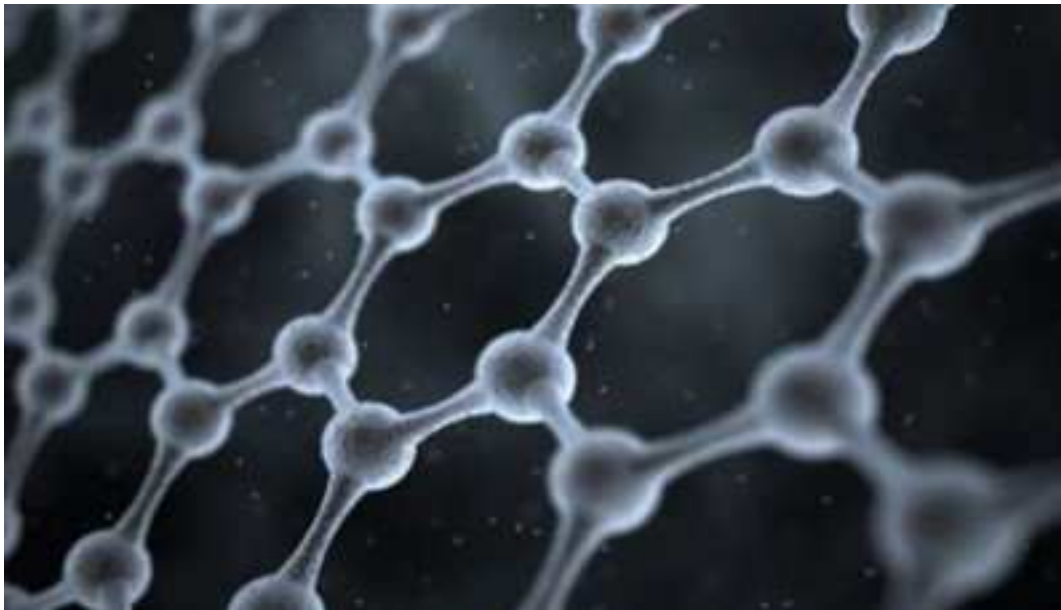


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΜΗ-ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ  
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ (ΑΜ: 5793)**

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

**ΠΑΤΡΑ 2014**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και ασχολείται με την αριθμητική πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Τα φύλλα γραφενίου τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων και επιστημόνων χάρη στις μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους, που τα καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμα σε πάρα πολλές εφαρμογές. Παράδειγμα της σημασίας τους είναι το Νόμπελ Φυσικής του 2010 απονεμήθηκε στον Ρωσικής καταγωγής, Ολλανδό φυσικό Andre Geim και τον Ρωσο-Βρετανό συνάδελφο του Konstantin Novoselov για τα καινοτόμα πειράματά τους στο γραφένιο. Έτσι, επόμενο αποτέλεσμα της υψηλής ζήτησης των υλικών αυτών ήταν η ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους.

Η παρούσα εργασία προτείνει μια αριθμητική μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς φύλλων γραφενίου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε φύλλα γραφενίου συγκεκριμένης γεωμετρίας. Η εργασία βοήθησε τον συγγραφέα στην αποκόμιση γνώσεων στις μεθόδους αριθμητικής μοντελοποίησης νανοδομημένων υλικών αλλά και στην εξοικείωση με την ραγδαία εξελισσόμενη τεχνολογία των νανοϋλικών.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γιαννόπουλο Ι. Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα σύγχρονο και ενδιαφέρον θέμα καθώς επίσης για την βοήθεια και καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης αυτής της πτυχιακής εργασίας.

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

Ο σπουδαστής

(Ονοματεπώνυμο)

.....

(Υπογραφή)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στην αριθμητική πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου. Για την μοντελοποίηση των φύλλων γραφενίου γίνεται χρήση μιας μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων που βασίζεται σε στοιχεία τύπου ελατηρίου, τα οποία προσομοιώνουν τις διατομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αριθμητική πρόβλεψη μη-γραμμικής μηχανικής συμπεριφοράς γραφενίου.

Η ανάπτυξη του θέματος γίνεται σε εννέα Κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο εισάγονται οι βασικές έννοιες νανοτεχνολογίας, όπως ο ορισμός της νανοτεχνολογίας, τα είδη νανοτεχνικών και τα είδη νανοσυσκευών, ο ορισμός των νανοϋλικών και κάποια παραδείγματα νανοϋλικών που συναντώνται στην φύση. Επίσης ορίζεται η ναναμηχανική και το αντικείμενο μελέτης της, η υπολογιστική νανοτεχνολογία και πως συμβάλει στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται νανοδομές βασισμένες στον άνθρακα όπως γραφένιο και η γραφιτική νιφάδα, αλλά και γενικότερα αλλοτροπίες του άνθρακα όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, οι νανοσωλήνες άνθρακα, ο νανοαφρός άνθρακα και ο υαλώδης άνθρακας εκ των οποίων κάποιες είναι νανοϋλικά. Επιπλέον αναφέρεται το είδος των ατομικών δεσμών που συναντάται στις αλλοτροπίες του άνθρακα.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται κάποιες βασικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως θερμικές ιδιότητες (θερμική αγωγιμότητα), ηλεκτρικές ιδιότητες, μηχανικές ιδιότητες, και συσχέτιση αυτών των δύο τελευταίων που έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία. Επίσης περιγράφονται οι χημικές αλληλεπιδράσεις του γραφενίου καθώς και κάποιοι τρόποι για να γίνει πιο ενεργή χημικά.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι ατέλειες του γραφενίου, τα είδη των ατελειών (όπως δομικές ατέλειες και ατέλειες που οφείλονται στις προσμίξεις) αλλά και πως αυτές επηρεάζουν για κάθε είδος ατέλειας τις ποικίλες ιδιότητες του γραφενίου.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται μερικές σύγχρονες τεχνικές παραγωγής φύλλων, όπως η ξηρή αποφλοίωση, η μικρομηχανική αποφλοίωση, η ανοδική συγκόλληση, η αποκόμιση και φωτοαποφλοίωση με λέιζερ, η χημική εναπόθεση

ατμών με ενίσχυση πλάσματος, η θερμική χημική εναπόθεση ατμών σε μέταλλο και η ανάπτυξη σε καρβίδιο του πυριτίου.

Στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται οι πολυάριθμες εφαρμογές του γραφενίου. Μερικοί επιστημονικοί κλάδοι στους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γραφένιο είναι η εμβιομηχανική, η οπτικοηλεκτρονική και η υπερδιήθηση. Το γραφένιο μελλοντικά θα παίξει μεγάλο ρόλο στην αποθήκευση ενέργειας αλλά και θα αποτελέσει μέρος σύνθετων υλικών τα οποία με τη σειρά τους θα καθιστούν δυνατό ένα ακόμα μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών.

Στο έβδομο κεφάλαιο περιγράφεται μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου. Ύστερα περιγράφεται η εξίσωση δυναμικής ενέργειας. Επιπλέον, περιγράφεται η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων και τα χαρακτηριστικά της. Τέλος, αναλύονται τα πεπερασμένα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα που αφορούν τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των μοντέλων γραφενίου που μελετήσαμε, όπως το όριο αντοχής, το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson.

Τέλος, στο ένατο κεφάλαιο αναφέρονται τα συνολικά συμπεράσματα αυτής της μελέτης. Τα κυριότερα σημεία των συμπερασμάτων είναι ότι τα φύλλα γραφενίου έχουν καλύτερες ιδιότητες στα μικρότερα μεγέθη. Καλύτερες ιδιότητες έχουν επίσης όταν η μετατόπιση επιβάλλεται στα άκρα armchair.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	iii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.....	3
1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	3
1.2 ΝΑΝΟΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	6
1.3 ΝΑΝΟΣΥΣΚΕΥΕΣ .....	7
1.4 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ Ή ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ .....	7
1.5 ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΗ .....	10
1.6 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....	11
2 ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ .....	13
2.1 ΑΝΘΡΑΚΑΣ .....	13
2.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	15
2.2.1 Γραφίτης.....	16
2.2.2 Διαμάντι .....	18
2.2.3 Άμορφος άνθρακας .....	18
2.2.4 Φουλερίνες .....	18
2.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα .....	19
2.2.6 Υαλώδης άνθρακας .....	20
2.2.7 Νανοαφρός άνθρακα .....	20
2.2.8 Νανοΐνες άνθρακα.....	23
2.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ .....	24
2.3.1 Νανοδομή γραφιτικών νιφάδων.....	25
2.4 ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ .....	26
3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ & ΓΡΑΦΙΤΗ.....	29
3.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	29

3.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	32
4	ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	33
5	ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....	35
5.1	ΞΗΡΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ (DRY EXFOLIATION).....	35
5.1.1	Μικρομηχανική αποφλοΐωση.....	35
5.1.2	Ανοδική συγκόλληση (anodic bonding).....	36
5.1.3	Αποκόμιση και φωτοαποφλοΐωση με λέιζερ (laser ablation and photo exfoliation).....	37
5.2	ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ (LIQUID PHASE EXFOLIATION) .....	38
5.3	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΕ ΚΑΡΒΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΙΡΙΤΙΟΥ .....	39
5.4	ΧΗΜΙΚΗΝΑΠΟΘΕΣΗΑΤΜΩΝ (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION- CVD). 40	
5.4.1	Θερμική χημική εναπόθεση ατμών σε μέταλλο.....	41
5.4.2	Χημική εναπόθεση ατμών με ενίσχυση πλάσματος (plasma enhanced cvd).....	42
6	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ .....	43
6.1	ΕΜΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ .....	43
6.2	ΟΠΚΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ.....	44
6.3	ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ (ULTRAFILTRATION) .....	46
6.4	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	47
6.5	ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	47
6.6	ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	49
7	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	51
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	51
7.1.1	Βασικές έννοιες μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων.....	51
7.2	ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΟΥ .....	52
7.3	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΤΟ ΠΕΔΙΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ... 54	
7.4	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΔΙΟΥ ΔΥΝΑΜΕΩΝ .....	56
8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	59
8.1	ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΟΝΩΝ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ 59	
8.2	ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	64
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	83
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Στρώσεις γραφίτη παρατηρήθηκαν με μικροσκοπία μετάδοσης ηλεκτρονίων (TEM) σε ακατέργαστα υλικά, ιδίως σε αιθάλη που λήφθηκε με χημική αποφλοΐωση. Υπήρξαν επίσης πολλές προσπάθειες για να κατασκευαστούν πολύ λεπτές ταινίες από γραφίτη με μηχανική αποφλοΐωση (από το 1990 και μέχρι μετά το 2004), αλλά κανένα από αυτά που παρήχθησαν δεν ήταν λεπτότερο των 50 με 100 στρωμάτων. Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου ήρθε όταν ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη το 2004. Οι ερευνητές έβγαλαν στρώματα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό διοξείδιο του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου σε μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το γραφένιο αλληλεπίδρασε ασθενώς με το γραφένιο, παρέχοντας στρώματα ουδέτερα φορτισμένα. Το γραφένιο είναι ουσιαστικά ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Τα γραφενικά επίπεδα έχουν χωριστεί ακόμη καλύτερα σε παρεμβαλλόμενες ενώσεις γραφίτη. Το 2004 οι φυσικοί από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ και Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής Τεχνολογίας στην Chernogolovka της Ρωσίας μέτρησαν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νιφάδων που λαμβάνονται και τους έδειξε φανταστική ποιότητα.

Τα φύλλα γραφενίου έχουν γίνει το επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος λόγω των δυνατοτήτων τους για εφαρμογές σε νανοσυσκευές, σύνθετα υλικά και ηλεκτρονικές συσκευές. Μελέτες πρόσφατα έδειξαν ότι είναι δυνατό να κατασκευαστούν φύλλα γραφενίου με πλάτος μικρότερο των δέκα νανομέτρων χρησιμοποιώντας κατάλληλες χημικές αντιδράσεις. Στενά φύλλα γραφενίου οποιασδήποτε διάστασης αλλά και σχήματος των απολήξεων τους μπορούν να παραχθούν με την κοπή νανοσωλήνων κατά μήκος, με την χρήση πλάσματος. Η προοπτική τα φύλλα γραφενίου να χρησιμοποιούνται ως κορυφαία δομικά εξαρτήματα σε κατασκευές νανοκλίμακας, απαιτεί 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. Όμως λόγω δυσκολιών δεν είναι εύκολο να γίνει

πειραματικά κατανοητό προς το παρόν και έτσι οι θεωρητικές προσεγγίσεις αποτελούν μια αξιόλογη συμβολή.

Στην εργασία αυτή, το μέτρο ελαστικότητας, το όριο διαρροής, η παραμόρφωση θραύσης και ο λόγος Poisson μελετήθηκαν αριθμητικά σε διάφορες γεωμετρικές φύλλων γραφενίου, όπου ασκήθηκε μετατόπιση και στα zigzag άκρα αλλά και στα armchair άκρα, χρησιμοποιώντας μία νέα ατομιστική προσέγγιση δομικής μηχανικής κατάλληλη για την πρόβλεψη της ελαστικής συμπεριφοράς των φύλλων γραφενίου. Οι παραπάνω ιδιότητες μελετήθηκαν σε διαστάσεις φύλλων γραφενίου μέχρι 10nm. Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος αποτελεί τρισδιάστατα, μη-γραμμικά, δίκουμβα 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 ομοιοπολικά δεσμευμένων ατόμων άνθρακα (C-C νανοδομή) ώστε να προσομοιώσουν αποκλειστικά την αλληλεπίδραση του εφελκυσμού των δεσμών. Επιπλέον, ελατήρια συγκεκριμένης δυσκαμψίας και στις τρεις διευθύνσεις υιοθετούνται για την διασύνδεση αντικριστών ατόμων άνθρακα δύο γειτονικών δεσμών (C-C-C νανοδομές) με τέτοιο τρόπο ώστε είναι εφικτή η ταυτόχρονη προσομοίωση της κάμψης και της στρέψης των δεσμών. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι αυτή της δομικής μηχανικής που βασίζεται στη χρήση στοιχείων δοκού. Όμως η χρησιμοποιούμενη μέθοδος αναμένεται να έχει μερικά προτερήματα σε σχέση με αυτή την εναλλακτική μέθοδο για τους παρακάτω λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι τα ελατήρια επιτρέπουν στους δεσμούς να παραμένουν ευθύγραμμοι σύμφωνα με την μοριακή θεωρία. Επίσης, με την χρήση ελατηρίων για την διασύνδεση αντικριστών ατόμων σε μία C-C-C νανοδομή φαίνεται ότι επιτρέπει πιο ρεαλιστικές παραμορφώσεις δεσμών. Τέλος, η χρησιμοποιούμενη μέθοδος έχει μικρότερο υπολογιστικό κόστος καθώς οι περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας είναι απόντες σε κάθε επικόμβια θέση. Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί απλοϊκή και μικρού υπολογιστικού κόστους. Η επίλυση των εξισώσεων γίνεται μέσω του λογισμικού πακέτου πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea. Με τη χρήση της συγκεκριμένης αριθμητικής τεχνικής, μελετάται η μηχανική ελαστική συμπεριφορά ποικίλων μεγεθών φύλλων γραφενίου μετατοπιζόμενα και στα zigzag άκρα αλλά και στα armchair άκρα.

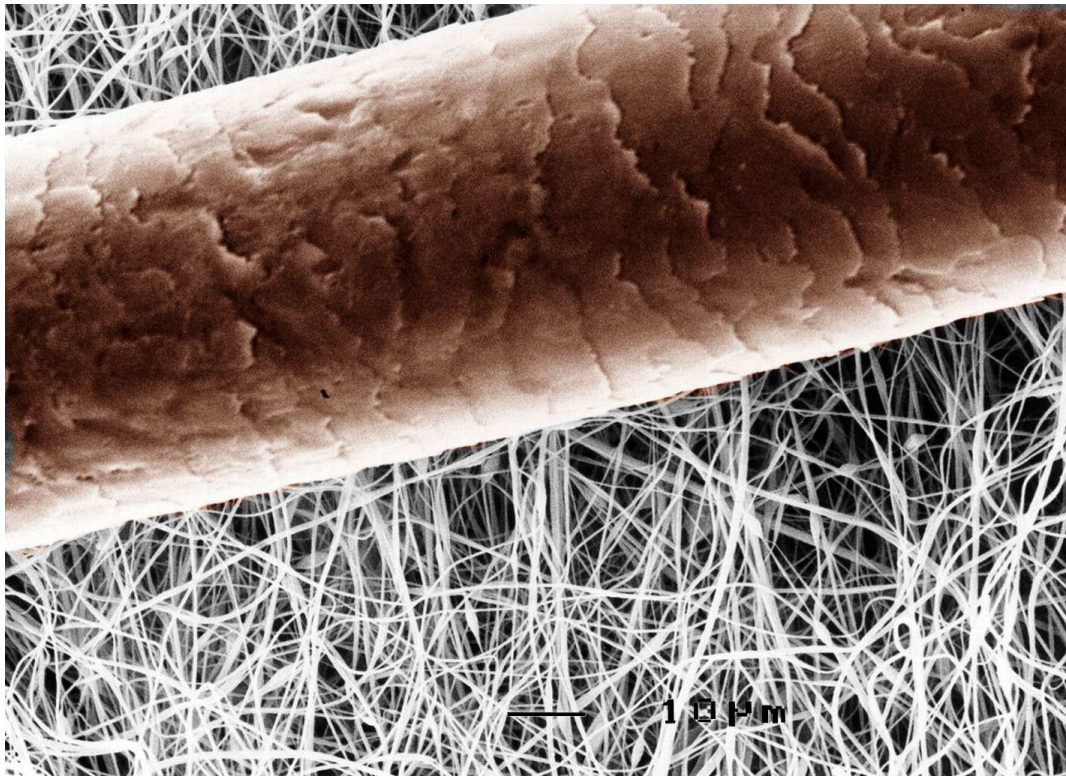
# 1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

## 1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

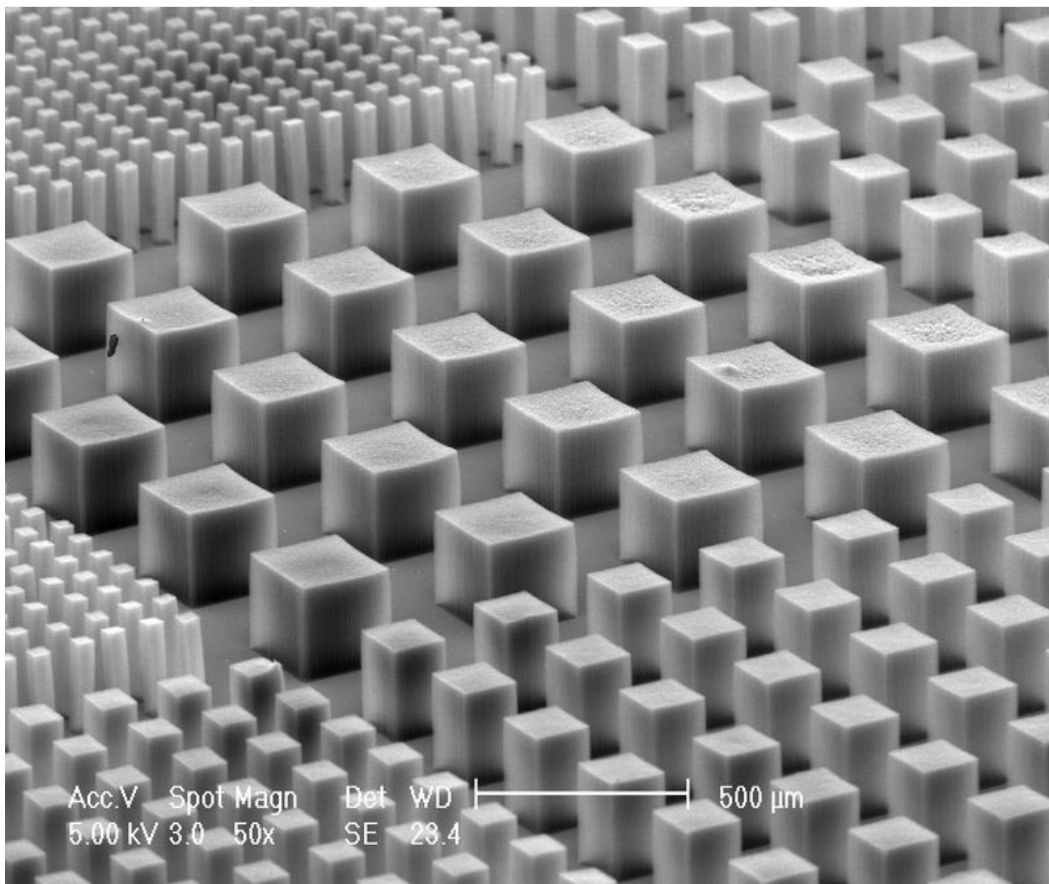
Νανοτεχνολογία είναι η δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100νανομέτρων (νανοκλίμακα), οι οποίες είναι κοντά στις ατομικές διαστάσεις.

