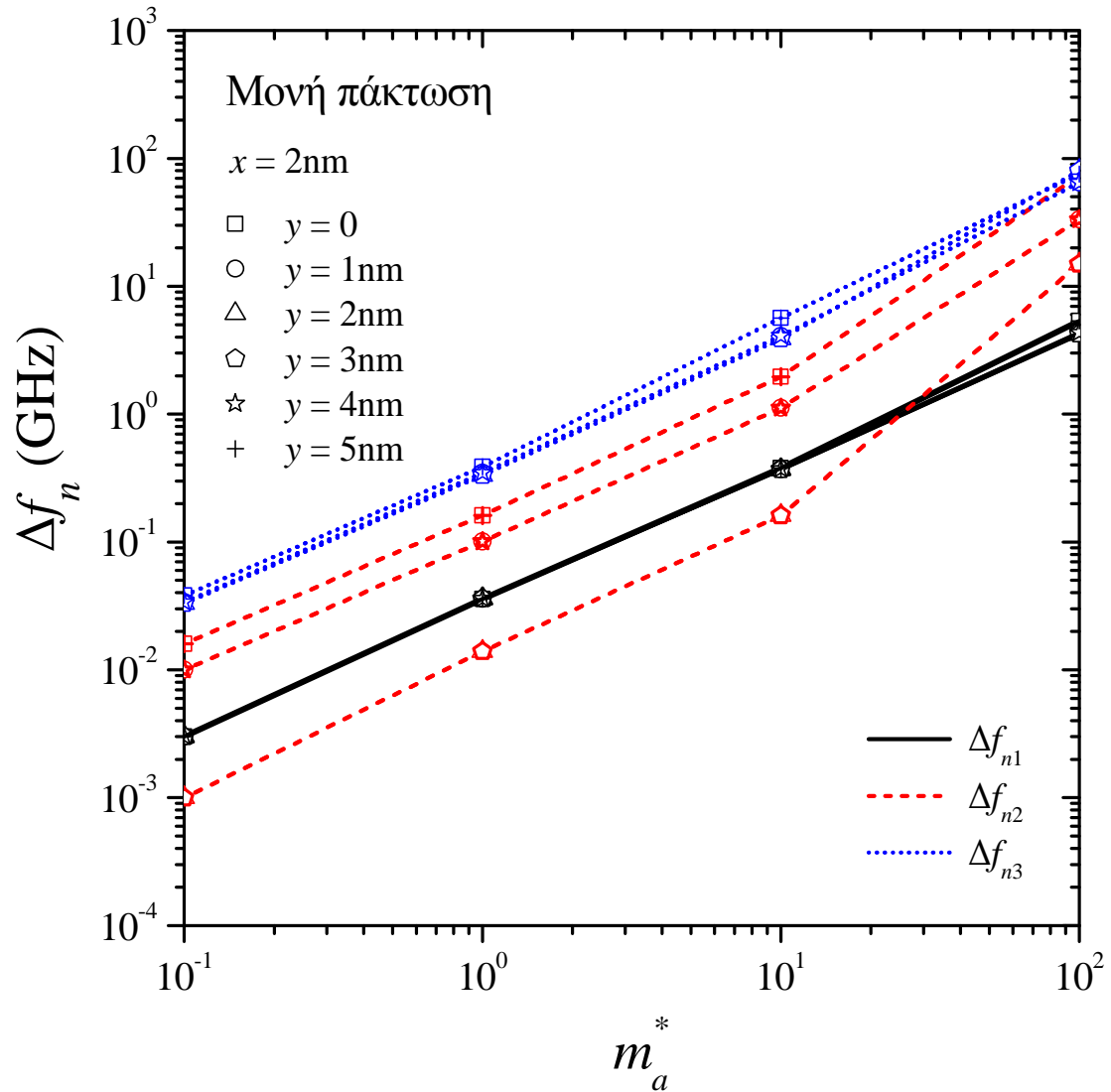
Στη παράγραφο αυτή γίνεται η παρουσίαση ανάλογων αποτελεσμάτων που αφορούν φύλλο γραφενίου μεγέθους 5nm×5nm. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι πιθανές θέσεις (x, y) της προστιθέμενης μάζας είναι προφανώς περισσότερες καθώς και η επιφάνεια του εξεταζόμενου γραφενίου είναι μεγαλύτερη.

Στα Σχ. 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 και 6.18 απεικονίζεται η μεταβολή των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος γραφενίου-μάζας σε σχέση με το αδιάστατο μέγεθος της μάζας m_a^* και την κατακόρυφη θέση της μάζας y , θεωρώντας μονή πάκτωση και οριζόντια θέση μάζας x ίση με 1, 2, 3, 4 και 5nm, αντίστοιχα.