Ενδεικτικά στην Εικόνα 1.1 απεικονίζονται νανοϊνίδια, τα οποία είναι 10 έως 100 φορές μικρότερης διαμέτρου από τις συμβατικές υφαντικές ίνες. Σε σύγκριση με μια ανθρώπινη τρίχα που έχει διάμετρο 80.000 (nm), τα νανοϊνίδια είναι 1.000 φορές μικρότερα σε διάμετρο. Όταν το χαρακτηριστικό μέγεθος μιας δομής είναι από 1 μέχρι 100 (nm), τότε εμπεριέχεται σε κλίμακα ιδιαίτερων φυσικών φαινομένων, όπου το μέγεθος και το σχήμα την επηρεάζουν σημαντικά στην συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μοναδικές ιδιότητες και τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν τέτοιου είδους νανοδομημένα υλικά σε καινοτόμες εφαρμογές και συσκευές. Τα φαινόμενα αυτής της κλίμακας βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος φυσικών, χημικών, βιολόγων, ηλεκτρολόγων και μηχανολόγων μηχανικών και επιστημόνων πληροφορικής, παράγοντας έρευνα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας.

Ιστορικά η νανοτεχνολογία άρχισε να αναπτύσσεται κυρίως από την δεκαετία του ογδόντα και ύστερα, όμως η πρώτη αναφορά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι έγινε πολύ νωρίτερα το Δεκέμβρη του 1959 σε μια ομιλία του Richard Feynman στο ετήσιο συνέδριο της Αμερικανικής Ένωσης Φυσικών που διεξήχθη στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια, με τίτλο *Υπάρχει πολύς χώρος στον πυθμένα (There's Plenty of Room at the Bottom)*[1]. Στην ομιλία του ο Feynman πρότεινε και προέβλεψε χειρισμούς και εφαρμογές, όπως αποθήκευση δεδομένων, στην κλίμακα ενός μόνο ατόμου.

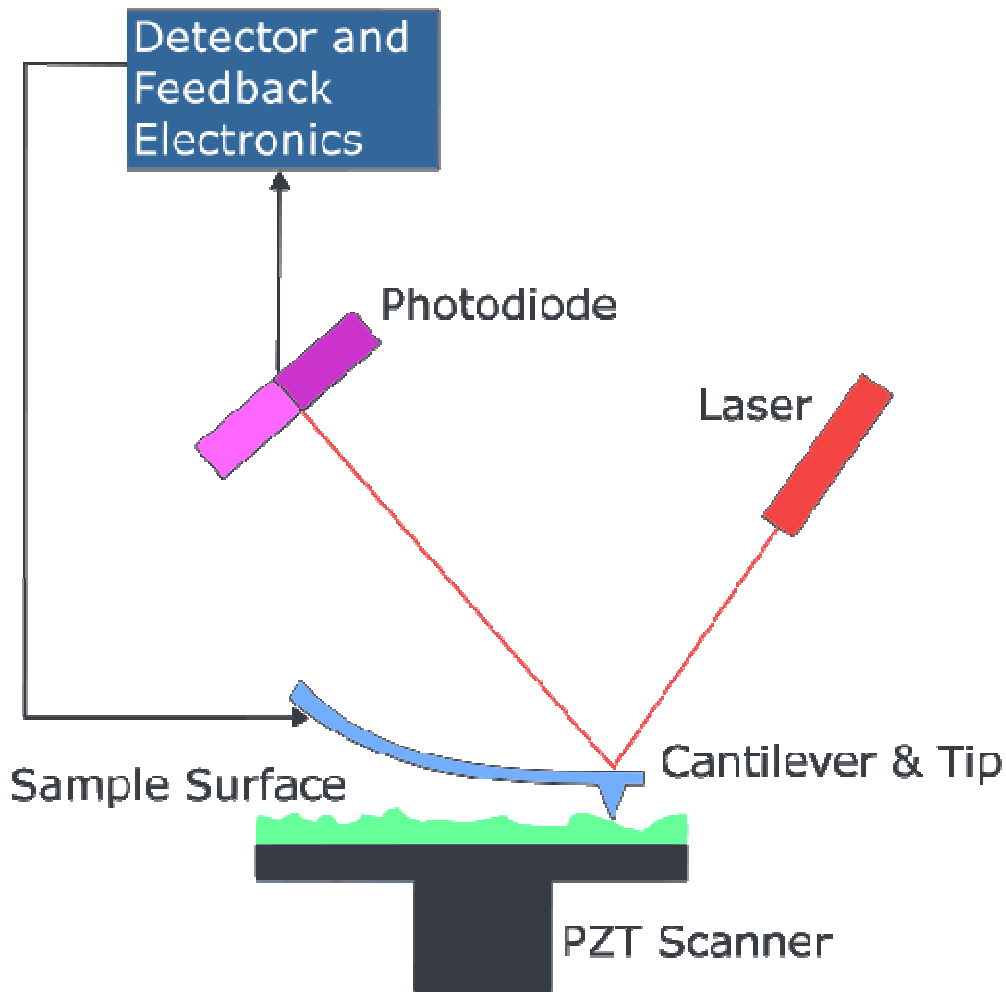


**Εικόνα 1.1:** Νανοϊνίδια.



**Εικόνα 1.2:** Μοριακή Μηχανική.

Σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας ήταν το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) (Εικόνα 1.4) [2] αλλά και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή μηχανική με ακρίβεια ατόμου από τον Κ. Eric Drexler (Εικόνα 1.2) [3]. Το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων [4] και το 1986 η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM) [5] (Εικόνα 1.3)



**Εικόνα 1.3:** Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM).

Αυτό που καθιστά τον κλάδο της νανοτεχνολογίας τόσο ενδιαφέρον είναι ότι οι δομές που έχουν μέγεθος της τάξης της νανοκλίμακας σχετίζονται με ιδιαίτερα φυσικά φαινόμενα και συμπεριφορές τα οποία εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα των δομών. Σαν αποτέλεσμα οι δομές αυτές έχουν φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν εκπληκτικά με τις αντίστοιχες ιδιότητες δομών στον μακρόκοσμο.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω η νανοτεχνολογία είναι λογικό να βρίσκεται στο επίκεντρο της έρευνας φυσικών, χημικών, βιολόγων, ηλεκτρολόγων και μηχανολόγων μηχανικών και επιστημόνων πληροφορικής.



**Εικόνα 1.4:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

## 1.2 NANOTEΧΝΙΚΕΣ

Οι νανοτεχνικές και τα νανοεργαλεία παρέχουν την δυνατότητα χειρισμού υλικών και αντικειμένων σε νάνο και ατομικό επίπεδο. Μερικά παραδείγματα νανοεργαλείων είναι τα μικροσκόπια ατομικής δύναμης, μικροσκόπια σάρωσης και εργαλεία νανολιθογραφίας. Επίσης ορισμένα άλλα νανοεργαλεία περιλαμβάνουν τεχνικές παραγωγής, τεχνικές ανάλυσης και μέσα μετρολογίας. Επιπλέον, η ανάπτυξη λογισμικού υπολογιστικής νανοτεχνολογίας είναι μια σημαντική τεχνική για την έρευνα και την ανάπτυξη. Τέλος, οι νανοτεχνικές χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία, τη χημική εναπόθεση ατμού

(CVD), τη 3-D εκτύπωση, και τα νανορευστά σε εφαρμογές τομείς όπως η ιατρική διάγνωση και βιοαισθητήρες.

### **1.3 NANOΣΥΣΚΕΥΕΣ**

Ο όρος νανοσυσκευή χρησιμοποιείται για να περιγράψει κάθε πλήρες σύστημα νανοδομημένων στοιχείων, το οποίο ασκεί λειτουργίες σε επίπεδο νανοκλίμακας. Μια από τις πρώτες νανοσυσκευές στην αγορά ήταν η κβαντική τελεία φθορισμού βιοανιχνευτών. Τα MEMS είναι μια άλλη σημαντική κατηγορία συσκευών που χρησιμοποιούνται χαρακτηριστικά ως επιταχυνσιόμετρα σε αερόσακους αυτοκινήτων. Πολλές άλλες υποσχόμενες εφαρμογές είναι σε εξέλιξη, όπως οι νανοηλεκτρονικές συσκευές μνήμης, οι νανοαισθητήρες και τα συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Συνιστώσες των νανοσυσκευών είναι τα νανοϋλικά, τα ημιαγώγιμα οργανικά μόρια, τα πολυμερή και τα χημικά προϊόντα καθώς και υλικά υψηλής καθαρότητας.

### **1.4 NANOΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ Ή NANOΎΛΙΚΑ**

Ως νανοςύνθετο ορίζεται ένα σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάστασή του στη νανοκλίμακα [6]. Τα υλικά αυτά ονομάζονται και νανοδομημένα υλικά ή νανοϋλικά [7,8,9].

Τα νανοςύνθετα υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική ομάδα τεχνολογικών υλικών, χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες και υπάρχουν στην φύση. Παρόλα αυτά ο χαρακτηρισμός και ο έλεγχος της ύλης στις νανοδιαστάσεις διερευνήθηκαν διεξοδικά μόλις τα τελευταία χρόνια. Οι ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, και μηχανικές ιδιότητες τους είναι κίνητρο για την έρευνα που γίνεται πάνω σε αυτά ενώ έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες μέθοδοι παρασκευής τους [9].

Παράγοντες που καθορίζουν ορισμένες από τις παραπάνω ιδιότητες των νανοϋλικών αφορούν επενέργειες λόγω μεγέθους (όπου η κρίσιμη κλίμακα μεγέθους των φυσικών φαινομένων είναι συγκρίσιμη με το χαρακτηριστικό μέγεθος των δομικών στοιχείων της μικροδομής), αλλαγές των διαστάσεων του συστήματος, αλλαγές της ατομικής δομής, καθώς και αλλαγές της χημικής σύστασης.

Ενδεικτικά όσον αφορά τις ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών, τα νανοϋλικά έχουν σημαντικά μικρότερο σημείο τήξης ή θερμοκρασία μετάβασης, μπορούν να φτάσουν τιμές θεωρητικής αντοχής 1 ή 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες των αντίστοιχων τιμών για τους μονοκρυστάλλους σε

μακροσκοπική κλίμακα (μηχανικές ιδιότητες), και το χρώμα των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις διαστάσεις τους (οπτικές ιδιότητες). Επίσης η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών μειώνεται με τη μείωση των διαστάσεων τους λόγω διασποράς του ηλεκτρικού φορτίου από τις επιφάνειες. Βέβαια η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοϋλικών μπορεί να αυξηθεί αισθητά λόγω της τάξης που υπάρχει στη μικροδομή τους όπως συμβαίνει στα πολυμερικά ινίδια (polymerfibrils). Τέλος οι μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά είναι και αυτές πολύ διαφορετικές από έναν κρύσταλλο μεγαλύτερης κλίμακας. Ο σιδηρομαγνητισμός ενός υλικού σε μακροσκοπική κλίμακα μετατρέπεται σε υπερμαγνητισμό στην κλίμακα του νανομέτρου, λόγω της τεράστιας επιφανειακής ενέργειας.

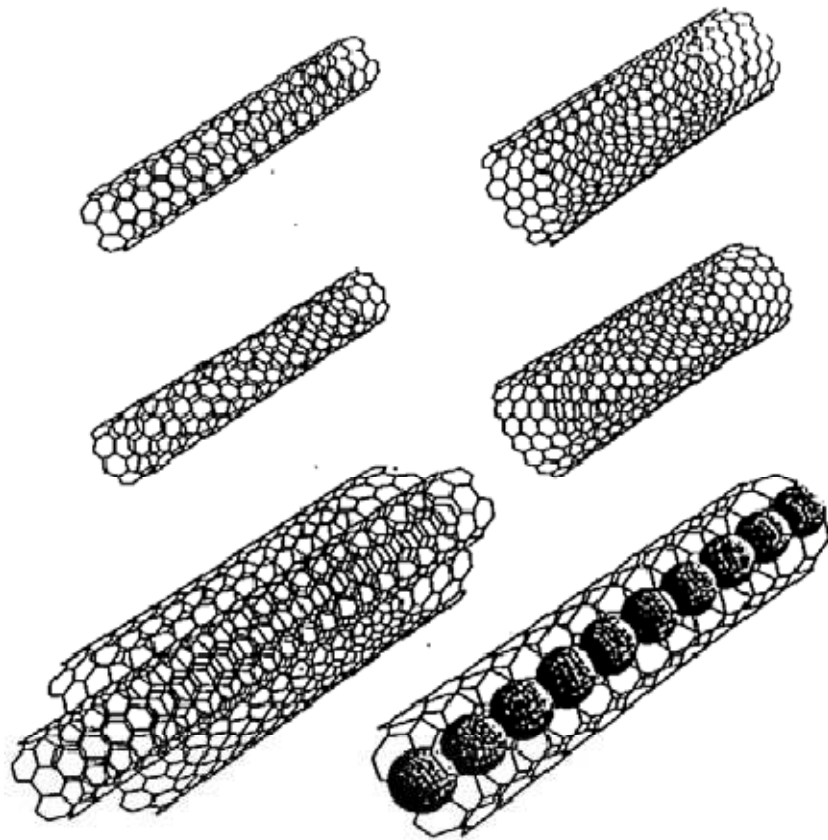
Συνήθως τα νανοςύνθετα υλικά αυτά αποτελούνται από δύο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης (ή πλήρωσης), οι διαστάσεις του οποίου είναι στην νανοκλίμακα και το οποίο μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο, και τη μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, και η οποία μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική. Το σύνθετο υλικό που προκύπτει γενικά παρουσιάζει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, τόσο ώστε να είναι δύσκολο να διακριθεί σε δομικό ή λειτουργικό.

Μια φυσική εκδοχή των νανοςύνθετων υλικών είναι τα κόκκαλα και τα δόντια, τα οποία προσφέρουν άριστες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και στις νανοδιαστάσεις. Στη περίπτωση των βιοσύνθετων αυτών υλικών η μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, είναι ένα μαλακό υλικό, συνήθως πρωτεϊνικής φύσης.

Από μηχανική άποψη, ο μηχανισμός για αυτά τα βιοσύνθετα είναι απλός: η μήτρα μεταφέρει τη φόρτιση μέσω διάτμησης στην ενίσχυση [10]. Ένας μεγάλος λόγος μήκους προς τη διάμετρο (aspect ratio) της ενίσχυσης αντισταθμίζει το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας της μαλακής πρωτεϊνικής μήτρας, οδηγώντας σε βελτιωμένη δυσκαμψία του συνθέτου. Επίσης η αντοχή στη θραύση των βιοσυνθέτων εξαρτάται από τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό της ενίσχυσης. Έτσι, η χρήση νανοδομών επιτρέπει την προσέγγιση της μέγιστης θεωρητικής αντοχής του υλικού, καθώς οι μηχανικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από ατέλειες στη νανοκλίμακα [10]. Αυτή η παρατήρηση είναι μια επέκταση της κλασσικής προσέγγισης για ανθεκτικά υλικά, σύμφωνα με την οποία πρέπει να μειώνονται οι διαστάσεις τόσο ώστε να αποκλείονται κρίσιμες ατέλειες. Γι' αυτό, χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και με διαστάσεις σε νανόμετρα, οπότε όλες οι ατέλειες εκτός από τις ατομικές μπορούν να εξαλειφθούν. Αυτή η εξερεύνηση των ιδιοτήτων σαν συνάρτηση των ατελειών δεν περιορίζεται μόνο στις μηχανικές, καθώς ένα μεγάλο εύρος από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών επίσης εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των ατελειών. Ακόμη, η μικρή κλίμακα μεγέθους μπορεί να δημιουργήσει διάφορα εγγενή φαινόμενα, για παράδειγμα μέσω του κβαντικού περιορισμού ή της δραματικής αύξησης της διεπιφανειακής περιοχής.



Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικό ενίσχυσης είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (Εικόνα 1.5). Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί προβλέφθηκε αρχικά και στη συνέχεια επαληθεύτηκε πειραματικά ότι έχουν αξιόλογες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με τη χαμηλή τους πυκνότητα τους καθιστά ιδανικούς για πολυμερικά σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης. Κατά μία έννοια μάλιστα, ίσως να αποτελούν την επόμενη γενιά ινών άνθρακα. Παρόλο που δεκάδες ή και εκατοντάδες κιλά νανοσωλήνων άνθρακα παράγονται αυτή τη στιγμή κάθε μέρα, η ανάπτυξη υψηλής αντοχής και δυσκαμψίας πολυμερικών συνθέτων που να βασίζονται στους νανοσωλήνες καθυστερεί από την έλλειψη διαθεσιμότητας νανοσωλήνων υψηλής καθαρότητας και ποιότητας σε μεγάλες ποσότητες.



**Εικόνα 1.5:** Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων δομών νανοσωλήνων άνθρακα

## 1.5 NANOMΗΧΑΝΙΚΗ

Η νανομηχανική είναι ένας κλάδος των νανοεπιστημών που μελετά τις θεμελιώδεις μηχανικές (ελαστικές, θερμικές και ηλεκτρικές) ιδιότητες των φυσικών συστημάτων στην νανοκλίμακα, και παρέχει την επιστημονική βάση της νανοτεχνολογίας. Η νανομηχανική είναι ένας συνδυασμός της κλασικής μηχανικής, της φυσικής στερεάς κατάστασης, της στατιστικής μηχανικής, της επιστήμης των υλικών, και της κβαντικής χημείας.

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

Η περιγραφή της ενέργειας μιας νανοδομής, θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη όλες τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που συνυπάρχουν στο σύστημα. Το άθροισμα της ενέργειας όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η βάση ενός δυναμικού πεδίου. Ένα δυναμικό πεδίο επιτρέπει τον υπολογισμό όλων των δυνάμεων του συστήματος και κατά συνέπεια μπορεί να προσδιορίσει την ενέργεια του συστήματος. Η δημιουργία ενός δυναμικού πεδίου απαιτεί μια μαθηματική εξίσωση σε όρους ενέργειας καθώς και τις τυχόν απαιτούμενες παραμέτρους (σταθερές) για αυτές τις εξισώσεις. Οι εξισώσεις αυτές προέρχονται από την κλασική φυσική, ενώ οι παράμετροι προέρχονται είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από υπολογισμούς κβαντικής μηχανικής υψηλότερου επίπεδου.

Με δεδομένο ότι είναι γνωστή η δυναμική ενέργεια που διέπει τις διατομικές αλληλεπιδράσεις, το πρώτο βήμα είναι να προσδιορισθεί η γεωμετρία ενός μορίου (ή μιας συναρμολόγησης μορίων) που αντιστοιχεί στο ελάχιστο δυναμικό της συνολικής ενέργειας. Με αυτό το τρόπο παράγεται μια σταθερή και εξιδανικευμένη γεωμετρία του μορίου. Η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, και κατά συνέπεια η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μιας νανοδομής περιλαμβάνει την αναζήτηση του ελάχιστου των συναρτήσεων, δηλαδή υπολογισμό των παραγώγων των συναρτήσεων (στην προκειμένη

περίπτωση, του ενεργειακού δυναμικού), σε σχέση με τις ανεξάρτητες μεταβλητές που εδώ είναι οι συντεταγμένες (συνήθως οι καρτεσιανές) των ατόμων της δομής.

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

## 1.6 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Η επιστήμη των νανοϋλικών, είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη περιοχή στην επιστήμη των υλικών και της τεχνολογίας [11]. Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα χειρισμού μορίων με μακρομηχανική ακρίβεια οδήγησε στη δημιουργία υλικών και συσκευών σε επίπεδο νανοκλίμακας (νανοδομών) με έμφυτα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις αντίστοιχες διατάξεις της μακροκλίμακας. Σαν αποτέλεσμα ο ρόλος των νανοϋλικών στη βιομηχανία αυξάνεται συνεχώς, προσδίδοντας στη νανοτεχνολογία ευρεία περιοχή εφαρμογών σε διάφορους τεχνολογικούς κλάδους όπως στην επιστήμη των υλικών, την χημική μηχανική, τη βιοϊατρική τεχνολογία, και άλλους ακόμα.

Το γεγονός ότι η νανοτεχνολογία αναφέρεται σε πολύ μικρά μεγέθη έθεσε εξ αρχής την ανάγκη δημιουργίας προτύπων (models). Τα κλασσικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται στην επιστήμη με ποικίλους ρόλους. Ένας πιθανός ρόλος είναι η χρήση προτύπων με σκοπό την απλοποίηση. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως διδακτικές απεικονίσεις σύνθετων καταστάσεων που δεν είναι εύκολα παρατηρήσιμες, προσπαθώντας να προσεγγίσουν με όσο μεγαλύτερη ακρίβεια την πραγματικότητα. Επίσης τα πρότυπα δίνουν την δυνατότητα διατήρησης των μηχανικών αναλογιών, και την ρύθμιση ή βελτιστοποίηση των παραμέτρων ώστε να συμβαδίζουν με την πραγματικότητα. Οι υπολογιστικές διαδικασίες είναι ένα καλό εργαλείο δημιουργίας προτύπων, αφού προσφέρουν δυνατότητα προσέγγισης καθώς και απεικόνισης των φαινομένων. Για το λόγο αυτό, από το ξεκίνημα της νανοτεχνολογίας, η υπολογιστική προσομοίωση έχει κεντρικό ρόλο στην ανάλυση της συμπεριφοράς των νανοσυστημάτων. Σε αυτή την κατεύθυνση οδηγούν και άλλοι λόγοι, όπως το ότι οι ενεργειακές παράμετροι που παράγονται από το

δυναμικό πεδίο της μοριακής μηχανικής είναι ουσιώδεις για τον υπολογισμό και εξορθολογισμό της δομής. Επίσης το γεγονός ότι τα πρότυπα δεν υλοποιούνται χειροκίνητα, αλλά δομούνται και πιστοποιούνται αυτόματα με εφαρμογή κατάλληλων αλγορίθμων, με συνέπεια η προσπάθεια να καταναλώνεται στην ανάπτυξη αλγορίθμων και προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

Η υπολογιστική νανοτεχνολογία είναι μία ταχέως εξελισσόμενη περιοχή, που συμβάλει στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των νανοδομών ώστε να γίνει κατανοητή και να προβλεφθεί η συμπεριφορά τους σε μοριακό επίπεδο. Οι κλίμακες του μήκους και του χρόνου στις νανοδομές αλλά και τα φαινόμενα που τις διέπουν έχουν συρρικνωθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να μπορούν να προσομοιωθούν άμεσα και με ακρίβεια εφαρμόζοντας την υπολογιστική τεχνολογία και τη θεωρία της μοντελοποίησης. Η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας των υπολογιστών, δίνει την δυνατότητα συστημάτων αυξημένης υπολογιστικής ισχύς που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλης κλίμακας και υψηλής αξιοπιστίας προσομοιώσεις, καθιστά ικανές τις προσομοιώσεις σε επίπεδο νανοκλίμακας. Οι προσομοιώσεις σε επίπεδο νανομηχανικής έχουν τεράστιες απαιτήσεις όσον αφορά τις διαστάσεις του προβλήματος, τη διαθέσιμη μνήμη, και τον υπολογιστικό χρόνο. Αυτό συμβαίνει διότι όσο μικραίνει το μέγεθος του αντικειμενικού όγκου αναφοράς αυξάνει η απαίτηση λεπτομερούς προσομοίωσης των σωματιδιακών αλληλεπιδράσεων. Για να αντιμετωπισθεί αυτό, είναι αναγκαία η επιτάχυνση των αλγορίθμων και του λογισμικού, πέρα από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η υπολογιστική τεχνολογία. Όμως μόνο αυτό δεν είναι αρκετό, καθώς υπάρχει η ανάγκη για μία βελτιωμένη φυσική προτυποποίηση ταυτόχρονα με την ανάπτυξη νέων θεωρητικών αρχών και αλγορίθμων.

## 2 ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι αλλοτροπίες του άνθρακα καθώς και μερικές βασικές νανοδομές, όπως το γραφένιο και η γραφιτική νιφάδα. Οι δομές αυτές βρίσκονται στην ιδανική κατάσταση ισορροπίας ως αποτέλεσμα της ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας με βάση την οποία προσδιορίζονται οι συντεταγμένες των ατόμων σε ένα ορισμένο καρτεσιανό σύστημα.

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι διατομικές αλληλεπιδράσεις και οι διατυπώσεις του πεδίου δυνάμεων, όπως προκύπτει από τη χρήση γνωστών βιβλιογραφικά δυναμικών ενεργειών.

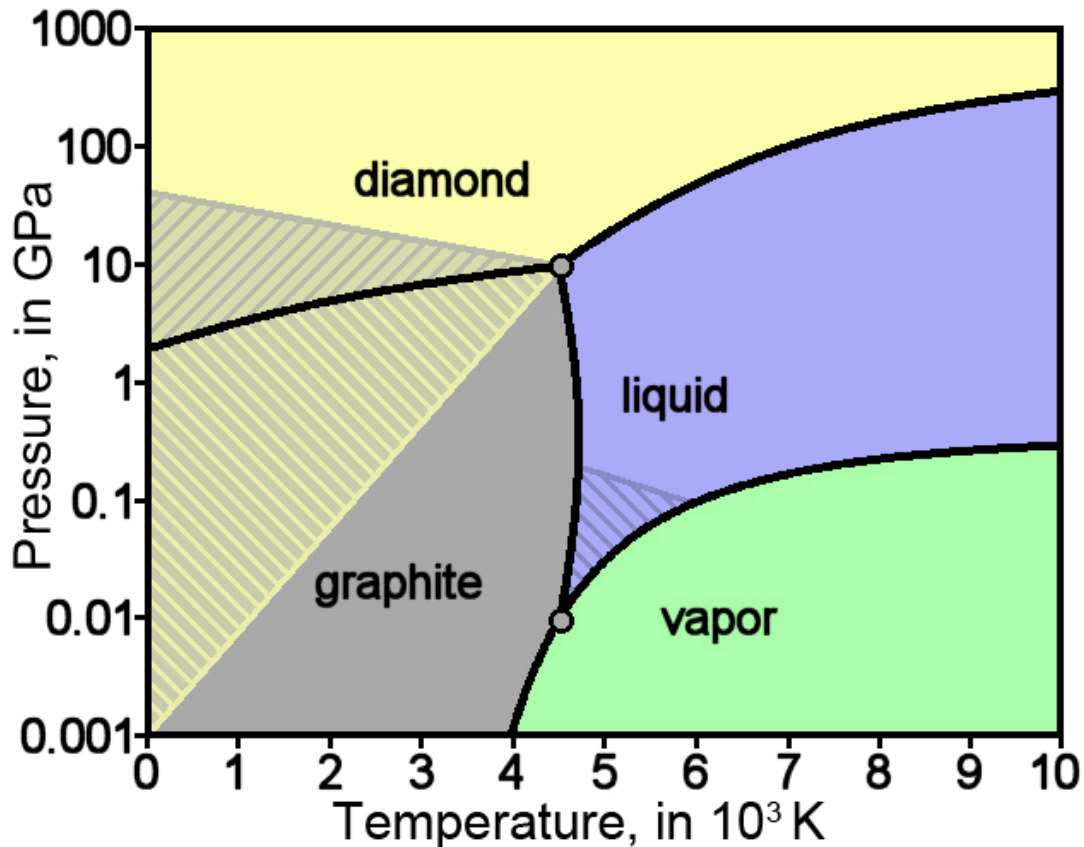
### 2.1 ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο άνθρακας, με σύμβολο 'C', είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία, που είτε ελεύθερος είτε κάτω από τη μορφή των πολυάριθμων ενώσεων του, είναι ευρύτατα διαδεδομένος στη φύση. Ενωμένος βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα κυρίως σαν διοξείδιο του άνθρακα, στα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, μάρμαρο κλπ), στο φυσικό αέριο και στο πετρέλαιο σαν υδρογονάνθρακας, καθώς και σε όλες ανεξαιρέτως τις ενώσεις του φυτικού και ζωικού βασιλείου. Αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο σύμπαν ως προς τη μάζα του μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο, ενώ στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο πιο άφθονο χημικό στοιχείο ως προς τη μάζα του μετά το οξυγόνο.

Ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό 6 και σαν μέλος της ομάδας 14 του περιοδικού πίνακα, είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής, γεγονός που καθιστά τα τέσσερα ηλεκτρόνια του ικανά να δημιουργήσουν ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο άνθρακας σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις από κάθε άλλο στοιχείο, περίπου δέκα εκατομμύρια καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν αναφερθεί έως τώρα, που με τη σειρά τους αποτελούν ελάχιστο κλάσμα από τέτοιες ενώσεις που θεωρητικά είναι πιθανές, υπό κανονικές συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί και η ασυνήθιστη ικανότητα σχηματισμού πολυμερών που παρουσιάζουν οι

οργανικές ενώσεις. Το γεγονός αυτό συνδυασμένο με τα παραπάνω καθιστούν τον άνθρακα την χημική βάση της έως τώρα γνωστής ζωής.

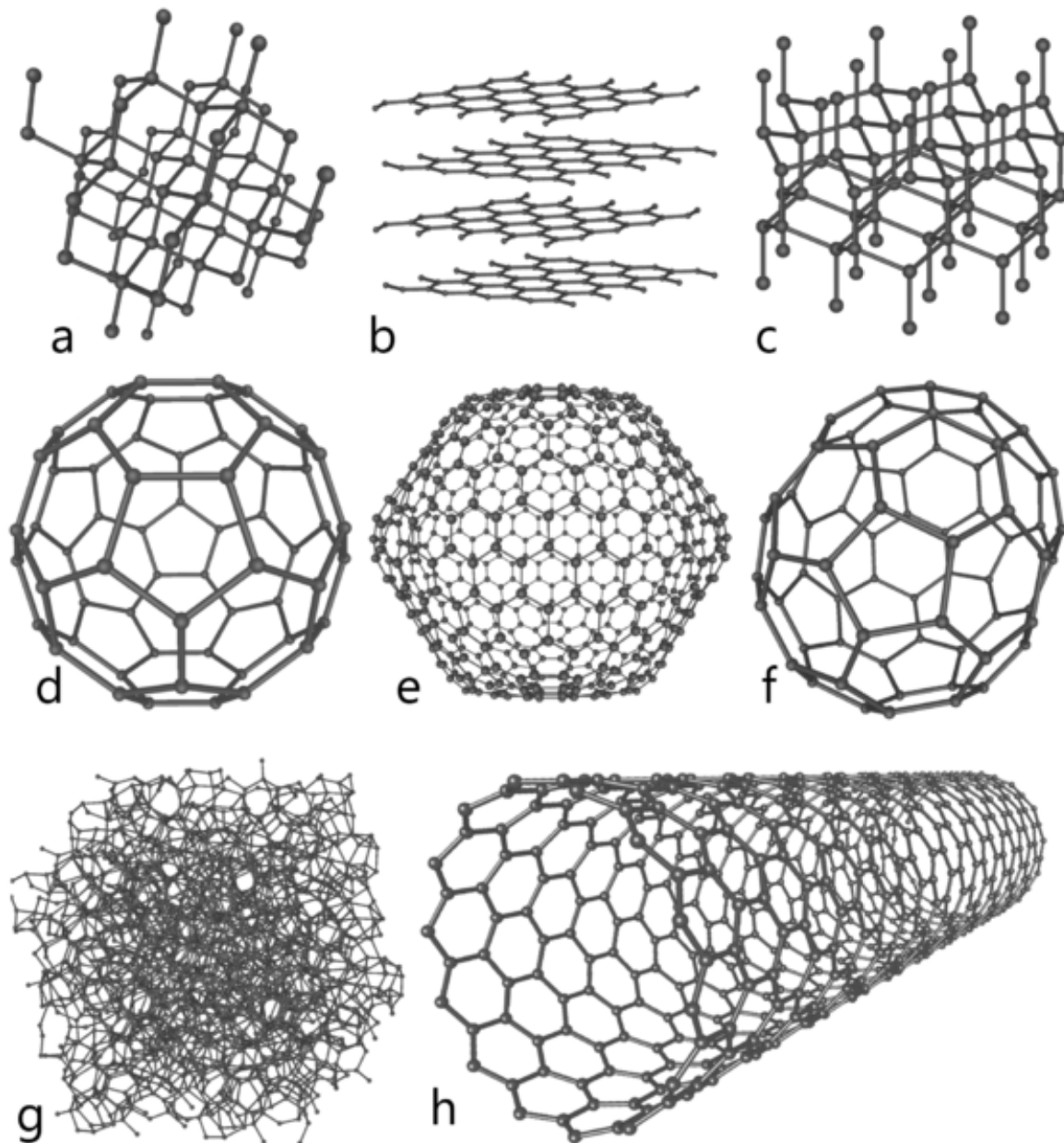
Στην Εικόνα 2.1 απεικονίζεται το σχήμα φάσεων του άνθρακα, το οποίο ήταν υπό αμφισβήτηση για αρκετά χρόνια και σχετικά πρόσφατα θεμελιώθηκε πειραματικά με το θερμοκρασιακό εύρος να προσεγγίζει τους 10000 K και η πίεση τα 100 GPa. Η περιοχή των υψηλότερων πιέσεων δεν έχει ακόμα γίνει πλήρως κατανοητή. Υπάρχουν τουλάχιστον δυο σταθερές στερεές φάσεις του άνθρακα. Όσο αφορά στη δομή, ο γραφίτης αντιπροσωπεύει μια κρυσταλλική εξαγωνική μορφή με  $sp^2$  δεσμούς και το διαμάντι μια τετραεδρική με  $sp^3$  δεσμούς. Και οι δυο αυτοί σχηματισμοί μπορούν να υφίστανται στο ίδιο μεγάλο εύρος θερμοδυναμικών συνθηκών. Ο γραφίτης μπορεί να μετασχηματιστεί σε διαμάντι μόνο σε πολύ υψηλές πιέσεις, που υπερβαίνουν τα 10 GPa. Οι ενδιάμεσες μετασταθείς στερεές φάσεις εξακολουθούν να είναι αντικείμενο έρευνας και μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε υψηλότερες πιέσεις των 100 GPa έχει αναφερθεί μετασχηματισμός από στερεά σε στερεά φάση, από διαμάντι σε μια μεταλλική κατάσταση, πιθανώς κυβική. Είναι κοινά αποδεκτό ότι σε περιβάλλουσα πίεση ο γραφίτης εξαχνώνεται όταν θερμαίνεται παρά λιώνει. Η πίεση του αέριου άνθρακα είναι παρόλα αυτά σχετικά χαμηλή και υπό κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση ο γραφίτης λιώνει. Δύο υγρές φάσεις αποδείχθηκαν πειραματικά, μια μεταλλική και μια ημι-μεταλλική. Τα δύο τριπλά σημεία εκτιμώνται να κυμαίνονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 4300 – 4700 K και πιέσεις μεταξύ 0.01 GPa (γραφίτης - αέριο - υγρό) και 10 GPa (γραφίτης - υγρό - διαμάντι) [12].



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα φάσεων του άνθρακα.

## 2.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Μολονότι οι φυσικές ιδιότητές τους διαφέρουν, όλες οι αλλοτροπικές μορφές του C εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να αντιδράσουν, ακόμα και με το οξυγόνο. Εκτός όμως από τις βασικές μορφές C, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει εστιάσει σε άλλες όχι ευρέως γνωστές μορφές άνθρακα, που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια, όπως είναι οι φουλερίνες άνθρακα, οι νανοϊνες, ο νανοαφρός, ο υαλώδης άνθρακας, οι νανοσωλήνες και οι νανοβλαστοί άνθρακα. Ο σχηματισμός τους στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα γραφιτικό φύλλο έχει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι αντιστοιχούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Συνακόλουθα, η συνολική ενέργεια ενός σχετικά μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) εξαλείφοντας τους ελεύθερους δεσμούς μειώνεται, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό κλειστών δομών άνθρακα, όπως οι φουλερίνες και οι νανοσωλήνες άνθρακα [13]. Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.



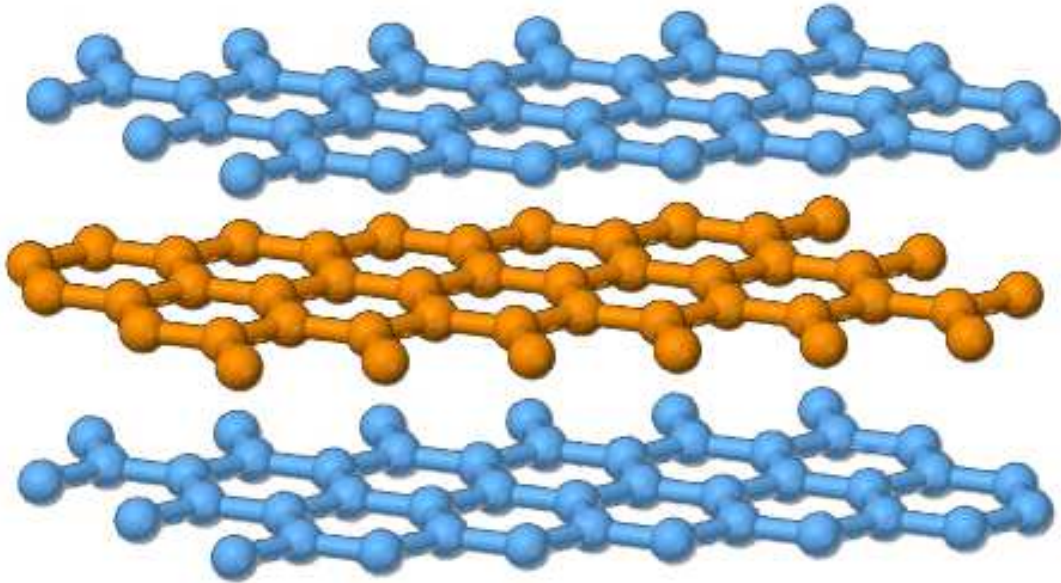
**Εικόνα 2.2:** Μερικές αλλοτροπίες του άνθρακα: a) διαμάντι b) γραφίτης c) λονσαλδεΐτης d-f) φουλερίνες (C60, C540, C70) g) άμορφος άνθρακας h) νανοσωλήνας άνθρακα.

### 2.2.1 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι η πιο γνωστή μορφή άνθρακα. Το όνομά του το πήρε το 1789 από τον A.G. Werner και από την ελληνική λέξη ‘γράφειν’. Διακρίνεται για το γεγονός ότι είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα υπό κανονικές συνθήκες και συνεπώς χρησιμοποιείται στην θερμοχημεία ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της θερμότητας σχηματισμού των ανθρακούχων ενώσεων. Όπως



φαίνεται και στην Εικόνα 2.3 είναι μια ένωση με διαδοχικά επίπεδα, που ονομάζονται γραφένια (graphenes).



**Εικόνα 2.3:** Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη.

Στο γραφένιο, που απομονώθηκε και μελετήθηκε μόλις το 2004, η απόσταση μεταξύ των γραφένιων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Waals είναι σταθερή στα 0.335 nm. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3 κάθε δεύτερο φύλλο γραφενίου εμφανίζεται όμοιο, δηλαδή η ακολουθία των στοιβάδων ακολουθεί τη σειρά ABAB..., (Bernal διάταξη).

Μια άλλη μορφή γραφίτη είναι η ρομβοεδρική, που συναντάται στον φυσικό γραφίτη και στην οποία η σειρά αλληλουχίας των στοιβάδων είναι ABCABC..., δηλαδή κάθε τρίτη στοιβάδα εμφανίζεται ίδια. Η ρομβοεδρική μετασχηματίζεται στην εξαγωνική με θερμική κατεργασία πάνω από 1000 °C.

Οι κυριότερες εφαρμογές του γραφίτη αφορούν στα κοινά μολύβια, στη χρήση του ως ηλεκτρόδιο και γενικά για επιστημονικές μελέτες (συνθετικός γραφίτης). Επίσης, λόγω των ασθενών δυνάμεων Vander Waals μεταξύ των στοιβάδων του, μπορούν να εισέλθουν στοιβάδες ξένων ατόμων ή μορίων ( π.χ. Li ) ανάμεσα στις στοιβάδες του γραφίτη και να σχηματιστούν οι ενώσεις GICs (Graphite Intercalation Compounds), που διακρίνονται για την αυξημένη αγωγιμότητά τους συγκριτικά με αυτή του γραφίτη [13].

### 2.2.2 Διαμάντι

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού, τα άτομα του άνθρακα έχουν  $sp^3$  υβριδισμό κατά τον οποίο κάθε άτομο C ενώνεται τετραεδρικά με τέσσερα άλλα άτομα C με ομοιοπολικούς δεσμούς, το μήκος των οποίων έχει υπολογιστεί στα 0,154 nm [14]. Τα τετράεδρα που σχηματίζονται συνδέονται στις κορυφές και δημιουργείται το κρυσταλλικό πλέγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λονσαλδείτης (Ionsdelaitite) αποτελεί μια εξαγωνική παραλλαγή του πλέγματος του διαμαντιού στην οποία διατηρείται ο  $sp^3$  υβριδισμός (Εικόνα 2.2.c)

Το διαμάντι (Εικόνα 2.2.a) εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες από τον γραφίτη, όπως πολύ υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη πυκνότητα ( $\sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ ). Παράλληλα, παρουσιάζει μεγάλη συνεκτικότητα και σκληρότητα, γεγονός που αποδίδεται στην φύση των χημικών δεσμών και την κρυσταλλικότητά του. Ως σκληρότητα θεωρούμε την αντίσταση στο σκάλισμα και αυτή του διαμαντιού προσεγγίζει το 10 (το σκληρότερο) στην κλίμακα Mohs. Στο διαμάντι, εν αντιθέσει με τον γραφίτη, δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, οπότε δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αντιθέτως, παρουσιάζει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται συνήθως από 900 ως 320 W/ m K. Είναι θερμικά πολύ σταθερό και η θερμοκρασία καύσης του με οξυγόνο προς  $\text{CO}_2$  ξεπερνάει τους 800 °C [15].

### 2.2.3 Άμορφος άνθρακας

Πρόκειται για την μη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα, στην οποία δεν παρατηρείται μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων, όπως εύκολα διακρίνεται στην Εικόνα 2.2.g. Μπορεί όμως να σημειωθεί μια μικρής τάξης ατομική διάταξη, δηλαδή σε μια περιοχή του 1 nm, οπότε θεωρούνται πολυκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά υλικά. Παρατηρούνται αποκλίσεις των διατομικών αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών C-C. Σε αυτή τη μορφή του άνθρακα, η συντριπτική πλειοψηφία των δεσμών είναι συνήθων  $sp^2$  και οι υπόλοιποι  $sp^3$ . Δεν εμφανίζονται δεσμοί  $sp^1$  [16].