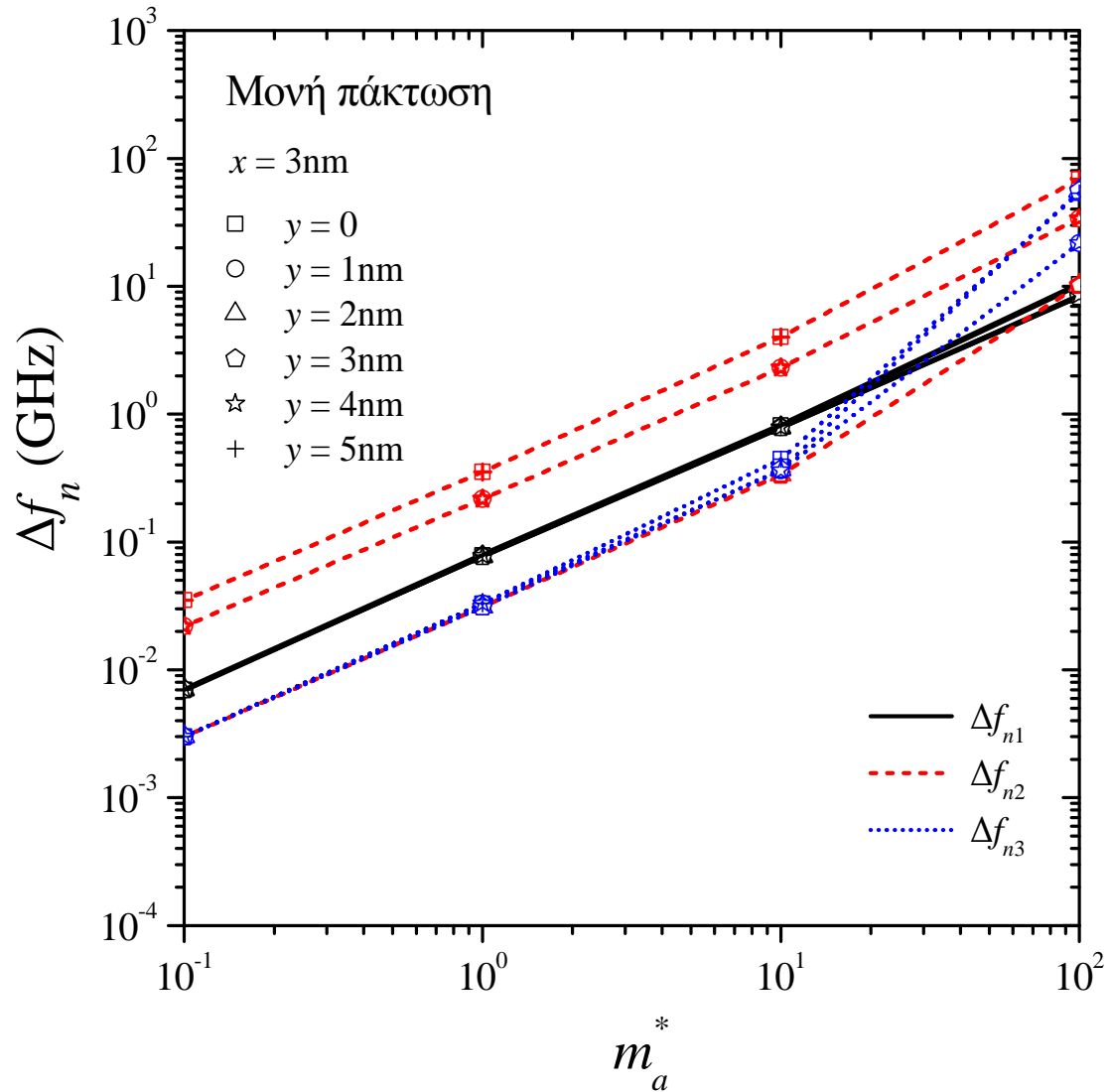
Σε γενικές γραμμές οι μεταβολές που λαμβάνονται για το συγκεκριμένο μέγεθος γραφενίου είναι αισθητά μικρότερες σε σχέση με το φύλλο 2nm×2nm. Από τα συγκεκριμένα διαγράμματα γίνεται εμφανές οι μεταβολές των ιδιοσυχνοτήτων αυξάνουν καθώς αυξάνεται το μέγεθος τη μάζας και καθώς αυτή πλησιάζει στο άκρο. Όταν η μάζα βρίσκεται κοντά στο άκρο η μεταβολή της δεύτερης ιδιοσυχνότητας μοιάζει να είναι η πιο μεγάλη. Η μεταβολή της τρίτης κυριαρχεί όταν η μάζα βρίσκεται κοντά στην πάκτωση. Στο Σχ. 6.19 παρουσιάζονται οι διάφορες ιδιομορφές που ελήφθησαν για τη περίπτωση μονής πάκτωσης, για διάφορα μεγέθη προστιθέμενης μάζας και για τη περίπτωση που η μάζα βρίσκεται σε κεντρική θέση στο ελεύθερο άκρο. Η επίδραση της μάζας γίνεται αισθητή.



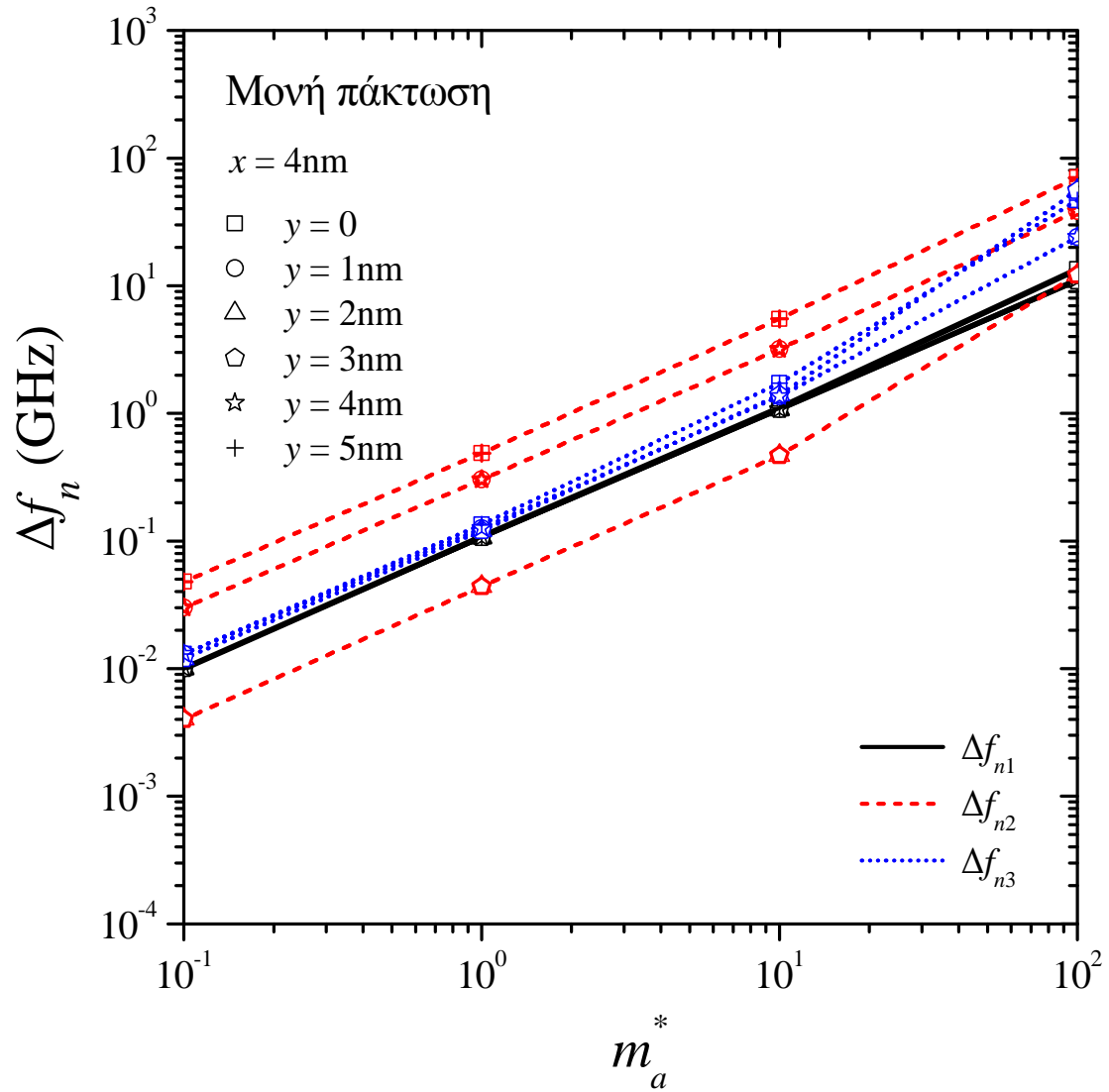
Σχήμα 6.14: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1\text{ nm}$.