### 2.2.4 Φουλερίνες

Η δομή της φουλερίνας ανακαλύφθηκε από τους Kroto & Smalley το 1985, επίτευγμα που τους απέφερε και το βραβείο Nobel το 1996. Το όνομά της το πήρε από τον αρχιτέκτονα R. Buckminster Fuller, ο οποίος είχε κατασκευάσει παρόμοιους θόλους. Είχαν διαπιστώσει πως κατά την εξάχνωση

του γραφίτη από ακτινοβολία laser, δημιουργείται ένα ασυνήθιστα σταθερό σωματίδιο που περιέχει 60 άτομα C. Έτσι πρότειναν μια πολυγωνική δομή για αυτό το μόριο με 60 κορυφές και 32 έδρες, από τις οποίες 12 πενταγωνικές και 20 εξαγωνικές. Η δομή αυτή, που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου, απεικονίζεται στην Εικόνα 2.2.d-f. Το C<sub>60</sub> μόριο που δημιουργείται όταν ένα άτομο άνθρακα τοποθετείται σε κάθε κορυφή της συγκεκριμένης δομής, έχει όλα τα σθένη ικανοποιημένα με δύο απλούς δεσμούς και έναν διπλό. Η φουλερίνα C<sub>60</sub> ονομάστηκε Buckminsterfullerene επειδή έμοιαζε με τους θόλους που είχε κατασκευάσει ο αρχιτέκτονας R. Buckminster Fuller του οποίου οι μελέτες ελήφθησαν υπόψη [4].

Μετέπειτα, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, αναπτύχθηκαν απλές μέθοδοι για ευρεία παραγωγή φουλερινών από τον W. Kratschmer. Οι πιο διαδεδομένες φουλερίνες είναι η C<sub>60</sub>, η C<sub>70</sub>, η C<sub>72</sub>, η C<sub>76</sub>, η C<sub>78</sub>, η C<sub>84</sub> και η C<sub>100</sub> [17].

### 2.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima [18] αν και είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως οι φουλερίνες. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί (Multi Walled Carbon Nano Tubes, MWCNTs) (Εικόνα 2.4) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα φύλλα γραφενίου ή μπορεί να είναι μονοφλοιϊκοί (Single Walled Carbon Nano Tubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον φύλλα γραφενίου (Εικόνα 2.5).

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους από 'καπάκια' με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερινών. Συνεπώς, περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρός τους δεν ξεπερνάει τα 2 nm, ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει και τα 5 μm [19,20,21].

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (Double-Walled Carbon Nano Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοιϊκών. Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα από τους μονοφλοιϊκούς, στους οποίους για να προστεθεί

χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση, στους DWCNTs τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [19,22,23].

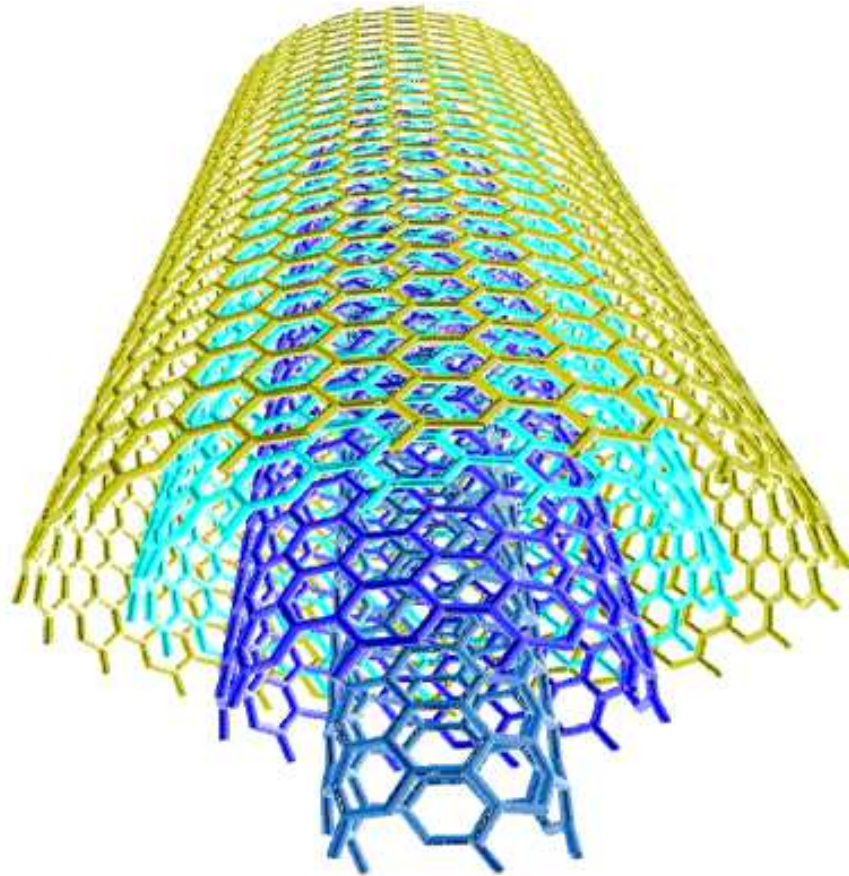
Λόγω των εξαιρετικών τους δομικών, ηλεκτρονικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου.

### **2.2.6 Υαλώδης άνθρακας**

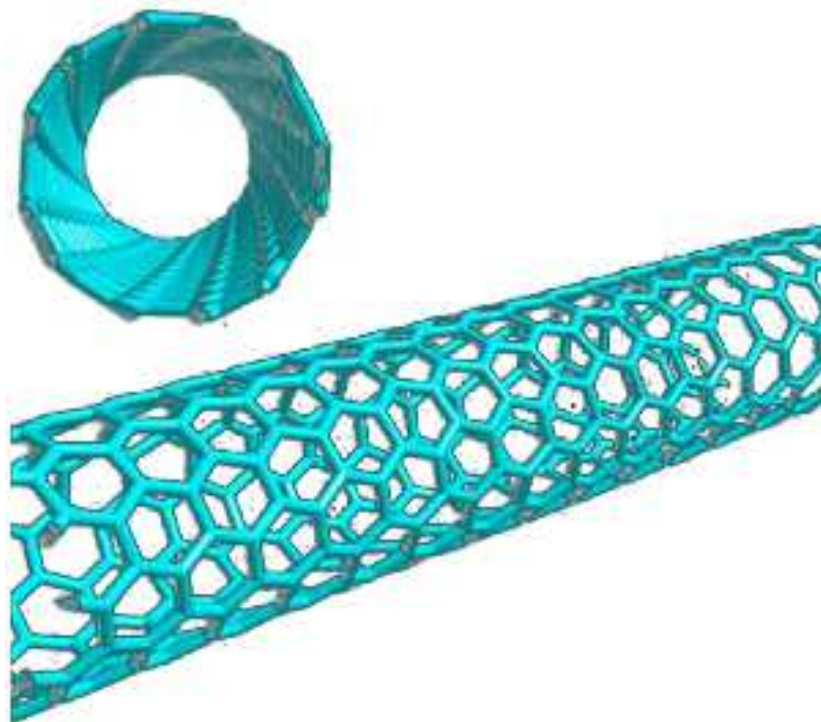
Ο υαλώδης άνθρακας φαίνεται στην Εικόνα 2.6 και είναι η μορφή του άνθρακα που συνδυάζει υαλώδεις και κεραμικές ιδιότητες. Παράγεται κατά τη θερμική κατεργασία οργανικών πρόδρομων ενώσεων σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 3000 °C. Διακρίνεται για την αντίστασή του σε υψηλές θερμοκρασίες, για την χημική σταθερότητά του και τη μη διαπερατότητά του σε αέρια και υγρά. Είναι σκληρό και εύθραυστο και μοιάζει με το γυαλί. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημεία και σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρόλυση κτλ).

### **2.2.7 Νανοαφρός άνθρακα**

Ο νανοαφρός άνθρακα ανακαλύφθηκε το 1997 από τον A.V. Rode. Αποτελείται από χαμηλής πυκνότητας συσσωμάτωμα ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους όχι μόνο σε εξαγωνική διάταξη, αλλά και επταγωνική, με  $sp^2$  και  $sp^3$  δεσμούς. Όσο περισσότεροι  $sp^3$  δεσμοί υπάρχουν τόσο λιγότερο ηλεκτρικά αγώγιμος είναι ο νανοαφρός. Είναι γνωστός για τις φερομαγνητικές του ιδιότητες. Πρόκειται για μορφή άνθρακα, με χαμηλή πυκνότητα ( $\sim 2 \text{ Kg} / \text{m}^3$ ) κοκκώδη και ηλεκτρικά μη αγώγιμη [24]. Η Εικόνα 2.7 απεικονίζει μια εικόνα μικροσκοπίου σάρωσης νανοαφρού άνθρακα.



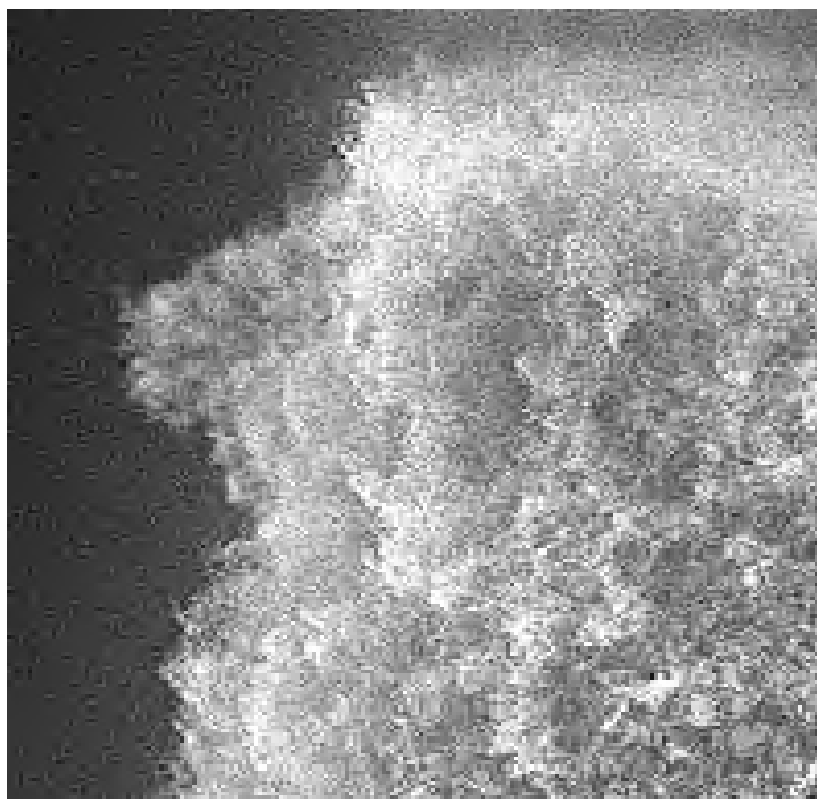
**Εικόνα 2.4:** Πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα (MWCNT).



**Εικόνα 2.5:** Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNT).



**Εικόνα 2.6:** Υαλώδης άνθρακας.



**Εικόνα 2.7:** Νανοαφρός άνθρακα.

### 2.2.8 Νανοϊνες άνθρακα

Οι νανοϊνες άνθρακα αντιπροσωπεύουν μια αξιοσημείωτη κατηγορία δομών άνθρακα και σχετίζονται στενά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, όσο αφορά στη δομή και τις ιδιότητές τους. Η πιο συνήθης μορφή τους είναι κυλινδρική και απεικονίζεται στην Εικόνα 2.8. Ονομάζεται δομή 'ψαροκόκκαλο' ή δομή "κολλημένες κούπες", κατά την οποία τα τοιχώματά της αποτελούνται από γραφίτικά πλέγματα υπό γωνία. Οι νανοϊνες μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες πηγές άνθρακα, η καθεμία από τις οποίες προκαλεί διαφορετική μορφολογία στη διατομή των παραγόμενων ινών. Ο προτιμητέος προσανατολισμός των γραφίτικών επιπέδων είναι ο παράλληλος στον άξονα της ίνας, διότι έτσι αυξάνει η μηχανική αντοχή της. Παρασκευάζονται συνήθως από μια καταλυτική διαδικασία βασισμένη σε νανοσωματίδια (διαμέτρου ~ 10 nm) τα οποία έχουν υπερκορεστεί με άνθρακα από την πυρόλυση ενός υδρογονάνθρακα περίπου στους 1050 °C. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 100 nm [13,25].

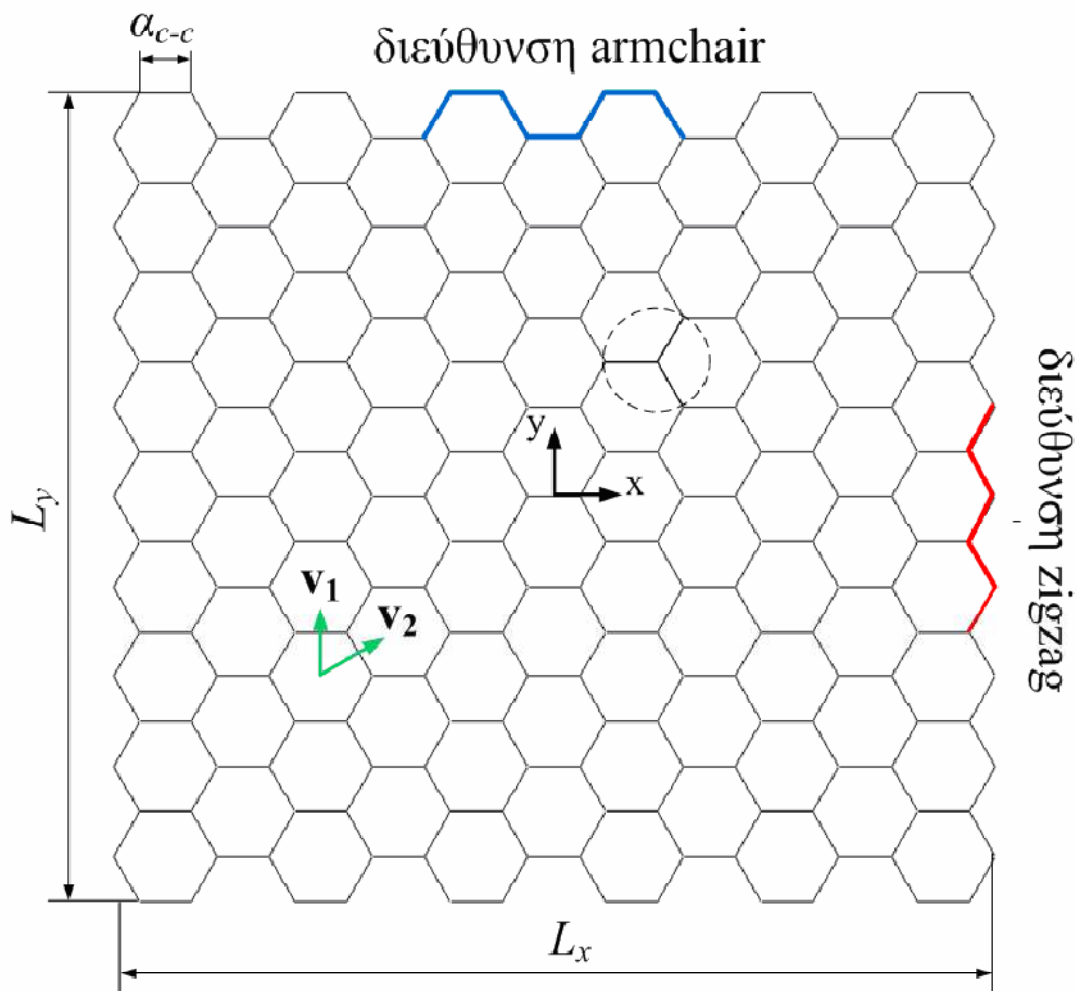


**Εικόνα 2.8:** Νανοϊνα άνθρακα με δομή "ψαροκόκκαλο".

### 2.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Αρκετές από τις αλλοτροπίες του άνθρακα είναι νανοδομές, όπως οι μονότοιχοι και οι πολύτοιχοι νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και οι φουλερίνες. Γεωμετρική βάση αυτών αποτελεί το γραφένιο. Το γραφένιο είναι μια νανοδομή η οποία, αποτελείται από ένα “φύλλο” πάχους ενός μόνο ατόμου (άνθρακα) που σχηματίζει εξαγωνικές διατάξεις ατόμων με αποτέλεσμα να μοιάζει με συρματόπλεγμα.

Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair και την αντίστοιχη τύπου zigzag. Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι  $a_{c-c}$  και η γωνία που σχηματίζουν είναι  $120^\circ$ . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου  $sp^2$  υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 2.9: Ατομική δομή ενός φύλλου γραφενίου.



Οι ατομικές θέσεις (συντεταγμένες), στην κατάσταση ισορροπίας, για ένα Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, μπορούν να οριστούν από τα παρακάτω διανύσματα,

$$v_1 = a_{cc}(1,0) \quad \text{και} \quad v_2 = a_{cc}(\cos 60^\circ, \sin 60^\circ) = a_{cc}\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \quad (2.1)$$

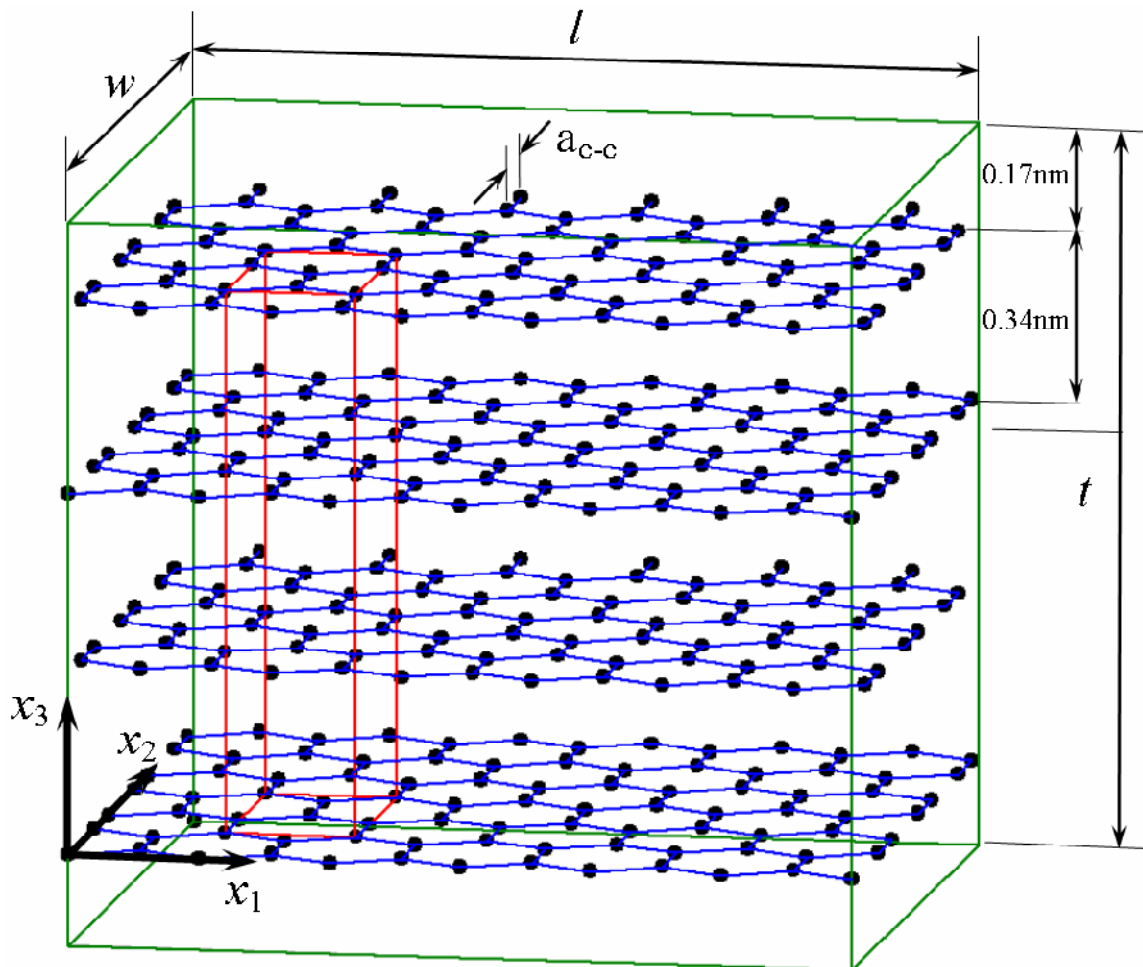
Κάθε σημείο του επιπέδου  $P = (x, y)$  μπορεί να οριστεί με μοναδικό τρόπο από τον γραμμικό συνδυασμό των ανωτέρω δύο διανυσμάτων,

$$P = av_1 + bv_2 \quad (2.2)$$

όπου  $a$  και  $b$  είναι ακέραιοι, με δεδομένο ότι το  $P$  βρίσκεται στο κέντρο ενός εξαγώνου.