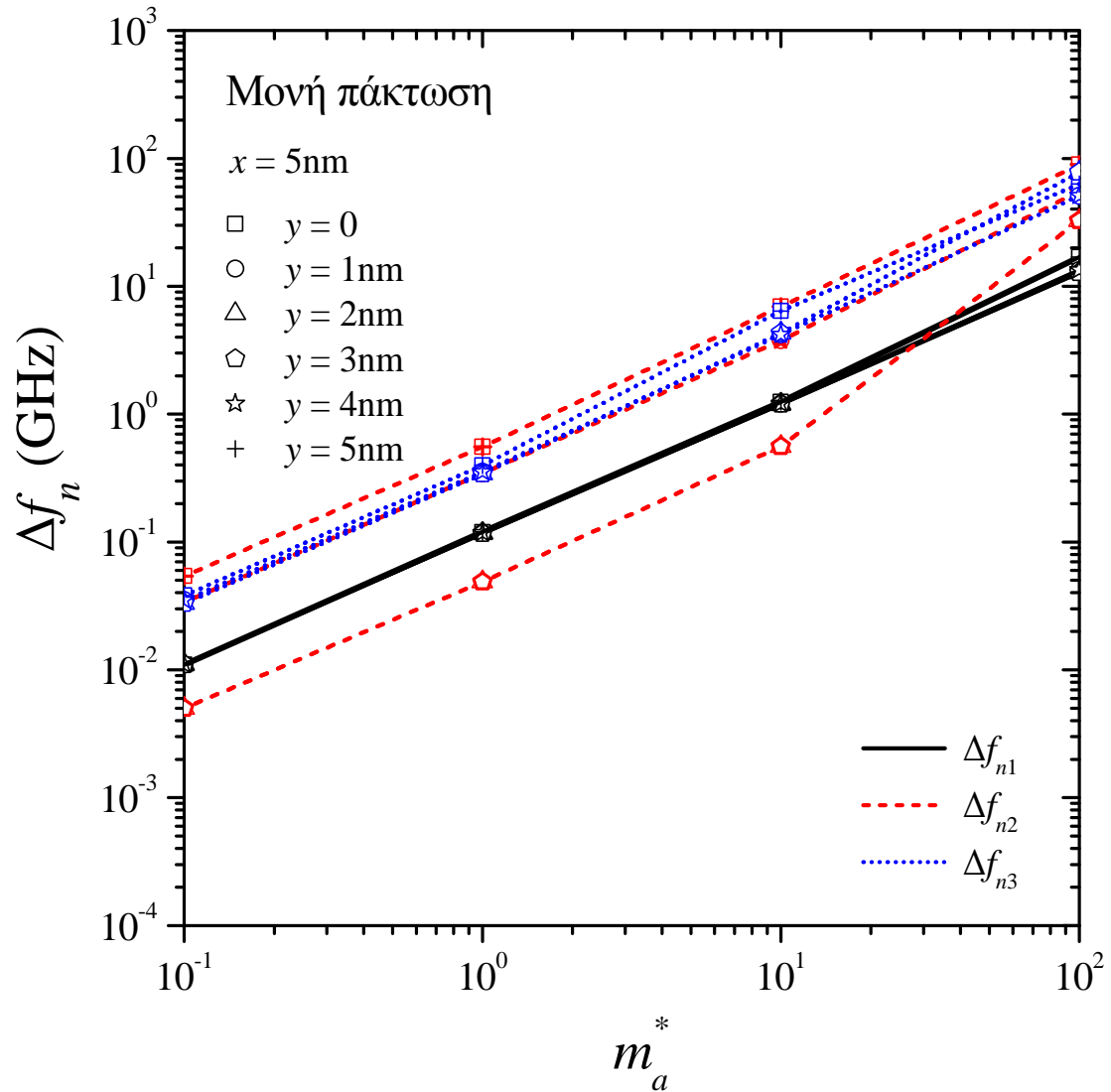
Σχήμα 6.15: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 2\text{nm}$.



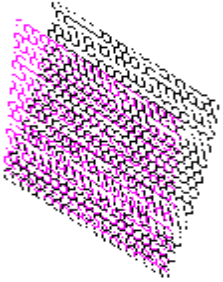
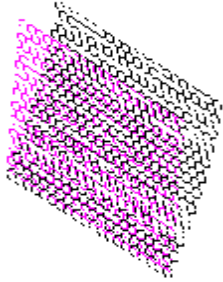
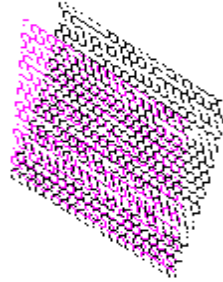
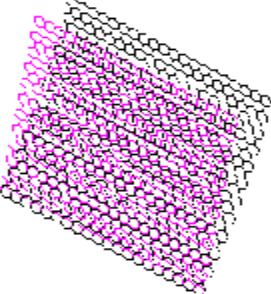
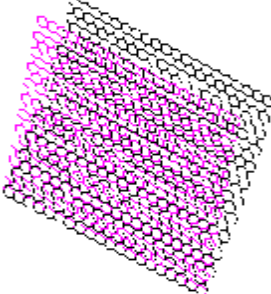
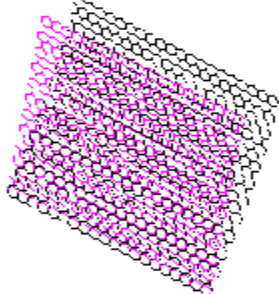
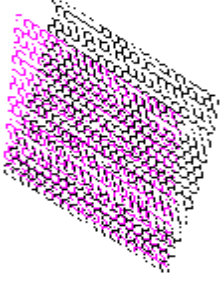
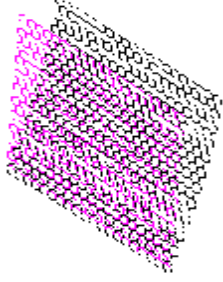
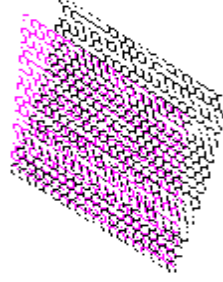
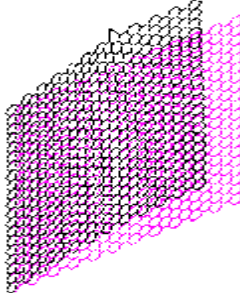
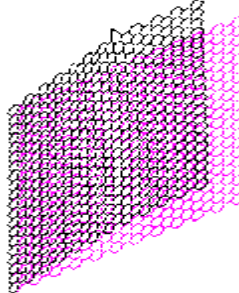
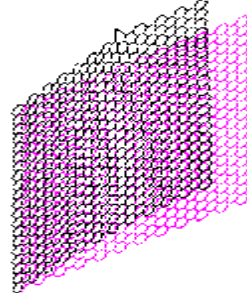
Σχήμα 6.16: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 3\text{nm}$.



Σχήμα 6.17: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 4\text{nm}$.



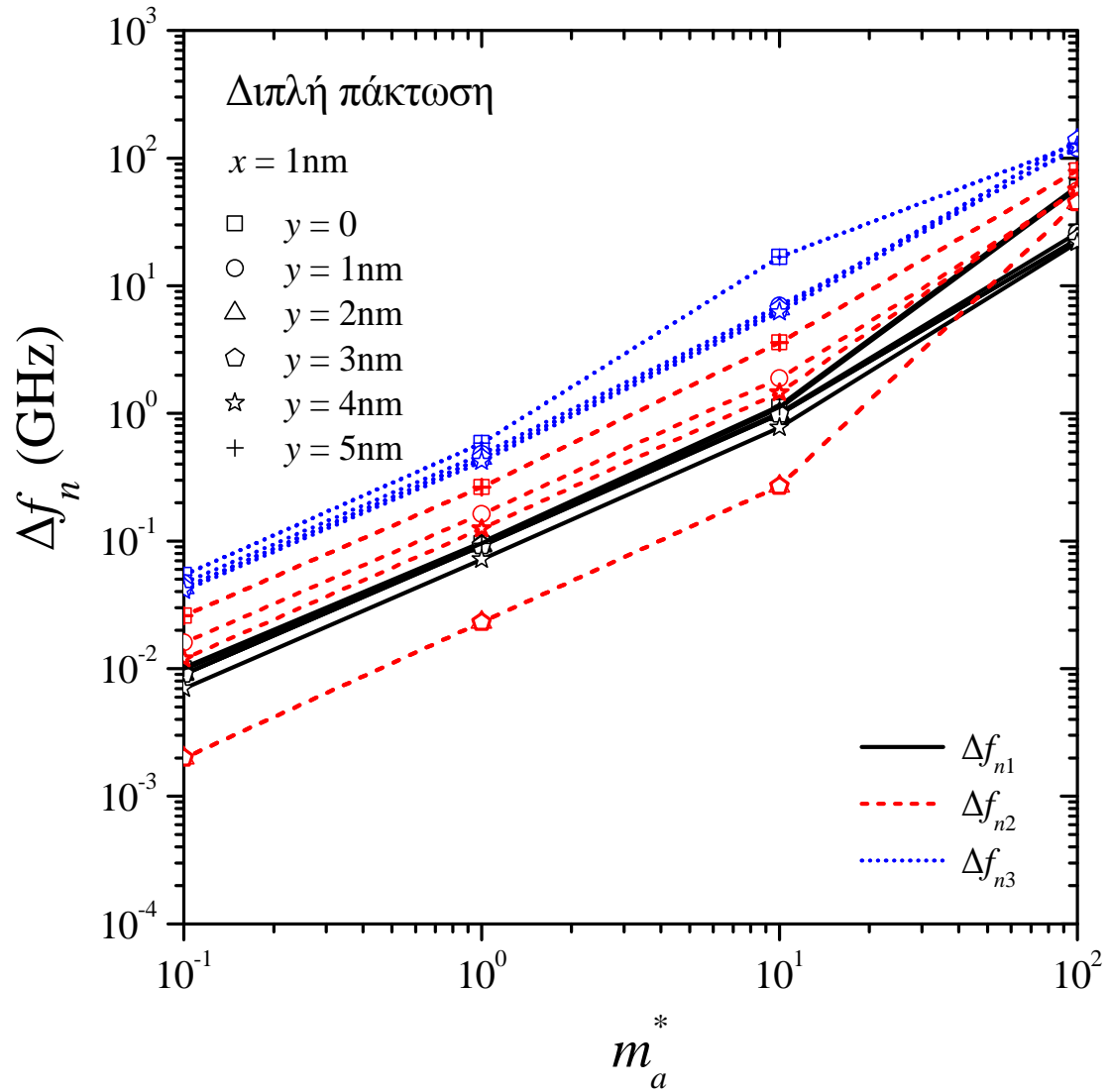
Σχήμα 6.18: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για μονή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 5\text{nm}$.

Μέγεθος μάζας	Ιδιομορφές		
	1η	2η	3η
$m_a=10^{-1}$			
$m_a=10^0$			
$m_a=10^1$			
$m_a=10^2$			

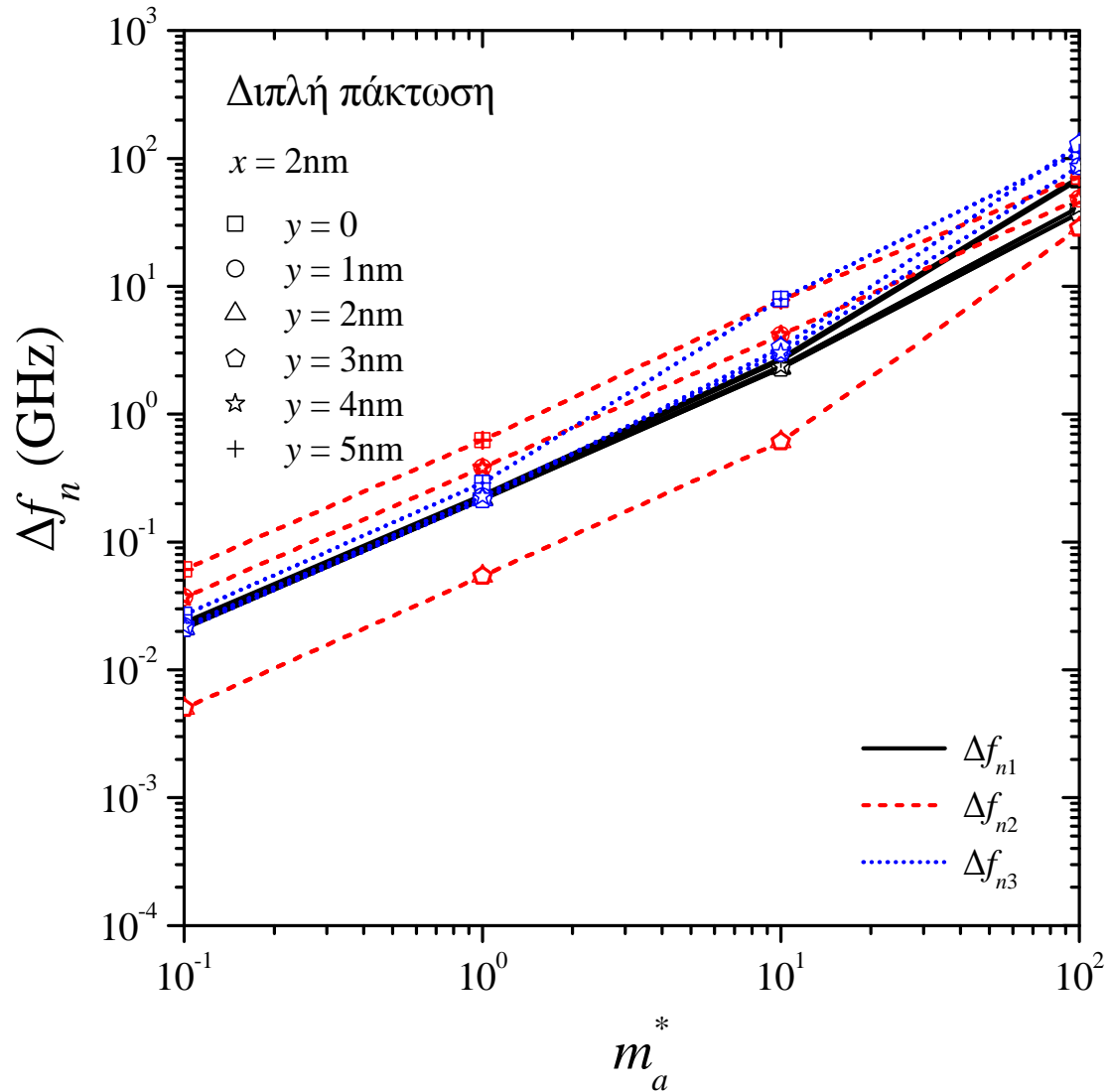
Σχήμα 6.19: Τρεις πρώτες ιδιομορφές μονόπακτου φύλλου γραφενίου μεγέθους 4nm×4nm με μια εναποτιθέμενη μάζα στο άκρο του.