### 2.3.1 Νανοδομή γραφιτικών νιφάδων.

Η δομή του γραφενίου υπάρχει στην φύση σε παράλληλες στρώσεις του, δημιουργώντας την δομή του γραφίτη. Ένα γραφένιο πολλαπλών στρώσεων (γραφιτική νιφάδα) παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.10, στη βάση του Καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων  $(x_1, x_2, x_3)$ . Η δομή αυτή ουσιαστικά αποτελείται από έναν αριθμό διακριτών στρώσεων γραφενίου, τα οποία έχουν το ίδιο σχήμα και είναι παράλληλα στο επίπεδο  $(x_1, x_2)$ . Σε κάθε επίπεδο τα άτομα του άνθρακα διατάσσονται σε διατάξεις εξαγωνικής μορφής. Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών στρώσεων είναι περίπου ίση με 0.34nm. Το μέγεθος των γραφιτικών νιφάδων μπορεί να προσδιοριστεί από το μήκος  $l$  κατά τον άξονα  $x_1$ , το πλάτος  $w$  κατά μήκος του άξονα  $x_2$  και τον αριθμό των στρώσεων γραφενίου  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Το συνολικό πάχος της γραφιτικής νιφάδας κατά το μήκος του άξονα  $x^3$  είναι ίσο με  $t = 0.34n$  (nm). Προφανώς, για  $n = 1$  προκύπτει μια μονή στρώση γραφενίου πάχους 0.34nm[18].



Εικόνα 2.10: Ατομική δομή μιας γραφιτικής νιφάδας.

## 2.4 ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την μηχανική συμπεριφορά των νανοδομών. Οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων, οι οποίες και τα συγκρατούν στην συγκεκριμένη δομή, και η γεωμετρία της νανοδομής, δηλαδή ο τρόπος διάταξης των ατόμων.

Οι ατομικοί δεσμοί μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες, τους κύριους δεσμούς και τους δευτερεύοντες δεσμούς. Οι κύριοι δεσμοί, αποτελούνται από τους ιοντικούς, ομοιοπολικούς, μεταλλικούς δεσμούς. Χαρακτηρίζονται ως ισχυροί δεσμοί, με σημείο τήξης μεταξύ των 1000 και 4000 K. Οι δευτερεύοντες δεσμοί, αποτελούνται από τις αλληλεπιδράσεις Vander Waals και τους δεσμούς υδρογόνου, και θεωρούνται ασθενείς, με σημείο τήξης μεταξύ των 100 και 500 K.

Τα κεραμικά και μεταλλικά υλικά δομούνται εξ ολοκλήρου με κύριους δεσμούς, και συγκεκριμένα με ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ με

μεταλλικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς τα μέταλλα. Στις αλλοτροπίες του άνθρακα, όπως το διαμάντι, το γραφένιο, οι γραφιτικές νιφάδες, και οι νανοσωλήνες, οι κύριοι δεσμοί είναι ομοιοπολικού τύπου, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και δευτερεύοντες αλληλεπιδράσεις και συγκεκριμένα αλληλεπιδράσεις Vander Waals.

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



## 3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ & ΓΡΑΦΙΤΗ

### 3.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου εξαρτώνται από τον αριθμό των στρώσεων και της σχετικής θέσης των ατόμων στις παρακείμενες στρώσεις. Στη περίπτωση του γραφενίου δύο φύλλων η σειρά στοιβάγματος μπορεί να είναι είτε AA με κάθε άτομο πάνω από ένα άλλο άτομο, είτε AB όπου ένα ζεύγος ατόμων της δεύτερης στρώσης βρίσκεται στην κορυφή ενός άδειου εξαγώνου της πρώτης στρώσης. Η σειρά στοιβάγματος μπορεί να γίνει πιο σύνθετη, όσο ο αριθμός των στρώσεων αυξάνεται. Συγκεκριμένα για τον γραφίτη υπάρχουν τρεις κοινοί τρόποι στοιβάγματος, ο AB ή στοιβάγμα Bernal, ο ABC ή ρομβοεδρικό στοιβάγμα, και η μη ευδιάκριτη σειρά στοιβάγματος. Η πιο σταθερή μορφή στοιβάγματος είναι η AB, γι' αυτό και έχει μελετηθεί περισσότερο από τις υπόλοιπες μορφές στοιβάγματος που βασίζονται στο γραφένιο. Όμως και οι υπόλοιπες μορφές στοιβάγματος είναι πιθανές, ειδικά στη περίπτωση γραφενίου μερικών στρώσεων. Πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι το στοιβάγμα AA συχνά παρουσιάζεται στη περίπτωση γραφενίου δύο φύλλων.

Το όριο στο πάχος του γραφενίου που χρειάζεται ώστε το γραφένιο να αποκαλείται έτσι μπορεί να προσδιορισθεί από την ταχεία αλλαγή στην ηλεκτρονική δομή καθώς ο αριθμός των στρώσεων μεγαλώνει. Οι πρώτες AB στοιβές γραφενίου παρουσιάζουν πολλά διαφορετικά ηλεκτρονικά φάσματα. Το γραφένιο δύο φύλλων, παρουσιάζει παραβολικές ζώνες, οι οποίες φτάνουν τα επίπεδα Fermi. Υπό την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, το κενό στο γραφένιο δύο φύλλων μπορεί να αυξηθεί, πράγμα το οποίο έχει ενδιαφέρον σε τεχνολογικές εφαρμογές. Το γραφένιο τριών φύλλων παρουσιάζει ενδιαφέρουσα δομή ζωνών, όπου μοιάζει σαν συνδυασμός του γραφενίου ενός φύλλου και δύο φύλλων. Γενικά για γραφένιο μερικών στρώσεων με αριθμό στρώσεων (AB) N, θα είναι γραμμικών ζωνών αν το N είναι περιττός αριθμός. Καθώς ο αριθμός των στρώσεων μεγαλώνει, οι δομή ζώνης γίνεται πιο πολύπλοκη: εμφανίζονται διαδοχικά φορείς φορτίων, και η αγωγιμότητα και το σθένος αρχίζουν να επικαλύπτονται. Ωστόσο τρεις διαφορετικοί τύποι κρυστάλλων τριών “ψευδοδιαστάσεων” είναι διακεκριμένοι, το απλό γραφένιο, το γραφένιο δύο φύλλων και το γραφένιο μερικών φύλλων. Δομές με μεγαλύτερο πάχος μπορούν να θεωρηθούν σαν λεπτά φύλλα γραφίτη. Η σειρά

στοιβάγματος είναι αυτή που έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει και αλλάζει δραματικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του πολυστρωματικού γραφενίου, εμφανίζοντας λόγω φθοράς της συμμετρίας φερμιόνια Dirac, ακόμα και σε κρυστάλλους γραφίτη για να δημιουργηθούν στοιβάδες γραφενίου.

Οι θερμικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν μετρηθεί πρόσφατα από τον Balandin και την ομάδα του, όπου βρήκαν ότι ένα αναστελλόμενο φύλλο γραφενίου που πάρηκε με μηχανική αποφλοίωση παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας της τάξης των  $4.84 \pm 0.44 \times 10^3$  έως  $5.30 \pm 0.48 \times 10^3$  W/mK, τιμές υψηλότερες και από τις πειραματικές τιμές των νανοσωλήνων άνθρακα και του διαμαντιού. Παρ' όλα αυτά πιο πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα από γραφένιο που δημιουργήθηκε με μέθοδο CVD έδειξαν χαμηλότερες τιμές της τάξεως  $\sim 2500$  W/mK. Αυτές οι αξιοσημείωτες θερμικές ιδιότητες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στην κατασκευή θερμικών διαχυτών και σύνθετων πολυμερών με αυξημένη θερμική αγωγιμότητα.

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

Επίσης πρόσφατα μελετήθηκε η συσχέτιση μεταξύ των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι όταν το γραφένιο κάμπτεται, η ωμική αντίσταση στην κατεύθυνση της κάμψης αυξάνεται περίπου μία τάξη μεγέθους ( $\sim 300\Omega$ ). Αντίστοιχα, η ωμική αντίσταση μεταβάλλεται σε σχέση τον εφελκυσμό του γραφενίου. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η τιμή της ωμικής αντίστασης που είναι παράλληλη στην κατεύθυνση του εφελκυσμού και της ωμικής αντίστασης που είναι κάθετη στην κατεύθυνση εφελκυσμού διαφέρουν κατά μία τάξη μεγέθους. Θεωρητικοί υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι οι μονοαξονικές τάσεις δεν αλλάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, σε αντίθεση με τις ανισότροπες τάσεις ή τις παραμορφώσεις εκτός επιπέδου, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν κενό μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, λόγω του ότι προκαλούν διαστρωματικές αλληλεπιδράσεις.

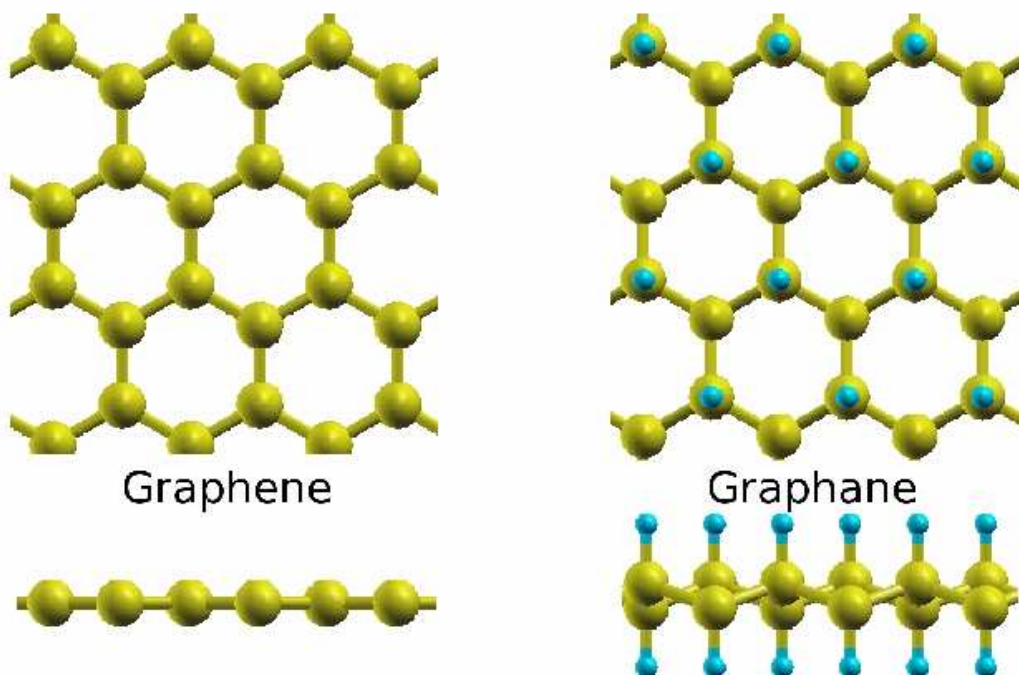
Όσον αφορά τις χημικές αλληλεπιδράσεις του γραφενίου, οι επιφάνειες γραφενίου υψηλής κρυσταλλικότητας παρουσιάζεται να είναι χημικά αδρανής, και συνήθως αλληλεπιδρούν με άλλα μόρια μέσω φυσικής προσρόφησης. Ωστόσο αρκετές χημικές ομάδες όπως τα καρβοξυλικά (COOH) τα καρβονύλια (COH), τα υδρογονωμένα (CH) και οι αμίνες (NH<sub>2</sub>), θα μπορούσαν να προσκολληθούν στις άκρες των φύλλων γραφενίου, οι οποίες είναι περισσότερο χημικά ενεργές. Επιπλέον, η χημική αλληλεπίδραση θα μπορούσε να αλλάξει δραστικά σε αυτές τις άκρες, βάση των απολήξεων του άνθρακα, είτε armchair είτε zigzag. Για να γίνει η επιφάνεια του γραφενίου περισσότερο χημικά ενεργή,

πρέπει να παρουσιαστούν είτε επιφανειακά ελαττώματα είτε καμπυλότητα της επιφάνειας.

Ένας τρόπος που υπάρχει για να γίνει η επιφάνεια του γραφενίου περισσότερο ενεργή χημικά, είναι η αντίδραση της με άτομα αλογόνου, όπως το φθόριο. Παρ' όλο που ο φθοριούχος γραφίτης υφίσταται εδώ και δεκαετίες, το γραφένιο έχει φθοριοποιηθεί πολύ πιο πρόσφατα. Μερικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη φθοριοποίηση του γραφενίου είναι οι κατεργασίες υψηλής θερμοκρασίας και οι κατεργασίες πλάσματος. Η φθοριοποίηση ελέγχει το κενό μεταξύ των ζωνών του υλικού και κατά συνέπεια επηρεάζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου. Το φθοριούχο γραφένιο μπορεί να έχει ομοιογενή διασπορά σε διαλύτες και θα μπορούσε έτσι να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή σύνθετων πολυμερών.

Επίσης η σύνδεση ατόμων υδρογόνου στους άνθρακες του γραφενίου παράγει ένα άλλο μόριο, το οποίο ανακαλύφθηκε από τον Novoselov και τους συνεργάτες του και ονομάζεται υδρογονωμένο γραφένιο (graphane) όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1. Το υδρογονωμένο γραφένιο όπως και το φθοριούχο γραφένιο έχουν χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το γραφένιο. Έτσι είναι χρήσιμα σε εφαρμογές ηλεκτρονικής, και ειδικότερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία τρανζίστορ σε ολοκληρωμένα κυκλώματα.

Τέλος, είναι δυνατό να παραχθούν οξειδία γραφενίου με την επισύναψη οξυγονωμένων ομάδων στην υβριδοποιημένη επιφάνεια  $sp^2$ , κάνοντας τα υδρόφιλα και περισσότερο ενεργά. Κάποια από τα πλεονεκτήματα των οξειδίων γραφενίου είναι η αυξημένη ικανότητα διασποράς σε νερό και σε οργανικούς διαλύτες, καθώς επίσης και σε διάφορες μήτρες. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες μπορεί να θεωρηθεί ως ηλεκτρικός μονωτής.



**Εικόνα 3.1:** Στα αριστερά βλέπουμε το γραφένιο (graphene) και στα δεξιά το υδρογονωμένο γραφένιο (graphane), όπου τα άτομα υδρογόνου απεικονίζονται με μπλε χρώμα.

## 3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΙΤΗ

Ο γραφίτης στην ουσία αποτελείται από εκατοντάδες χιλιάδες φύλλων γραφενίου. Ο γραφίτης είναι μια μαλακή και ολισθηρή, σε απόχρωση γκρίζα προς μαύρη ουσία. Ο γραφίτης είναι κάλος ηλεκτρικός και θερμικός αγωγός, και παρότι είναι μια πολύ σταθερή αλλοτροπία του άνθρακα, σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να μετατραπεί σε τεχνητό διαμάντι. Όσον αφορά τη χημική του σύσταση μπορεί, ο γραφίτης είναι πιο αντιδραστικός από το διαμάντι.

Βεβαία ο γραφίτης παρόλο που διαθέτει ενδιαφέρουσες ιδιότητες, υστερεί σε σχέση με το γραφένιο. Καταρχάς είναι πολύ εύθραυστος και δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δομικό υλικό από μόνο του. Αντίθετα το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που έχει καταγραφεί ποτέ, πάνω από τριακόσιες φορές ισχυρότερο από το ατσάλι A36, και πάνω από σαράντα φορές ισχυρότερο από το διαμάντι. Επίσης λόγω της δομής του γραφίτη, που είναι σε επίπεδα, οι θερμικές, ακουστικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες είναι υψηλά ανισοτροπικές, το οποίο σημαίνει ότι τα φωνόνια, ταξιδεύουν πολύ πιο εύκολα κατά μήκος των επιπέδων, απ' ότι όταν προσπαθούν να κινηθούν δια μέσω των επιπέδων. Από την άλλη το γραφένιο, όντας ένα μόνο φύλλο ατόμων και έχοντας πολύ υψηλή ηλεκτρονιακή κινητικότητα, προσφέρει πολύ υψηλά επίπεδα ηλεκτρονικής αγωγιμότητας.



## 4 ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο είναι ένα ευπροσάρμοστο σύστημα που μπορεί να φιλοξενεί διάφορα είδη ατελειών, όπως δομικές ή ατέλειες που μεταβάλλουν τη τοπολογία ή τη κυρτότητα του συστήματος. Αυτές οι ατέλειες επηρεάζουν πλήρως τις δομικές αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γραφενίου. Ανάλογα με το είδος της ατέλειας της επιφάνειας η χημική δραστηριότητα του γραφενίου μπορεί να είναι τελείως διαφορετική. Στα φύλλα γραφενίου οι πιο κοινές ατέλειες είναι: κενά (Εικόνα 4.2), ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων, βρόχοι και παρεμβολές. Ενώ τα ζευγάρια πενταγώνου-επταγώνου (Εικόνα 4.1) και οι βρόχοι προστατεύουν τη συνδεσιμότητα στο γραφένιο, οι παρεμβολές και τα κενά δεν το κάνουν. Για παράδειγμα, η ύπαρξη δώδεκα πενταγώνων σε ένα γραφιτικό πλέγμα μπορεί να μετατρέψει ένα φουλερένιο και έτσι το επίπεδο πλέγμα γίνεται κυκλικό χωρίς όρια. Μια τέτοια σφαιρική δομή παρουσιάζει μια ηλεκτρωνική επιφάνεια η οποία καταλήγει σε μια πολύ πλούσια χημεία. Παρομοίως η παρουσία επταγώνων και οκταγώνων μπορούν να παράξουν υλικά τύπου Schwarzite ή δίκτυα νανοσωλήνων με μικροπόρους όπου μπορούν να λάβουν χώρα. Μερικές κατηγορίες ατελειών είναι οι παρακάτω.

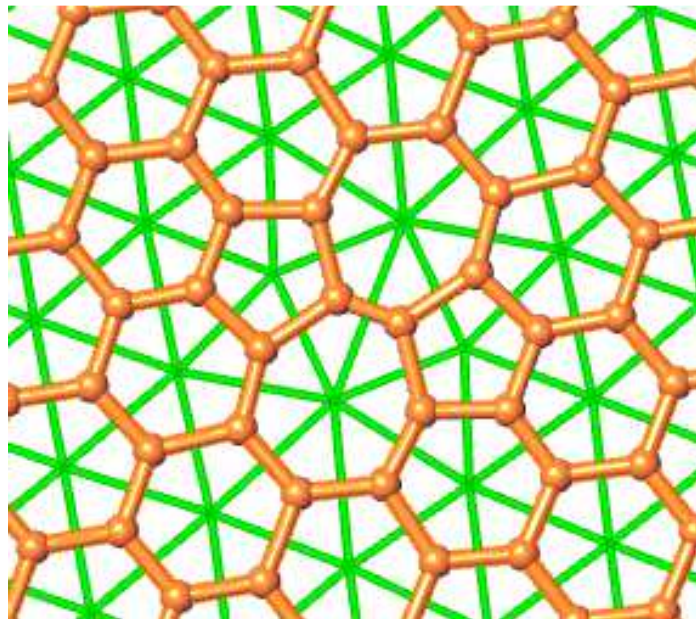
Καταρχάς στις δομικές ατέλειες, οι οποίες σχετίζονται με πιθανή σημαντική στρέβλωση της κυρτότητας του εξαγώνου ανθρακικού πλέγματος. Οφείλονται συνήθως στη παρουσία μη εξαγωνικών δακτυλίων που περιτριγυρίζονται από εξαγωνικούς δακτύλιους.

Επίσης στρέψεις δεσμού που συμβαίνουν στην επιφάνεια του γραφενίου, οι οποίες δεν καταλήγουν σε μεγάλες στρεβλώσεις της καμπυλότητας του φύλλου. Όταν ένας δεσμός C-C εντός τεσσάρων γειτονικών εξαγώνων υποστεί στρέψη κατά  $90^\circ$ , σχηματίζεται ένα συνδυασμός δυο πενταγώνων και δυο επταγώνων. Τα επίπεδα συστήματα γραφενίου δύο διαστάσεων τα οποία περιέχουν πεντάγωνα, εξάγωνα και επτάγωνα, τα οποία ονομάζονται Haeckelites, έχουν προταθεί και θεωρηθεί ως μεταλλικά, και διαθέτουν ιδιότητες που θα μπορούσαν να εφαρμοσθούν στην ηλεκτρονική. Απομονωμένα ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων θα μπορούσαν να διαμορφώσουν ένα όριο κόκκου σε ένα γραφένιο κι έτσι να μεταβληθεί η κατάληξη της άκρης τους και κατά συνέπεια οι ηλεκτρονικές ιδιότητες τους, σχηματίζοντας ένα υβριδικό γραφιτικό φύλλο.