Στα Σχ. 6.20, 6.21, 6.22 και 6.23 απεικονίζεται η μεταβολή των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος γραφενίου-μάζας σε σχέση με το αδιάστατο μέγεθος της μάζας m_a^* και την κατακόρυφη θέση της μάζας y , θεωρώντας διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση μάζας x ίση με 1, 2, 3 και 4nm, αντίστοιχα.

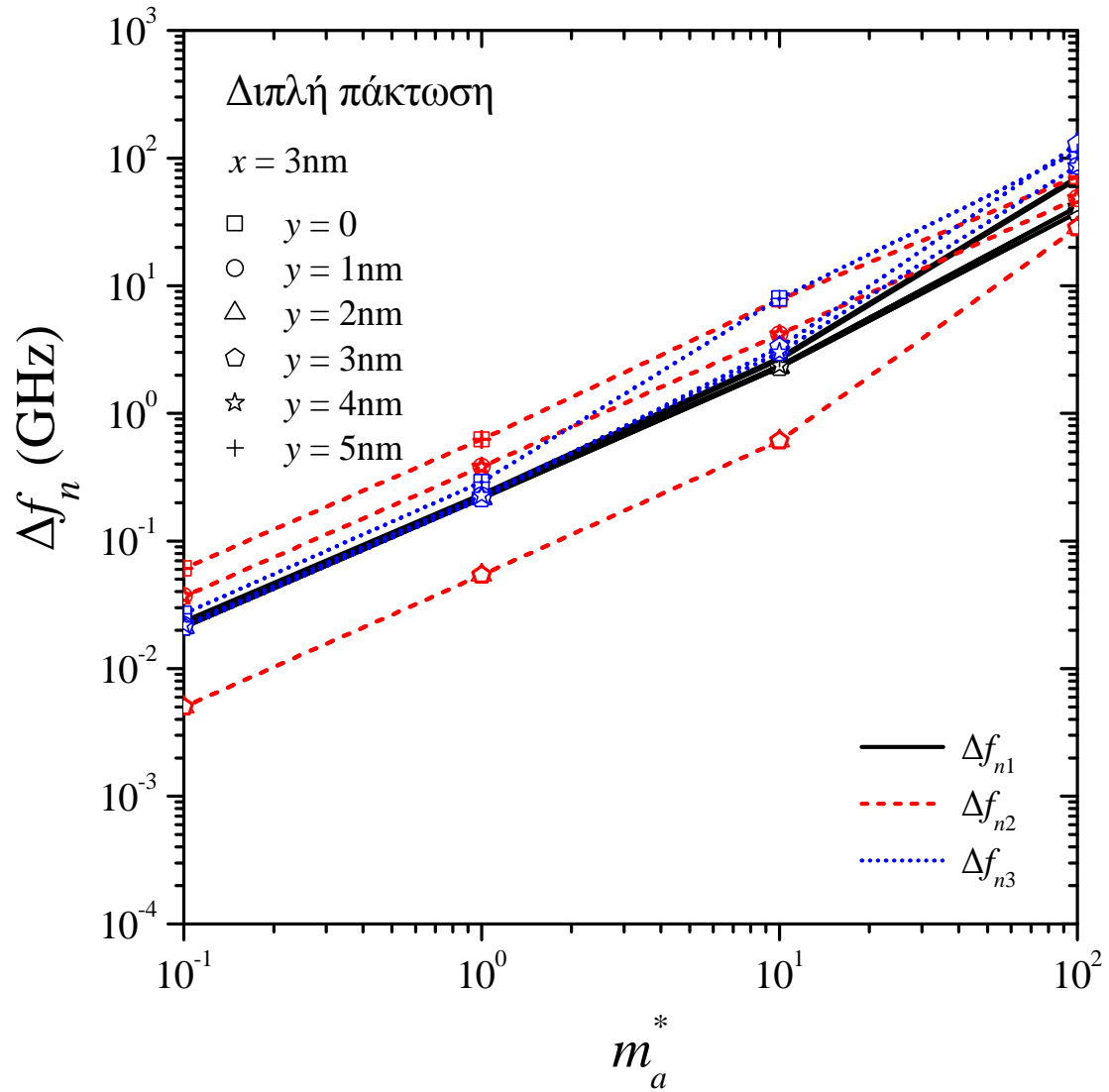
Οι μεταβολές που λαμβάνονται για το συγκεκριμένο μέγεθος γραφενίου είναι αισθητά μικρότερες σε σχέση με το μικρότερο αμφίπακτο φύλλο. Όταν η μάζα βρίσκεται κοντά στο μέσο οι μεταβολές των ιδιοσυχνοτήτων μεγιστοποιούνται ειδικά όσον αφορά τη δεύτερη και τρίτη ιδιομορφή. Στο Σχ. 6.24 παρουσιάζονται οι διάφορες ιδιομορφές που ελήφθησαν για τη περίπτωση διπλής πάκτωσης. Για μεγάλες τιμές προστιθέμενης μάζας η ιδιομορφή συμπεριφορά τη θέση εναπόθεσης γίνεται εμφανής.



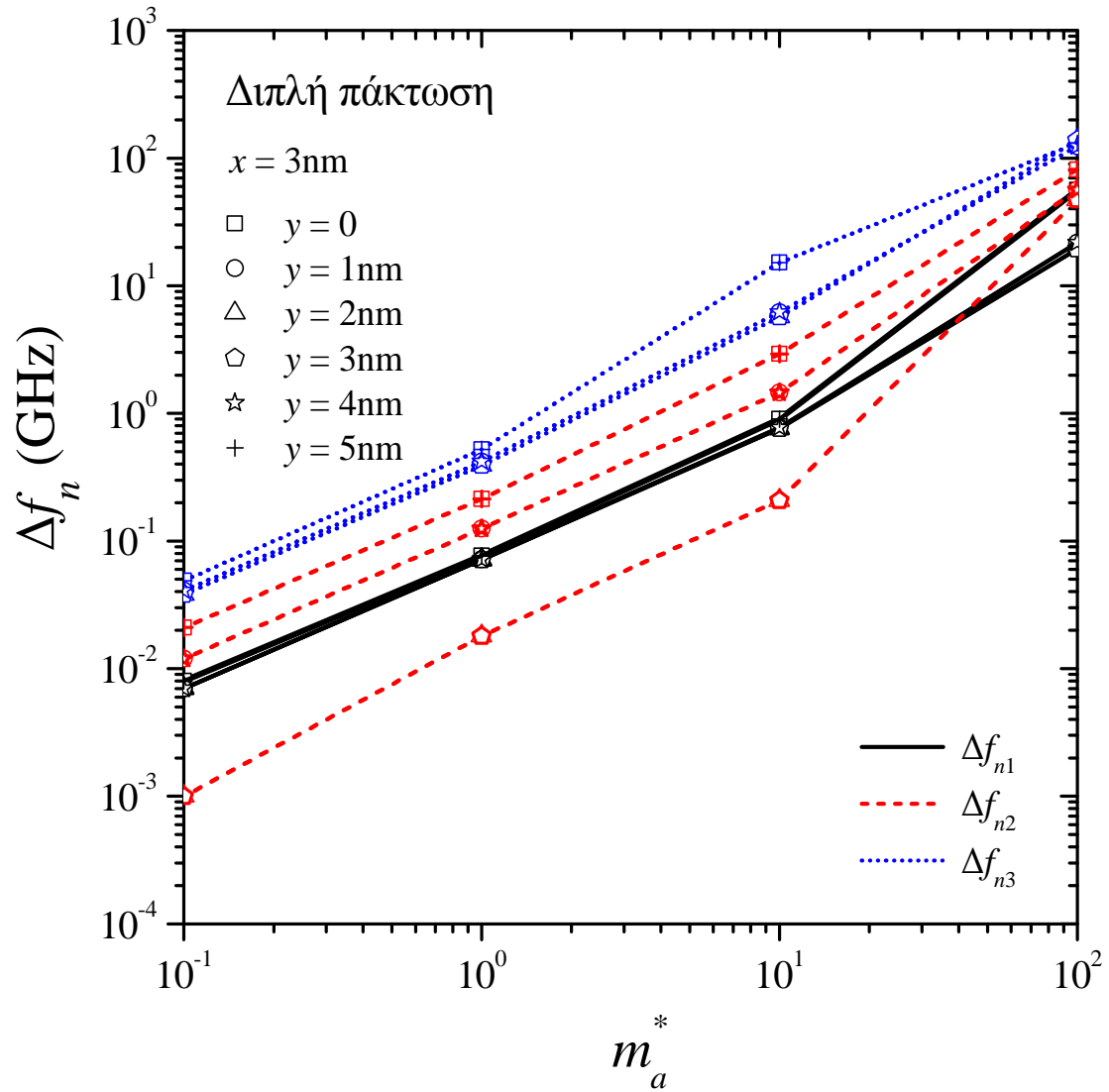
Σχήμα 6.20: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 1 \text{ nm}$.



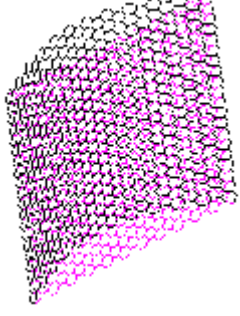
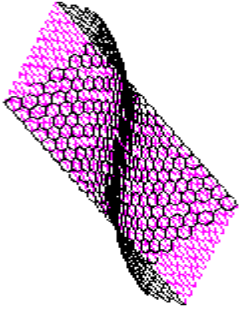

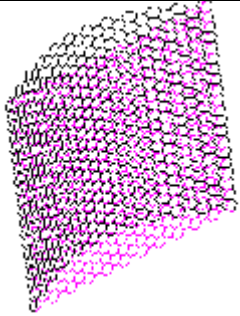
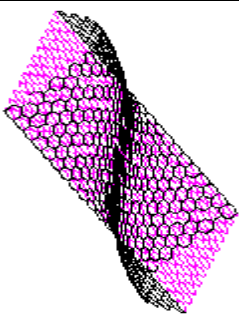

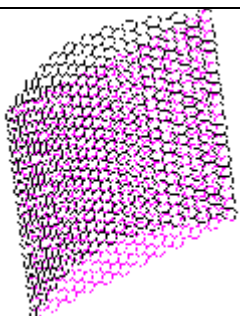
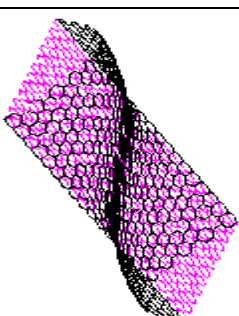
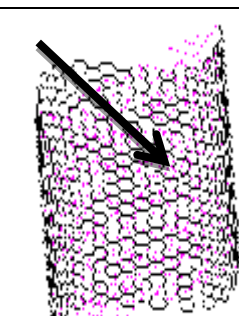
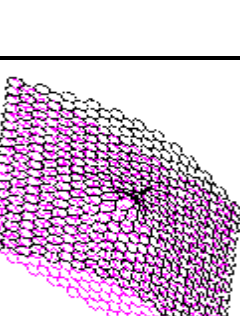

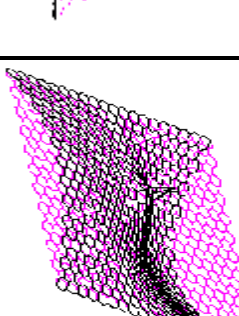
Σχήμα 6.21: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 2\text{nm}$.



Σχήμα 6.22: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 3\text{nm}$.



Σχήμα 6.23: Μεταβολή ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος της προστιθέμενης μάζας και την κατακόρυφη θέση της, για διπλή πάκτωση και οριζόντια θέση της μάζας $x = 4\text{nm}$.