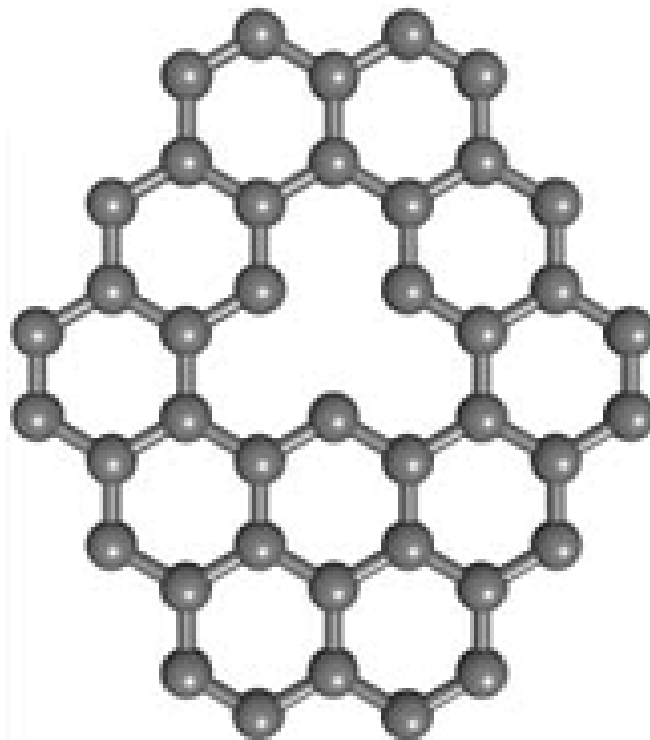
Μια άλλη κατηγορία, είναι αυτές που οφείλονται στις προσμίξεις. Συγκεκριμένα άτομα μπορούν να αντικαταστήσουν τους άνθρακες του γραφιτικού πλέγματος. Έχει αποδειχθεί ότι τα άτομα αζώτου και βορίου,

μπορούν να εισχωρήσουν στο εξάγωνο ομοιοπολικό υβριδικό πλέγμα άνθρακα. Αυτού του τύπου οι ατέλειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη ρύθμιση του της αγωγιμότητας του γραφενίου.

Μια ακόμα κατηγορία είναι η αναδίπλωση υψηλής τάσης στο γραφένιο, με σχηματισμό βρόχου. Οι βρόχοι αυτοί έχουν παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες άνω των 1500 °C, αλλά η χημική τους διαδραστικότητα και ο ηλεκτρονικές τους ιδιότητες δεν έχουν αποδειχθεί λεπτομερώς.



**Εικόνα 4.1:** Φύλλα γραφενίου με ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων.



**Εικόνα 4.2:** Φύλλο γραφενίου με κενά.

## **5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

Ευρείας κλίμακας μέθοδοι παραγωγής φύλλων γραφενίου με χαμηλό κόστος, διατηρώντας ταυτόχρονα ισορροπία μεταξύ ευκολίας σύνθεσης και ποιότητας υλικού, απαιτούνται. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά μερικές σύγχρονες τεχνικές παραγωγής γραφενίου [26].

### **5.1 ΞΗΡΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ (DRY EXFOLIATION)**

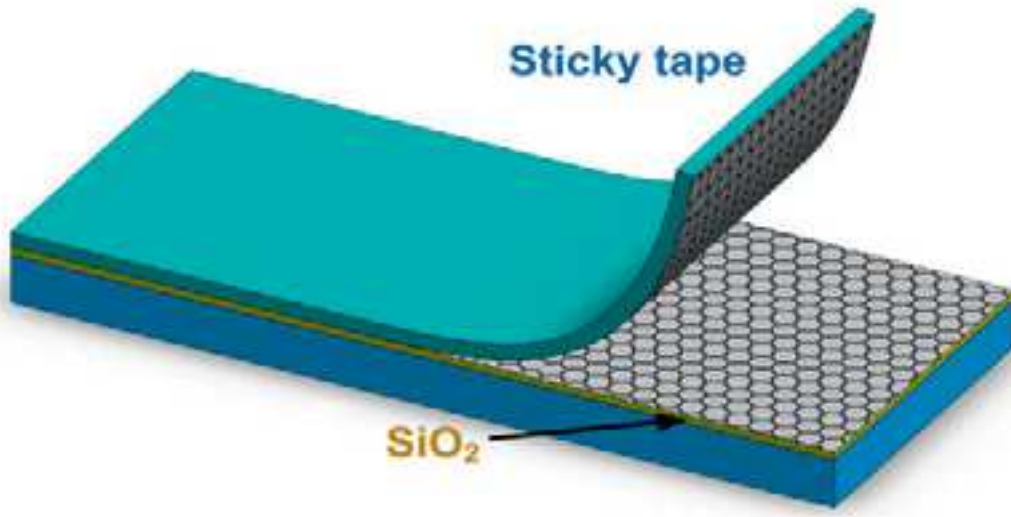
Η ξηρή αποφλοίωση είναι ο διαχωρισμός πολυεπίπεδων υλικών σε λεπτά φύλλα, μέσω μηχανικών, ηλεκτροστατικών, ή ηλεκτροδυναμικών δυνάμεων, στον αέρα, στο κενό ή σε αδρανή περιβάλλοντα.

#### **5.1.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση**

Η μικρομηχανική αποφλοίωση, που φαίνεται στην Εικόνα 5.1, χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες από τους καλλιεργητές κρυστάλλων. Το 1999 αναφέρθηκε μια ελεγχόμενη μέθοδος αποφλοίωσης γραφίτη, παράγοντας ταινίες, οι οποίες αποτελούνταν από αρκετά φύλλα γραφενίου. Στην αναφορά προτεινόταν η τριβή της επιφάνειας του γραφίτη πάνω σε άλλες επίπεδες επιφάνειες, ως ένας πιθανός τρόπος δημιουργίας πολλαπλών ή ακόμα και μονών φύλλων γραφενίου. Λίγο αργότερα ο Novoselov, χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία παρήγαγε μονά φύλλα γραφενίου, κάνοντας χρήση αυτής της μεθόδου. Μετέπειτα, η μέθοδος βελτιστοποιήθηκε για την παραγωγή φύλλων γραφενίου υψηλής ποιότητας.

Παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι μη πρακτική για ευρείας κλίμακας εφαρμογές, παραμένει η κύρια επιλογή για θεμελιώδεις μελέτες.

## Micromechanical cleavage

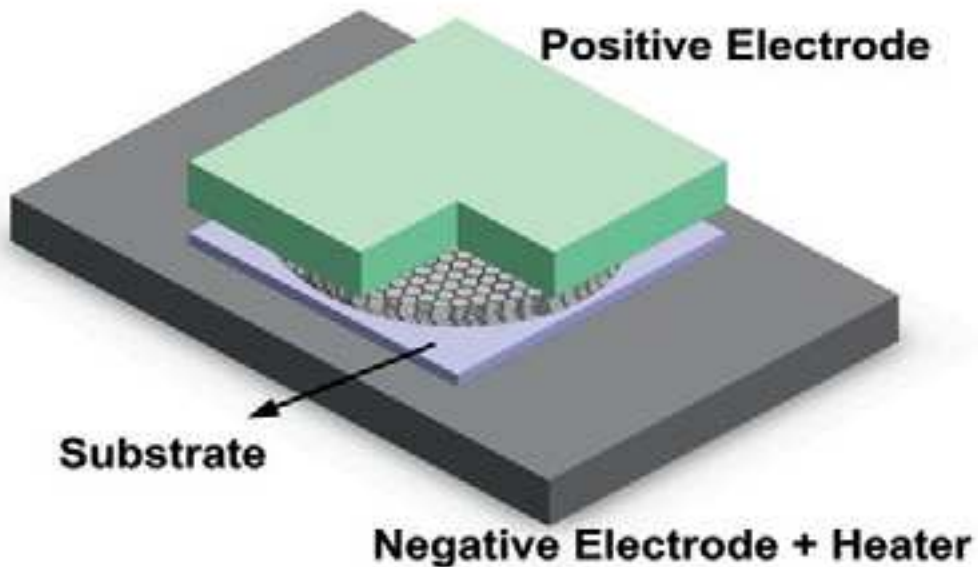


Εικόνα 5.1: Απεικόνιση μικρομηχανικής αποφλοΐωσης.

### 5.1.2 Ανοδική συγκόλληση (anodic bonding)

Με τη τεχνική της ανοδικής συγκόλλησης (Εικόνα 5.2), γραφίτης τοποθετείται πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα, όπου εφαρμόζεται δυναμικό (0.5-2 kV) μεταξύ του γραφίτη και μιας μεταλλικής επαφής. Το γυάλινο υπόστρωμα θερμαίνεται περίπου στους 200 °C για 10-20 λεπτά. Εφαρμόζοντας θετικό δυναμικό στη πάνω επαφή, αρνητικό φορτίο συγκεντρώνεται στη πλευρά που βλέπει το θετικό ηλεκτρόδιο, προκαλώντας την διάσπαση των προσμίξεων Na<sub>2</sub>O σε ιόντα Na<sup>+</sup> και O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Τα ιόντα νατρίου κινούνται προς την κάτω επαφή, ενώ τα ιόντα οξυγόνου παραμένουν στην επιφάνεια μεταξύ γυαλιού και γραφίτη, δημιουργώντας εκεί ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Μερικά στρώματα γραφίτη, συμπεριλαμβανομένων μονών φύλλων γραφενίου, προσκολλούνται στο γυαλί μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, και τα οποία στη συνέχεια μπορούν να αφαιρεθούν. Η θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο δυναμικό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό του αριθμού των στρώσεων αυτών αλλά και του μεγέθους τους.

## Anodic Bonding



Εικόνα 5.2: Απεικόνιση ανοδικής συγκόλλησης.

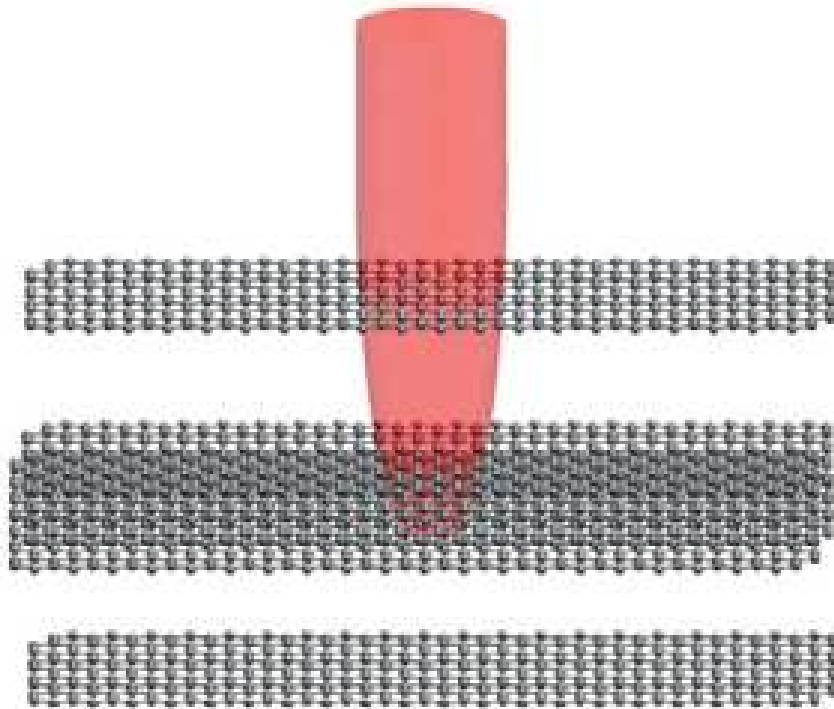
### 5.1.3 Αποκόμιση και φωτοαποφλοιώση με λέιζερ (laser ablation and photo exfoliation)

Η αποκόμιση/αποκόλληση με λέιζερ (Εικόνα 5.3), είναι η χρήση ακτίνας λέιζερ για την απομάκρυνση υλικού από στερεή επιφάνεια. Σε περίπτωση που η ακτινοβολία οδηγήσει σε αποκόλληση ενός ολόκληρου ή μέρους φύλλου υλικού, η διαδικασία ονομάζεται φωτοαποφλοιώση.

Οι παλμοί λέιζερ μπορούν κατά κύριο λόγο να χρησιμοποιηθούν για την αποκόλληση/αποφλοιώση γραφιτικών νιφάδων. Η ρύθμιση της πυκνότητας ενέργειας της ακτίνας λέιζερ επιτρέπει την διαμόρφωση γραφενίου με ακρίβεια. Κάποιες μελέτες αναφέρουν ότι η ενεργειακή πυκνότητα που απαιτείται για την αποφλοιώση αυξάνεται, όσο μειώνεται ο αριθμός των φύλλων, ενώ κάποιες άλλες όχι.

Τέλος, η αποφλοιώση με τη χρήση λέιζερ, είναι ακόμα στα πρώτα στάδια, και χρειάζεται περαιτέρω εξέλιξη. Η διαδικασία εφαρμόζεται βέλτιστα σε συνθήκες κενού, καθώς η παρουσία αέρα τείνει να οξειδώνει τα φύλλα γραφενίου. Υποσχόμενα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν πρόσφατα και σε υγρά.

# Photoexfoliation



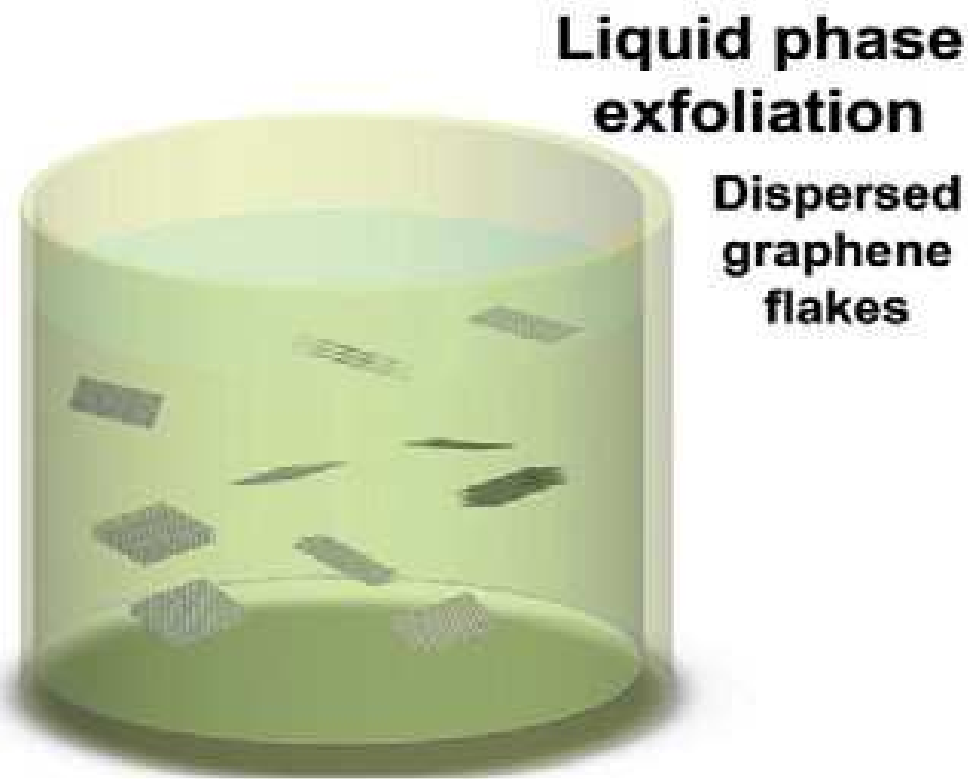
Εικόνα 5.3: Απεικόνιση αποκόμισης και φωτοαποφλοίωσης με λέιζερ.

## 5.2 ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ (LIQUID PHASE EXFOLIATION)

Ο γραφίτης επίσης μπορεί να αποφλοιωθεί σε υγρά περιβάλλοντα, αξιοποιώντας τη χρήση υπερήχων για την εξαγωγή μεμονωμένων φύλλων. Η διαδικασία αποφλοίωσης σε υγρό περιβάλλον (Εικόνα 5.4) αποτελείται γενικότερα από τρία στάδια. Τη διασπορά γραφίτη σε ένα διαλύτη, την αποφλοίωση και τον “καθαρισμό”. Το τελευταίο στάδιο είναι απαραίτητο για το διαχωρισμό των αποφλοιωμένων νιφάδων από τις μη αποφλοιωμένες, και συνήθως διεξάγεται μέσω υπερφυγοκέντρωσης.

Η απόδοση αυτής της διαδικασίας μπορεί να ορισθεί με τρεις τρόπους. Την απόδοση επί τοις εκατό κατά βάρος, που ορίζεται ως ο λόγος του βάρους των γραφιτικών νιφάδων που δημιουργήθηκαν προς το βάρος του διασπειρόμενου γραφίτη. Την απόδοση σε επί τοις εκατό ποσοστό μονών φύλλων γραφενίου, που ορίζεται ως ο λόγος των μονών φύλλων γραφενίου προς το συνολικό αριθμό των γραφιτικών νιφάδων στο διάλυμα. Και τέλος την απόδοση μονών φύλλων γραφενίου επί τοις εκατό κατά βάρος, που ορίζεται ως

ο λόγος του βάρους των μονών φύλλων γραφενίου προς το συνολικό βάρος όλων των γραφιτικών νιφάδων.



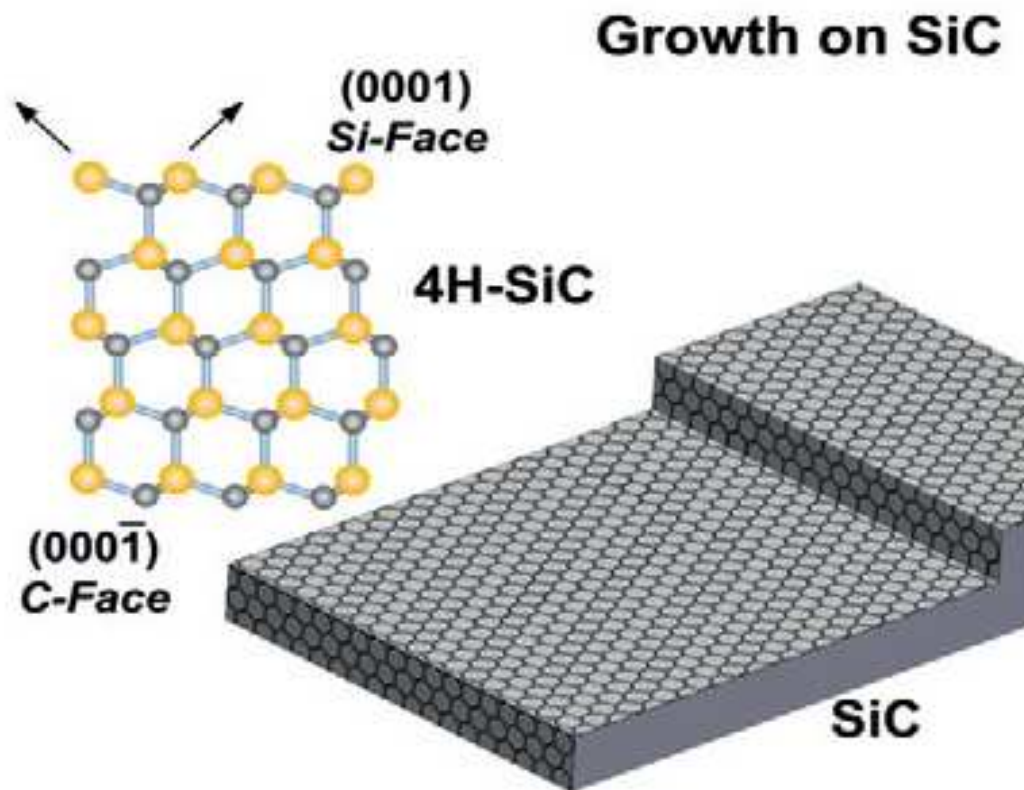
**Εικόνα 5.4:** Απεικόνιση αποφλοιώσης σε υγρή φάση.

### **5.3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΕ ΚΑΡΒΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ**

Η παραγωγή γραφίτη από καρβίδιο του πυριτίου (SiC) (Εικόνα 5.5), αναφέρθηκε πρώτη φορά το 1896 από τον Acheson για εφαρμογές λιπαντικών ενώ ο μηχανισμός παραγωγής μελετάται από τη δεκαετία του 1960. Και οι δυο επιφάνειες του πυριτίου και του άνθρακα πυρακτώνονται σε υψηλή θερμοκρασία, άνω των 1000 °C στο κενό, και μετατρέπονται σε γραφίτη, λόγω της εξάτμισης του πυριτίου.

Η παραγωγή του γραφενίου σε κρυστάλλους καρβιδίου του πυριτίου, αναφέρεται συνήθως ως “ανάπτυξη με επίταξη” (epitaxial growth), ακόμα και αν υπάρχει μεγάλη αναντιστοιχία μεταξύ καρβιδίου του πυριτίου και γραφενίου ως προς το πλέγμα, και ο άνθρακας επαναδιατάσσεται σε εξαγωνικές δομές, καθώς το πυρίτιο εξατμίζεται από το υπόστρωμα του κρυστάλλου SiC αντί να εναποτίθεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου SiC, όπως θα συνέβαινε σε μια τυπική διαδικασία ανάπτυξης με επίταξη.

Υπάρχουν δυο μέθοδοι ανάπτυξης με επίταξη, ανάλογα με το υπόστρωμα, ομοιοεπίταξη (homoepitaxy) και ετεροεπίταξη (eteroepitaxy). Στη πρώτη περίπτωση, το υπόστρωμα είναι της ίδιας σύνθεσης και δομής με το αναπτυσσόμενο φύλλο υλικού, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το υπόστρωμα είναι διαφορετικής σύνθεσης και το πλέγμα του ίσως να μην αντιστοιχεί τέλεια με το αναπτυσσόμενο φύλλο υλικού.