Μέγεθος μάζας	Ιδιομορφές		
	1η	2η	3η
$m_a=10^{-1}$			
$m_a=10^0$			
$m_a=10^1$			
$m_a=10^2$			

Σχήμα 6.24: Τρεις πρώτες ιδιομορφές αμπίπακτου φύλλου γραφενίου μεγέθους $5\text{nm}\times 5\text{nm}$ με μια εναποτιθέμενη μάζα στο μέσον του.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα πτυχιακή προτάθηκε και διερευνήθηκε αριθμητικά η χρήση ενός φύλλου γραφενίου ως νανομηχανικού αισθητήρα μάζας. Για το σκοπό αυτό υιοθετήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων για τη μοντελοποίηση ενός συστήματος φύλλου γραφενίου - επικαθήμενης μάζας σε ατομικό επίπεδο. Για την προσομοίωση των διατομικών αλληλεπιδράσεων υιοθετήθηκαν αντίστοιχες δυναμικές εξισώσεις ενέργειας που προτείνονται στη μοριακή χημεία. Οι εξισώσεις αυτές οδήγησαν στην υιοθέτηση πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου κατάλληλων συντελεστών δυσκαμψίας. Για την προσέγγιση των αδρανειακών φαινομένων λήφθηκε υπόψη η ατομική μάζα του άνθρακα στις αντίστοιχες ατομικές θέσεις. Η εναποτιθέμενη μάζα θεωρήθηκε ότι εντοπίζεται σε διάφορες ατομικές θέσεις ενώ το μέγεθός της ορίστηκε παραμετρικά σε σχέση με τη μάζα του ατόμου του άνθρακα. Δύο διαφορετικά μεγέθη γραφενίου εξετάστηκαν για να φανεί η επίδραση που έχει το μέγεθος του νανοαισθητήρα. Επίσης η επιρροή του τρόπου στήριξης του προτεινόμενου αισθητήρα μάζας εξετάστηκε με τη χρήση μονόπακτων και αμφίπακτων συνοριακών συνθηκών. Στο τεύχος παρατέθηκαν πλήθος αποτελεσμάτων παραμετρικά δοσμένων όσον αφορά τις μεταβολές των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων καθώς και των αντίστοιχων ιδιομορφών για να δοθούν οι αισθητήριοι «χάρτες» και άρα οι σχεδιαστικές κατευθύνσεις για την μελλοντική ανάπτυξη ενός τέτοιου αισθητήρα. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν εξάχθηκαν μια σειρά από σημαντικά συμπεράσματα:

- Το γραφένιο δύναται να ανιχνεύσει μια μάζα που εναποτίθεται πάνω σε αυτό καθώς με την προσθήκη αυτή μεταβάλλεται η δυναμική του συμπεριφορά.
- Από τη «μετατόπιση»-μεταβολή των τριών πρώτων ιδιοσυχνοτήτων μπορεί να καθορισθεί η μάζα εναπόθεσης.
- Μικρότερα φύλλα γραφενίου είναι πιο ευαίσθητα στη ανίχνευση μιας μάζας
- Η αμφίπακτη στήριξη του γραφενίου παρέχει μεγαλύτερες μεταβολές ιδιοσυχνοτήτων.
- Η αισθητήρια ικανότητα του γραφενίου αυξάνει λογαριθμικά καθώς και η μάζα εναπόθεσης αυξάνει σε μέγεθος με τον ίδιο τρόπο.
- Η μεταβολή τόσο της 1^{ης} όσο και της 2^{ης} αλλά και 3^{ης} ιδιοσυχνότητας μπορεί να αποτελέσει θεμελιώδη αισθητήρια ιδιότητα.
- Η ικανότητα ενός μονόπακτου γραφενίου να ανιχνεύει εναποτιθέμενες μάζες αυξάνει όταν η θέση της μάζας βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο του.

- Η ικανότητα ενός αμφίπακτου γραφενίου να ανιχνεύει εναποτιθέμενες μάζες αυξάνει όταν η θέση της μάζας βρίσκεται στο κέντρο των στηρίξεων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Behfar, K., Naghdabadi, R., Nanoscale vibrational analysis of a multi-layered graphene sheet embedded in an elastic medium, *Composites Science and Technology*, Vol. 65 (7-8), pp. 1159-1164, 2005.
2. Liew, K.M., He, X.Q., Kitipornchai, S. Predicting nanovibration of multi-layered graphene sheets embedded in an elastic matrix *Acta Materialia*, Vol. 54 (16), pp. 4229-4236, 2006
3. Bunch, J.S., Van Der Zande, A.M., Verbridge, S.S., Frank, I.W., Tanenbaum, D.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G., McEuen, P.L. Electromechanical resonators from graphene sheets *Science*, Vol. 315 (5811), pp. 490-493, 2007
4. Li, C., Chou, T.-W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 40 (10), pp. 2487-2499, 2003
5. Li, C., Chou, T.-W. Single-walled carbon nanotubes as ultrahigh frequency nanomechanical resonators *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol 68 (7), art. no. 073405, pp. 734051-734053, 2003
6. Li, C., Chou, T.-W. Mass detection using carbon nanotube-based nanomechanical resonators (2004) *Applied Physics Letters*, Vol. 84 (25), pp. 5246-5248, 2004
7. Tserpes, K.I., Papanikos, P. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes *Composites Part B: Engineering*, Vol. 36 (5), pp. 468-477, 2005
8. A Sakhaee-Pour, M T Ahmadian and R Naghdabadi Vibrational analysis of single-layered graphene sheets *Nanotechnology* 19 085702, 2008
9. Caillerie D, Mourad A and Raoult A Discrete homogenization in graphene sheet modeling *J. Elast.* 8433–68, 2006
10. Liew K M, He X Q and Kitipornchai S Predicting nanovibration of multi-layered graphene sheets embedded in an elastic matrix *Acta Mater.* 54 4229–36, 2006
11. Inui N, Mochiji K and Moritani K Actuation of a suspended nano-graphene sheet by impact with an argon cluster *Nanotechnology* 19 505501, 2008
12. MSadeghi and R Naghdabadi Nonlinear vibrational analysis of single-layer graphene sheets *Nanotechnology* 21 105705, 2010
13. Zhi-Bin Shen, Hai-Li Tang, Dao-Kui Li, Guo-Jin Tang Vibration of single-layered graphene sheet-based nanomechanical sensor via nonlocal Kirchhoff plate theory *College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*

14. Feynman, R., "Theory of Fundamental Processes", Vol. I, 1st Edition, Addison Wesley Publishing Company, New York, p.p. 172,1961
15. G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, vol. 38, no. 8, pp.114 -117,1965
16. Taniguchi, N., On the Basic Concept of "Nano-Technology", Proceeding of the Production Engineering International Conference, Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974.
17. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon Nature, Vol. 354 (6348), pp. 56-58, 1991
18. Radushkevich LV, Lukyanovich VM. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zelesnom kontakte. Zurn Fisic Chim 1952;26:88-95.
19. Endo, M., Oberlin, A., Koyama, T., High resolution electron microscopy of graphitizable carbon fiber prepared by benzene decomposition. Jpn J Appl Phys, vol. 16 (9), pp. 1519-1523, 1977
20. Weis P., Graphite skeleton crystals— A newly recognized morphology of crystalline carbon in metasedimentary rocks, Geology, vol. 8, p.p. 296-297, 1980
21. Tennent, H., Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same, US Patent 4,663,230, p.p. 408-428, 1987
22. W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C molecule," Chemical Physics Letters, vol. 170, no. 2-3, pp. 167–170, 1990. Jenkins G M, Kawamura K, "Polymeric Carbons", Cambridge University Press, Cambridge,1976
23. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon". Nature, Vol. 354, pp. 56–58, 1991
24. S. Iijima and T. Ichlhashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". Nature, Vol.363, pp.603–605, 1993.
25. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et al., "Cobaltcatalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". Nature, Vol 363, pp. 605–607, 1993.
26. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant et al., "Largescale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique". Nature, Vol 388, pp. 756–758, 1997.
27. A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman and F.J.etal. Rodriguez-Macias, "Largescale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product and characterization". Applied Physics A,Vol 67, 1, pp. 29–37, 1998.

28. P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Fohmund, D.T. Colbert and K.A.etal. Smith, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”. *Chemical Physics Letters*, Vol 313, 1-2, pp. 91–97, 1999
29. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, D.Z. Wang, J.G. Wen and J.H.etal. Wang , “Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot” . *Applied Physics Letters*, Vol 75, 8, pp. 1086–1088, 1999.
30. M. Ge and K. Sattler, “Bundles of carbon nanotubes generated by vapor-phase growth”. *Applied Physics Letters*, Vol 64, 6, pp. 710–711., 1994.
31. Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto, “Carbon nanocapsules and singlelayered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge”. *Journal of Applied Physics*, Vol 80, 5, pp. 3062–3067, 1996
32. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit and J., et al. Robert, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”. *Science*, Vol 273, pp. 483–487, 1996.
33. H. Cui, O. Zhou and B.R. Stoner, “Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition”. *Journal of Applied Physics*, Vol 88, 10, pp. 6072–6074, 2000.
34. M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi and S. Sasaki, “Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapor deposition”. *Applied Physics Letters*, Vol 77, 21, pp. 3468–3470, 2000
35. J.P. Hare, H.W. Kroto and R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, Vol 589 pp.394-398, 1991
36. R. Qiao, A. P. Roberts, A. S. Mount, S. J. Klaine, P. C. Ke, *Nano Lett.*, Vol 7 (3), pp. 614 619, 2007
37. A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco and M. Prato, *Nanoscale*, Vol 3 pp.4035-4041, 2011
38. P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao, P.G. Luo, J.H. Liu, S. Sahu, K.N. Tackett II, Y. Wang and Y.P. Sun, *Curr. Med. Chem.*, Vol 5 pp.2045-2059,2011
39. S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, *Eur. J. Med. Chem.*, Vol 38, pp.913-923, 2003
40. Z. Markovic, V. Trajkovic, *Biomaterials*, Vol 29, pp. 3561-3573, 2008
41. P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.R. Morton, K.F. Preston, *Science*, Vol 254, pp. 1183-1185, 1991
42. K. L. Chen and M. Elimelech, *Langmuir*, Vol.22, pp. 10994-11001, 2006
43. Κατοίκος Γεώργιος, Ερευνητική εργασία στα πλαίσια του Διπλώματος Εξιδίκευσης, «Ανάπτυξη Συστοιχίας Κυτταρικών Σειρών και διερεύνηση της διαφορικής απόκρισης σε βιοκτόνα», Αθήνα 2010
44. Ian F. Akyildiz, Josep Miquel Jornet, « Electromagnetic wireless nanosensor networks », *Nano Communication Networks* 1, pp. 3-19, 2010

45. Michael J. Sanderson, Andrew C. Charles, Scott Boitano and Ellen R. Dirksen, "Mechanisms and function of intercellular calcium signaling", *Molecular and Cellular Endocrinology*, Volume 98, pp. 173-187, 1994
46. H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande, *Carbon nanotube and graphene Device physics*, Cambridge University Press, pp. 47-70, 2011
47. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The Rise of Graphene, Review, *Nature Materials*, vol 6, pp. 183-191, 2007.
48. A. Geim et al., Graphene: Status and Prospects, *Science*, Vol 324, pp. 1530-1534, 2009.
49. J. Potts, R. Ruoff, Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications, *Advanced Materials*, Vol 22, pp. 3906-3924, 2010.
50. M. Katsnelson, Graphene: Carbon in two dimensions, *Materials Today*, volume 10, pp. 1-2, 2007.
51. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, Vol 56, pp. 1178-1271, 2011.
52. G. Ko, Y. Jung, K.Y. Lee, K. Lee, J. Kim, Improved sorption characteristics of NH₃ molecules on the solution-processed graphene sheets, *Journal of Crystal Growth*, Vol 326, pp.208–211, 2011.
53. R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova, Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection, *Sensors and Actuators B*, Vol 155, pp. 451–455, 2011
54. M. Gautam, A.H. Jayatissa, Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering C*, Vol 31, pp.1405– 1411, 2011.
55. M. Gautam, A.H. Jayatissa, G.U. Sumanasekera, Synthesis and characterization of transferable graphene by CVD method, in: 2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, Oct 12–15, Monterey, California, USA, pp. 1-5, 2010.
56. B.H. Chu, C.F. Lo, J. Nicolosi, C.Y. Chang, V. Chen, W. Strupinski, S.J. Pearton, F. Ren, Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC, *Sensors and Actuators B*, Vol 157, pp.500–503, 2011.
57. G. Ko, H.Y. Kim, J. Ahn, Y.-M. Park, K.Y. Lee, J. Kim, Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors, *Current Applied Physics*, Vol 10, pp.1002–1004, 2010
58. M.W.K. Nomani, R. Shishira, M. Qazia, D. Diwana, V.B. Shieldsb, M.G. Spencerb, G.S. Tompac, N.M. Sbrockeyc, G. Koley, Highly sensitive and selective detection of NO₂

using epitaxial graphene on 6H-SiC, Sensors and Actuators B, Vol 150, pp.301– 307, 2010

59. G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors, Nanotechnology, 20, 445502–4455011, 2009.
60. S. Hwang et al., Graphene based NO₂ gas sensor, 2010 IEEE Nano-technology Materials and Devices Conference, , Monterey, California, USA Oct 12–15, Vol 10, pp. 1002-1004, 2010.
61. Georgios I. Giannopoulos, Fullerenes as mass sensors: A numerical investigation, Materials Science Laboratory, Vol 56, pp. 36-42, 2013