Εικόνα 5.5: Απεικόνιση ανάπτυξης γραφενίου σε καρβίδιο του πυριτίου.

#### 5.4 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION- CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια διαδικασία, που χρησιμοποιείται για ανάπτυξη λεπτών φύλλων, κρυσταλλικών ή άμορφων δομών, από στερεά, υγρά και αέρια υλικά. Το είδος του υλικού συνήθως καθορίζεται απ'ότι είναι διαθέσιμο, τι παράγει το επιθυμητό φύλλο, και το κόστος του σε σχέση με την επιθυμητή εφαρμογή. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές CVD τεχνικές, όπως θερμικές, πλάσμα ενισχυμένες (PECVD), και άλλες πολλές. Για άλλη μια φορά η τεχνική που επιλέγεται καθορίζεται από τα διαθέσιμα αρχικά υλικά, την



ποιότητα του υλικού, το πάχος, και τη δομή που χρειάζεται να παραχθεί, πάντα λαμβάνοντας υπόψη το κόστος σαν ένα βασικό κριτήριο επιλογής τεχνικής.

Η βασική διαφορά στον εξοπλισμό της CVD τεχνικής για διαφορετικούς τύπους υλικών, είναι το σύστημα διανομής του αερίου. Στη περίπτωση στερεών αρχικών υλικών, το στερεό μπορεί είτε να εξατμισθεί και έπειτα να μεταφερθεί στο θάλαμο εναπόθεσης, είτε να διαλυθεί με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη, και έπειτα να μεταφερθεί σε έναν εξατμιστήρα και από εκεί σε έναν θάλαμο εναπόθεσης.

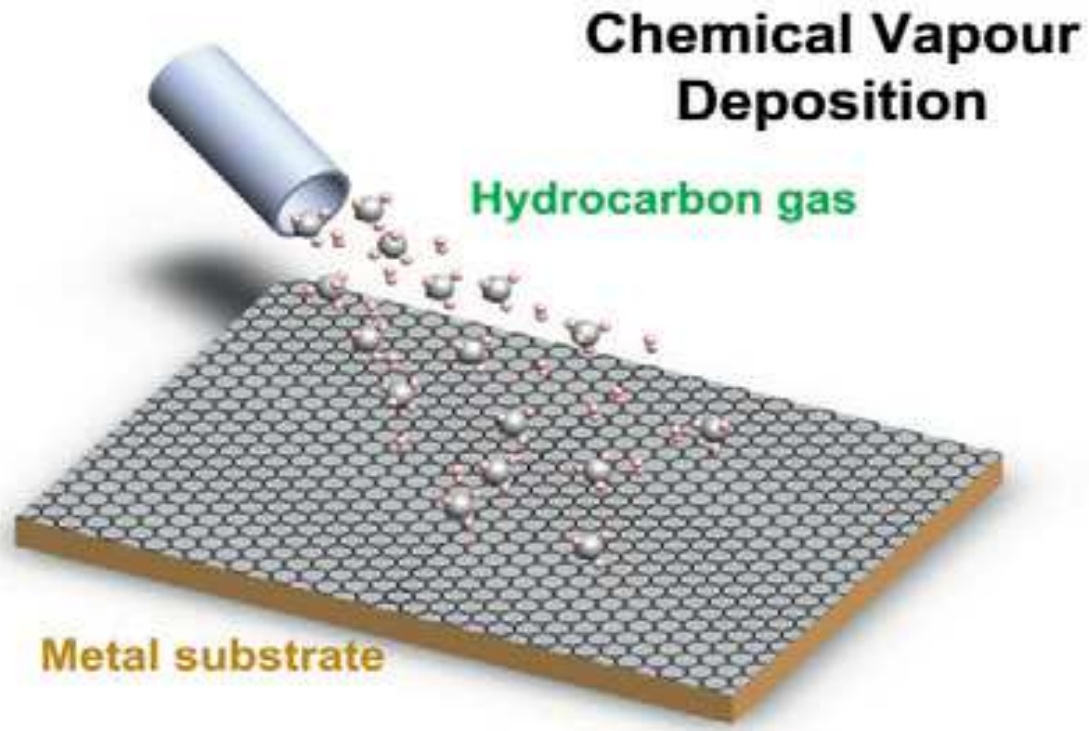
Επίσης η μεταφορά του αρχικού υλικού μπορεί να βοηθηθεί/ενισχυθεί από ένα μεταφορέα αερίου. Ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία ( $T$ ) εναπόθεσης, την δραστηριότητα του αρχικού υλικού, ή τον επιθυμητό ρυθμό ανάπτυξης υλικού, μπορεί να είναι απαραίτητο να εισαχθεί μια εξωτερική πηγή ενέργειας ώστε να ενισχυθεί η διάσπαση του αρχικού υλικού.

Το γραφένιο όπως και άλλα υλικά μπορεί να αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο αριθμό αρχικών υλικών (υγρά, αέρια, στερεά) και τεχνικές (θερμική CVD, PECVD).

#### **5.4.1 Θερμική χημική εναπόθεση ατμών σε μέταλλο**

Η θερμική χημική εναπόθεση ατμών (θερμική CVD), άρχισε να χρησιμοποιείται για την παραγωγή γραφενίου μετά το 2004, όπου βρέθηκε ότι χαμηλής πίεσης χημική εναπόθεση ατμών σε κρυστάλλους ιριδίου, Ir (111), χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό αιθυλένιο, παράγει γραφένιο, που έχει συνοχή ακόμα και στα άκρα του κρυστάλλου ιριδίου (Εικόνα 5.6). Όμως ένας από τους λόγους που ίσως τη καθιστούν μη αποδοτική είναι ότι οι κρύσταλλοι ιριδίου είναι πολύ ακριβοί. Το νικέλιο και το κοβάλτιο, είναι μέταλλα που είναι λιγότερο ακριβά από το ιρίδιο, όμως δεν παράγουν μονάχα μονά φύλλα γραφενίου, αλλά και γραφένιο μερικών φύλλων, μέσω θερμικής CVD σε υψηλή θερμοκρασία.

Τα μειονεκτήματα της υψηλής αξίας και της μη χημικής δραστηριότητας διαφόρων μετάλλων, έδωσε κίνητρο για την έρευνα διαδικασιών και υποστρωμάτων που να είναι καταλληλότερα για την παραγωγή μονών φύλλων γραφενίου.



**Εικόνα 5.6:** Απεικόνιση θερμικής χημικής εναπόθεσης ατμών σε μέταλλο.

#### **5.4.2 Χημική εναπόθεση ατμών με ενίσχυση πλάσματος (plasma enhanced cvd)**

Η μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης ( $T$ ), είναι σημαντική για τις περισσότερες εφαρμογές. Με τη χρήση πλάσματος γίνεται εφικτή αυτή η μείωση θερμοκρασίας κατά την εναπόθεση, η οποία και αξιοποιείται εκτενώς για τη παραγωγή νεροσωλήνων και άμορφου άνθρακα. Το γραφένιο παράγεται μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών με τη βοήθεια πλάσματος, χρησιμοποιώντας μεθάνιο σε χαμηλή θερμοκρασία ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), όμως η ποιότητα των παραγόμενων φύλλων γραφενίου δεν είναι ισοδύναμη με αυτή του γραφενίου που παράγεται από αποφλοίωση ή θερμική CVD.

## 6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο όπως αναφέρθηκε νωρίτερα διαθέτει εντυπωσιακές ιδιότητες, όπως το ότι είναι το ελαφρύτερο και ισχυρότερο υλικό, καθώς επίσης ότι άγει την θερμότητα και τον ηλεκτρισμό καλύτερα από οτιδήποτε άλλο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δυνατότητα ενσωμάτωσης του σε ένα πολύ μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Αρχικά αυτό σημαίνει ότι το γραφένιο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσει την απόδοση των υπάρχοντων υλικών. Ωστόσο, στο μέλλον θα μπορεί επιπλέον να αναπτυχθεί σε συνδυασμό με άλλους διαδιάστατους κρυστάλλους για τη δημιουργία μερικών ακόμα πιο εντυπωσιακών σύνθετων υλικών, τα οποία θα μπορούν να ενταθούν σε ένα ακόμα μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών.

Μερικοί από τους επιστημονικούς κλάδους στους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γραφένιο, είναι η εμβιομηχανική, τα σύνθετα υλικά, οι τεχνολογίες ενέργειας και η νανοτεχνολογία [27].

### 6.1 ΕΜΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ

Η εμβιομηχανική θα είναι σίγουρα ένα από τα πεδία στο οποίο το γραφένιο θα αποτελέσει σημαντικό κομμάτι στο μέλλον, αν και κάποια εμπόδια πρέπει πρώτα να ξεπεραστούν πριν χρησιμοποιηθεί. Οι τωρινές εκτιμήσεις προβλέπουν την ευρεία χρήση του γραφενίου σε βιολογικές εφαρμογές μετά το 2030, αφού χρειάζεται ακόμα να γίνει κατανοητή η βιοσυμβατότητα, και αφού πρώτα περάσει από πολυάριθμες δοκιμές ασφάλειας και κλινικές δοκιμές, οι οποίες βέβαια χρειάζονται πολύ χρόνο. Ωστόσο, οι ιδιότητες που παρουσιάζει υποδηλώνουν ότι θα μπορούσε να φέρει επανάσταση στο τομέα αυτό με πολλούς τρόπους.

Καταρχάς το γραφένιο θα μπορούσε να αποτελέσει ένα καλό υποψήφιο για την ανάπτυξη γρηγορών και αποδοτικών αισθητήρων βιοηλεκτρισμού, με σκοπό την παρακολούθηση των επιπέδων της γλυκόζης, της αιμοσφαιρίνης, της χοληστερόλης, ακόμη και αλληλουχίες DNA. Για το λόγο ότι διαθέτει μεγάλη επιφάνεια, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι λεπτό και ισχυρό. Ενδεχομένως να υπάρξει στο μέλλον ακόμα “τοξικά” κατασκευασμένο γραφένιο, το οποίο θα

μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αντιβιοτικό ή αντικαρκινική θεραπεία. Επίσης, χάρις στη μοριακή του σύνθεση και την πιθανή βιοσυμβατότητα του, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για τη αναγέννηση ιστών.

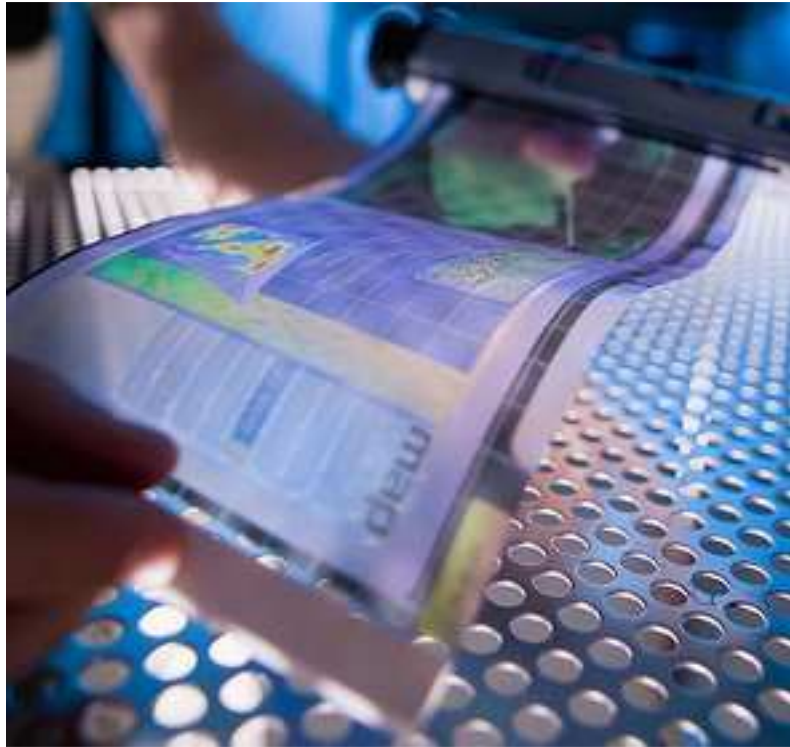
## 6.2 ΟΠΤΙΚΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

Ένας συγκεκριμένος κλάδος, στον οποίο θα υπάρξουν σύντομα εφαρμογές του γραφένιου σε εμπορική κλίμακα είναι αυτή της οπτικοηλεκτρονικής, ειδικότερα σε οθόνες αφής, οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), και οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs) (Εικόνα 6.3).

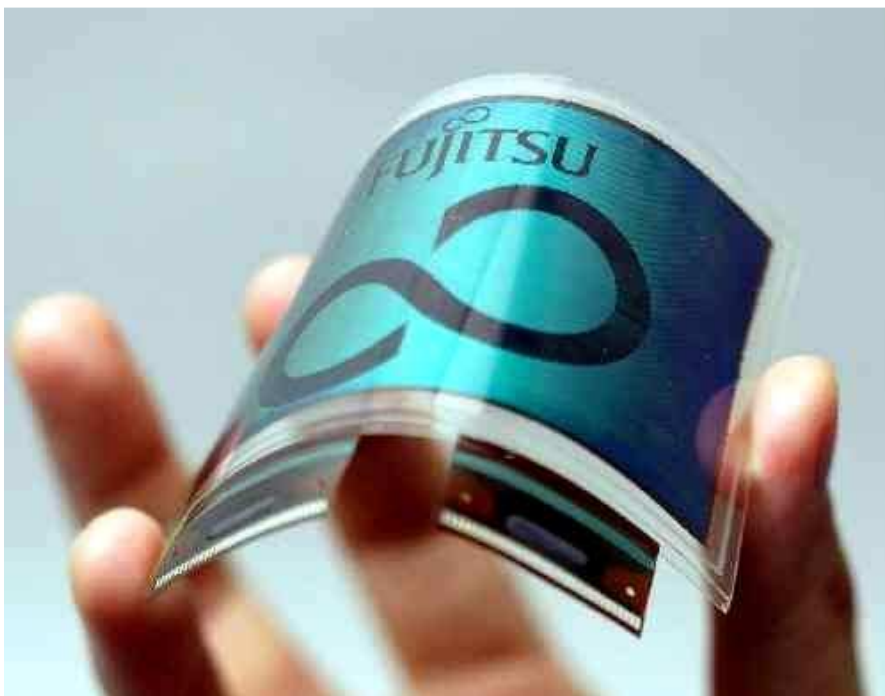
Ένα υλικό για να είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές οπτικοηλεκτρονικής, πρέπει να μπορεί να διαβιβάσει περισσότερο από 90% του φωτός και επιπλέον να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική αγωγιμότητα που ξεπερνά τα  $10^6 \Omega \cdot m$ , που συνεπάγεται ταυτόχρονα χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Το γραφένιο είναι ένα σχεδόν διαφανές υλικό, το οποίο είναι ικανό να διαβιβάσει μέχρι και το 97.7% του φωτός. Διακρίνεται επίσης από υψηλή αγωγιμότητα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και θα μπορούσε να δουλέψει πολύ καλά σε οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως LCD οθόνες αφής κινητής τηλεφωνίας (smartphones), υπολογιστών και τηλεοράσεων.

Επί του παρόντος το υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως στις οθόνες αφής είναι το στερεό διάλυμα οξειδίων ινδίου-κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO). Τις τελευταίες δεκαετίες η εξέλιξη της κατασκευής αυτού του υλικού, έχει οδηγήσει σε ένα υλικό, το οποίο είναι ικανό να αποδώσει πολύ καλά στη συγκεκριμένη εφαρμογή. Παρόλα αυτά πρόσφατες δοκιμές έχουν δείξει ότι το γραφένιο θα μπορούσε πιθανώς ανταγωνισθεί τις ιδιότητες των οξειδίων ινδίου-κασσιτέρου, ακόμα και στη τωρινή, σχετικά μη εξελιγμένη, κατάσταση του. Ενώ αυτό δεν ακούγεται και πολύ μεγάλη βελτίωση σε σχέση με τα οξείδια ινδίου-κασσιτέρου, το γραφένιο παρουσιάζει επιπρόσθετες ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να επιτρέψουν την ανάπτυξη ιδιαίτερα “έξυπνης” τεχνολογίας στην οπτικοηλεκτρονική, αντικαθιστώντας, τα οξείδια ινδίου-κασσιτέρου με γραφένιο. Το γεγονός ότι γραφένιο υψηλής ποιότητας έχει πολύ υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, και είναι εύκαμπτο, με ακτίνα κάμψης λιγότερη των απαιτούμενων 5-10 mm για το λεγόμενο αναδιπλώμενο ηλεκτρονικό χαρτί (rollable e-paper), το καθιστά σχεδόν αναπόφευκτο ότι σύντομα θα χρησιμοποιηθεί στις προαναφερθείσες εφαρμογές.

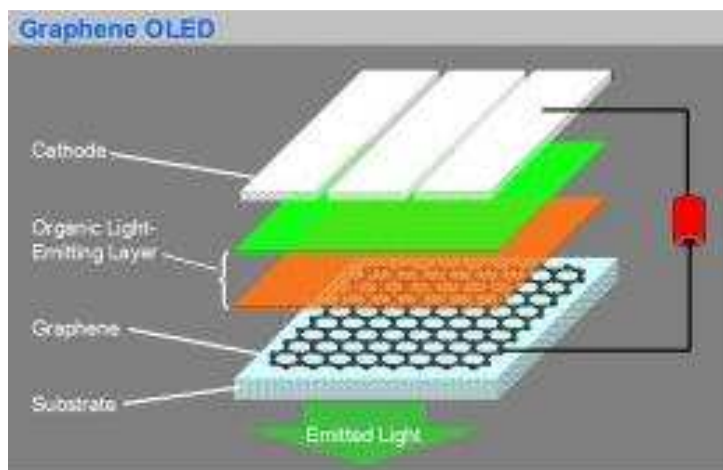
Όσον αφορά πιθανές ρεαλιστικές ηλεκτρονικές εφαρμογές αναμένονται συσκευές όπως e-paper (Εικόνες 6.1 και 6.2) βασισμένο στο γραφένιο με τη δυνατότητα απεικόνισης διαδραστικής και συνεχώς ενημερωμένης πληροφορίας και εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως φορητοί υπολογιστές και τηλεοράσεις.



**Εικόνα 6.1:** Εύκαμπτο μέσο απεικόνισης.



**Εικόνα 6.2:** Αναδιπλώμενη οθόνη.



Εικόνα 6.3: Γραφένιο στις οθόνες OLED.

### 6.3 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ (ULTRAFILTRATION)

Μια ακόμη ξεχωριστή ιδιότητα του γραφενίου είναι το ότι ενώ επιτρέπει στο νερό να περνάει μέσω αυτού, είναι σχεδόν αδιαπέραστο από υγρά και αέρια, ακόμα και από σχετικά μικρά μόρια όπως το ήλιο. Αυτό σημαίνει ότι το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο υπερδιήθησης για να λειτουργεί σαν ένα φράγμα μεταξύ δυο ουσιών. Το όφελος από τη χρήση του γραφενίου είναι ότι έχει πάχος όσο και ένα άτομο, καθώς επίσης και ότι μπορεί να αναπτυχθεί ως ένα φράγμα, το οποίο μετράει ηλεκτρονικά την τάση και τις πίεση μεταξύ δυο ουσιών, μεταξύ και πολλών άλλων μεταβλητών. Μια ομάδα ερευνητών στο πανεπιστήμιο της Columbia, κατάφερε να δημιουργήσει φίλτρα μονών φύλλων γραφενίου με πόρους μεγέθους μόλις 5nm, όταν αυτή τη στιγμή οι προηγμένες μεμβράνες έχουν πόρους μεγέθους 30-40nm. Ενώ αυτά τα μεγέθη πόρων είναι εξαιρετικά μικρά, καθώς το γραφένιο είναι τόσο λεπτό, η πίεση κατά τη διάρκεια της υπερδιήθησης μειώνεται. Επίσης επί του παρόντος το γραφένιο είναι πολύ ισχυρότερο και λιγότερο εύθραυστο από το οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές διήθησης κάτω από 100 nm. Αυτό σημαίνει ότι το γραφένιο αναπτύσσεται για να χρησιμοποιείται σε συστήματα φιλτραρίσματος νερού και συστήματα αφαλάτωσης, καθώς επίσης και για την δημιουργία πιο αποδοτικών και οικονομικών βιοκαυσίμων.

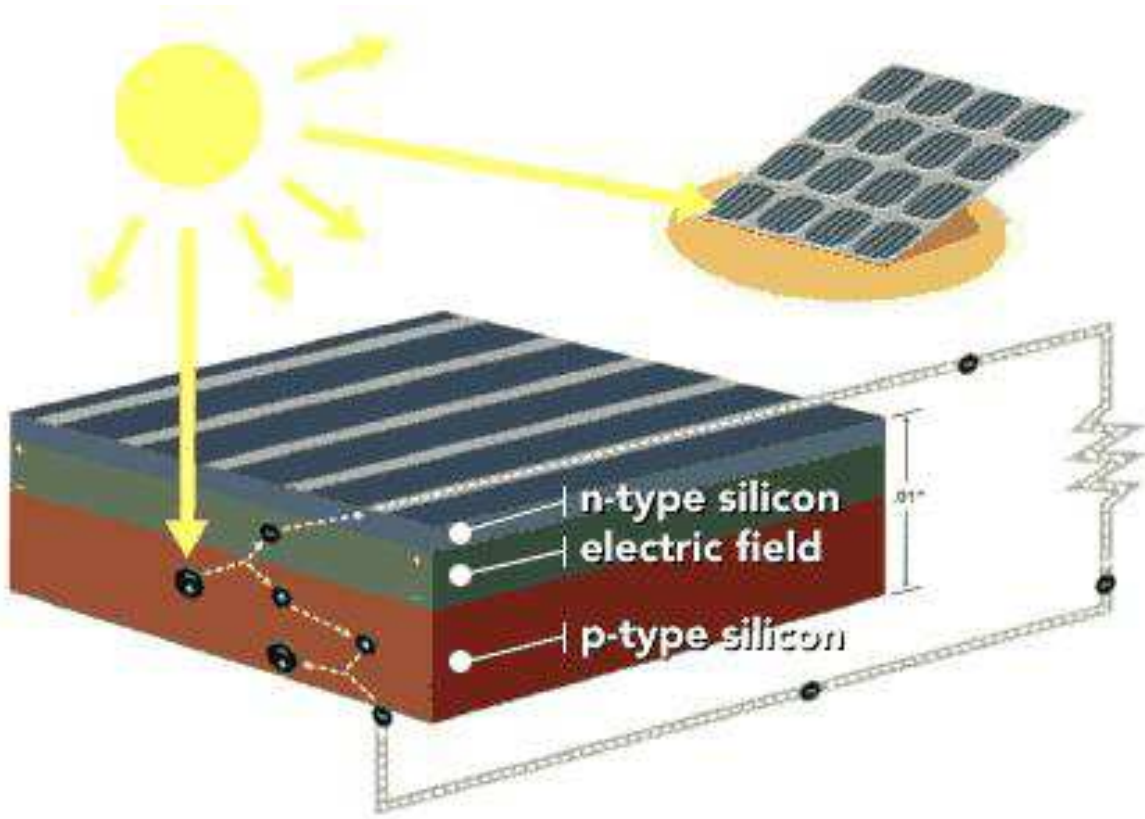
## 6.4 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Το γραφένιο είναι ισχυρό, σκληρό και πολύ ελαφρύ. Επί του παρόντος, οι μηχανικοί αεροδιαστημικής χρησιμοποιούν ανθρακόνημα, το οποίο είναι επίσης πολύ ισχυρό και ελαφρύ υλικό, για τη παραγωγή αεροσκαφών. Ωστόσο, το γραφένιο είναι αρκετά ισχυρότερο, ενώ ταυτόχρονα είναι επίσης και αρκετά ελαφρύτερο σε σχέση με το ανθρακόνημα. Σε τελική ανάλυση αναμένεται ότι το γραφένιο θα χρησιμοποιηθεί, πιθανόν θα ενσωματωθεί σε πλαστικά, για τη δημιουργία ενός υλικού που θα μπορεί να αντικαταστήσει το ατσάλι στη κατασκευή αεροσκαφών, βελτιώνοντας την αποδοτικότητα των καυσίμων και μειώνοντας το βάρος. Λόγω της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ακόμα για να “ντύσει” το υλικό της επιφάνειας των αεροσκαφών για να αποτρέψει ηλεκτρικές ζημιές από κεραυνούς. Σε αυτό το παράδειγμα, η ίδια επικάλυψη γραφενίου θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει το ποσοστό παραμόρφωσης, ειδοποιώντας το πιλότο για τυχόν αλλαγές στη τάση που ασκείται στα φτερά του αεροσκάφους. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν επίσης να βοηθήσουν στην ανάπτυξη εφαρμογών που απαιτούν υψηλή αντοχή, όπως θωρακίσεις για στρατιωτικό προσωπικό και οχήματα.

## 6.5 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

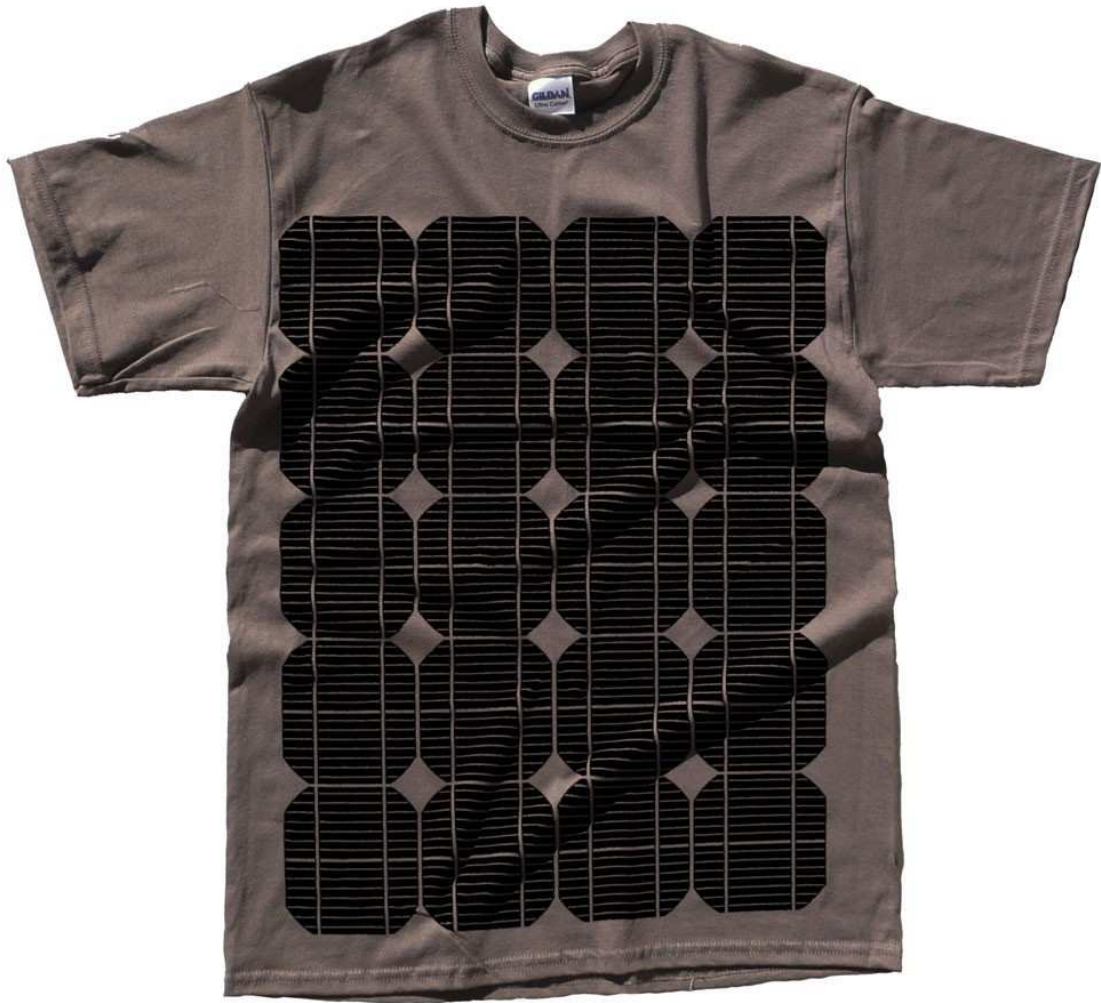
Λόγω της πολύ χαμηλής απορρόφησης φωτός που χαρακτηρίζει το γραφένιο, περίπου 2.7 % σε λευκό φως, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτική επιλογή του πυριτίου ή οξειδίου ινδίου κασσιτέρου στην κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων. Αυτή τη στιγμή το πυρίτιο χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή φωτοβολταϊκών στοιχείων (Εικόνα 6.4), αλλά καθώς η παραγωγή των φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου κοστίζει πολύ, στοιχεία βασισμένα σε γραφένιο είναι ενδεχομένως αρκετά λιγότερο ακριβά. Όταν ένα υλικό όπως το πυρίτιο μετατρέπει το φως σε ηλεκτρισμό, παράγει ένα φωτόνιο για κάθε ένα παραγόμενο ηλεκτρόνιο, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν μεγάλες απώλειες με τη μορφή θερμότητας. Πρόσφατη έρευνα απέδειξε ότι όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο, παράγει πολλαπλά ηλεκτρόνια. Επίσης, ενώ το πυρίτιο είναι ικανό να παράγει ηλεκτρισμό από συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος του φωτός, το γραφένιο είναι ικανό να λειτουργεί σε όλα τα μήκη κύματος, κάτι το οποίο σημαίνει ότι έχει τη δυνατότητα να είναι εξίσου αποδοτικό αν όχι περισσότερο από το πυρίτιο, το οξείδιο ινδίου κασσιτέρου, και το επίσης ευρέως χρησιμοποιούμενο αρσενίδιο του γαλλίου. Λόγω του ότι το γραφένιο είναι εύκαμπτο και λεπτό,

φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε γραφένιο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην ενδυμασία (Εικόνα 6.5), ώστε να βοηθούν στην επαναφόρτιση ενός κινητού τηλεφώνου.



**Εικόνα 6.4:** Φωτοβολταϊκά με πυρίτιο.





**Εικόνα 6.5:** Φωτοβολταϊκό σε ένδυμα.

## **6.6 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

Η αποθήκευση ενέργειας είναι μια έντονα μελετώμενη περιοχή έρευνας. Ενώ όλοι οι κλάδοι της ηλεκτρονικής έχουν αναπτυχθεί με πολύ μεγάλο ρυθμό τις τελευταίες δεκαετίες, το πρόβλημα ήταν και είναι πάντα η αποθήκευση ενέργειας σε μπαταρίες και πυκνωτές όταν δεν χρησιμοποιείται. Οι λύσεις ενεργειακής αποθήκευσης αναπτύσσονται με πολύ μικρότερο ρυθμό. Το πρόβλημα σε γενικές γραμμές μπορεί να τεθεί ακολούθως. Μια μπαταρία έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύσει πολλή ενέργεια, όμως χρειάζεται πολύ χρόνο για να φορτίσει. Αντίθετα ένας πυκνωτής φορτίζει μπορεί να φορτίσει πολύ γρήγορα, αλλά δεν μπορεί να αποθηκεύσει τόση πολλή ενέργεια, συγκριτικά μιλώντας. Η λύση φαίνεται να είναι η ανάπτυξη μέσων αποθήκευσης ενέργειας,

όπως υπερπυκνωτές ή μπαταρίες, τα οποία είναι ικανά να παρέχουν και τα δυο πλεονεκτήματα χωρίς συμβιβασμό.

Προς το παρόν, οι επιστήμονες εργάζονται στην ενίσχυση των δυνατοτήτων των μπαταριών ιόντων λιθίου, ενσωματώνοντας το γραφένιο ως την άνοδο, προσφέροντας μεγαλύτερη χωρητικότητα φορτίου με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και ταχύτητα φόρτισης. Επίσης, το γραφένιο μελετάται και αναπτύσσεται ώστε να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή υπερπυκνωτών, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να φορτίζονται πολύ γρήγορα αλλά και να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικού φορτίου. Μικρό-υπερπυκνωτές βασιζόμενοι στο γραφένιο είναι πιθανό να αναπτυχθούν για χρήση σε χαμηλής ενέργειας εφαρμογές, όπως κινητά τηλέφωνα (smartphones) και φορητές υπολογιστικές συσκευές και θα μπορούσαν να είναι εμπορικά διαθέσιμα μέσα στα επόμενα 5-10 χρόνια. Τέλος, ενισχυμένες με γραφένιο μπαταρίες ιόντων λιθίου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν χρήση πολλής ενέργειας, όπως οχήματα που χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό, ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως χρησιμοποιούνται οι μπαταρίες ιόντων λιθίου σήμερα, σε κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές αλλά σε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα μεγέθους και βάρους των συσκευών.

## **7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ**

### **7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων αποτελεί ισχυρό εργαλείο στη μελέτη των κατασκευών και βρίσκει μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Στο πεδίο της ανάλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο στο (συμβατικό) ελαστικό πεδίο (θεωρία μικρών μετατοπίσεων) αλλά και σε μη-γραμμικά προβλήματα, όπως λυγισμό και δυναμική συμπεριφορά. Παρακάτω θα αναφερθούν συνοπτικά οι βασικές αρχές της μεθόδου και η θεωρία της μητρικής άλγεβρας.

Το χαρακτηριστικό της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων είναι η χρήση δισδιάστατων και τρισδιάστατων στοιχείων για την προσομοίωση συνεχών μέσων. Τα πρώτα πεπερασμένα στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν σε προβλήματα επίπεδης εντατικής κατάστασης, αργότερα όμως διατυπώθηκαν στοιχεία και για τρισδιάστατα στερεά, ελάσματα υπό κάμψη, παχιά κελύφη, και άλλες μορφές κατασκευών. Μετά την καθιέρωσή τους στη γραμμική ελαστική περιοχή εφαρμόστηκαν και σε δυσκολότερα προβλήματα όπως η δυναμική συμπεριφορά, ο λυγισμός και η μη-γραμμική απόκριση και συμπεριφορά του υλικού. Για να επιλυθούν δε προβλήματα με μη-γραμμική συμπεριφορά του υλικού απαιτείται επαναληπτική διαδικασία.

#### **7.1.1 Βασικές έννοιες μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων**

Η ουσία της μεθόδου είναι η δυνατότητα προσομοίωσης της πραγματικής κατασκευής με συστατικά στοιχεία τα οποία συνδέονται σε ένα πεπερασμένο αριθμό κόμβων. Σε μία συνεχή όμως κατασκευή δεν υπάρχουν φυσικοί διαχωρισμοί και συνεπώς απαιτείται να γίνει τεχνητός διαχωρισμός σε στοιχεία, τα οποία να συνδέονται κατά μήκος των άκρων τους. Τα στοιχεία αυτά, τα οποία ονομάζονται πεπερασμένα στοιχεία, έχουν σχήμα τριγώνου ή τετραπλεύρου, με τους κόμβους να βρίσκονται συνήθως στα άκρα. Για να γίνει χρήση μητρικών μεθόδων απαιτείται να προσομοιωθεί η συνεχής κατασκευή με ένα πεπερασμένο αριθμό διακριτών μεταβλητών. Οι μετατοπίσεις των κόμβων και κάποιες φορές και οι παράγωγοι αυτών των μετατοπίσεων

αποτελούν αυτές τις μεταβλητές. Οι μετατοπίσεις στο εσωτερικό των στοιχείων πρέπει να είναι συμβατές με τις μετατοπίσεις των κόμβων και όλες οι αλληλεπιδράσεις των στοιχείων εκφράζονται σε σχέση με τις κομβικές μετατοπίσεις. Έτσι οι μόνοι άγνωστοι είναι οι κομβικές μετατοπίσεις, πεπερασμένου αριθμού, και το πρόβλημα μετατρέπεται από συνεχές σε διακριτό. Στη συνέχεια αυτό εκφράζεται σαν ένα σύστημα γραμμικών εξισώσεων, οι οποίες επιλύονται με αριθμητικές/μητρικές μεθόδους.

Όμως μια διακριτή προσομοίωση δεν μπορεί να αποδώσει με απόλυτη ακρίβεια την συμπεριφορά ενός συνεχούς μέσου, ανεξαρτήτως του αριθμού των διακριτών μεταβλητών που χρησιμοποιούνται. Υπάρχει δηλαδή πάντοτε ένα σφάλμα, το οποίο όμως μπορεί να περιορισθεί και να γίνει αμελητέο και τοπικό, με σωστή επιλογή των ιδιοτήτων των στοιχείων και κατάλληλη διακριτοποίηση.

Οι ιδιότητες των στοιχείων καθορίζονται από συναρτήσεις, οι οποίες ορίζουν τον τρόπο μεταβολής των τάσεων ή των μετατοπίσεων στο εσωτερικό τους. Έτσι ικανοποιείται η συμβατότητα και στο εσωτερικό αλλά και στα σύνορα των στοιχείων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση της ακρίβειας της μεθόδου είναι ανάλογη του πλήθους των στοιχείων, ή καλύτερα των κόμβων, δηλαδή όσο περισσότερα τα στοιχεία τόσο μεγαλύτερη και η ακρίβεια. Ωστόσο η αύξηση του αριθμού των στοιχείων έχει σαν συνέπεια την αύξηση του χρόνου υπολογισμού και του κόστους.

Τέλος, δεν υφίσταται γενικός κανόνας όσον αφορά τον αριθμό ή το μέγεθος των στοιχείων και το τρόπο διακριτοποίησης, που να δίνει λύση με ικανοποιητική ακρίβεια, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των διαφορετικών κατασκευαστικών προβλημάτων. Επομένως ο τρόπος διακριτοποίησης για κάθε κατασκευαστικό πρόβλημα μπορεί να βασιστεί είτε από την εμπειρία παρόμοιων μελετών, είτε από τις δοκιμές διαφορετικών διακριτοποιήσεων και τον υπολογισμό του βαθμού σύγκλισης στην ακριβή λύση.

## 7.2 ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΟΥ

Μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στο Σχήμα 7.1. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair και την αντίστοιχη τύπου zigzag. Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι  $r_0$  και η γωνία που σχηματίζουν είναι  $120^\circ$ . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου  $sp^2$  υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων.

Το πλέγμα του γραφενίου, το οποίο έχει πάχος  $t=0.34\text{nm}$  στην παρούσα ανάλυση, έχει μία μοναδιαία κυψελίδα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1 από τα διανύσματα  $\mathbf{r}_1$  και  $\mathbf{r}_2$ , έτσι ώστε:

$$|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = \sqrt{3}r_0 \quad (7.1)$$

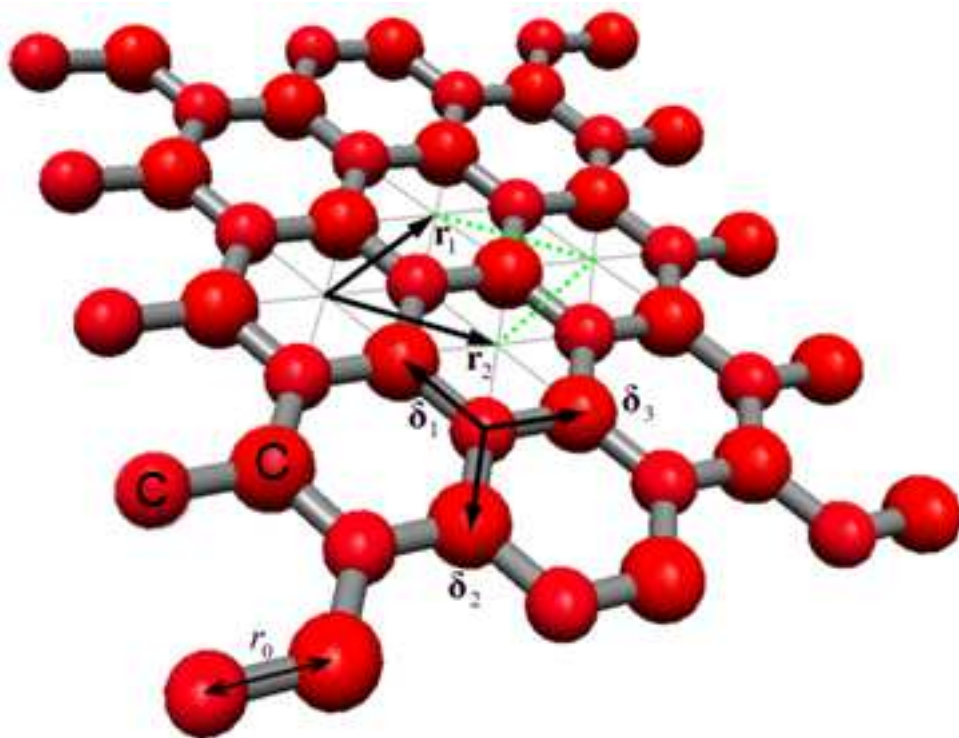
όπου  $r_0$  είναι η απόσταση του δεσμού C-C, όταν βρίσκεται σε ισορροπία, ίση με  $0,139\text{ nm}$ . Βάση αυτού κάθε διάνυσμα του πλέγματος  $\mathbf{r}$  μπορεί να γραφεί:

$$\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (7.2)$$

όπου  $n, m$  είναι ακέραιοι. Σε Καρτεσιανές συντεταγμένες:

$$\mathbf{r}_1 = r_0 \begin{bmatrix} 3/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix}^T \quad (7.3)$$

$$\mathbf{r}_2 = r_0 \begin{bmatrix} 3/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix}^T \quad (7.4)$$



Σχήμα 7.1: Ατομική δομή ενός φύλλου γραφενίου.

Τα διανύσματα που συνδέουν κάθε άτομο στο πλησιέστερο γείτονα του είναι:

$$\delta_1 = (\mathbf{r}_1 - 2\mathbf{r}_2)/3 \quad (7.5)$$

$$\delta_2 = (\mathbf{r}_2 - 2\mathbf{r}_1)/3 \quad (7.6)$$

$$\delta_3 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/3 \quad (7.7)$$

### 7.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΤΟ ΠΕΔΙΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις σε μια νανοδομή άνθρακα μπορούν να περιγραφούν με βάση την θεωρία της μοριακής μηχανικής ως ένα πεδίο δυνάμεων, το οποίο διατυπώνεται από μία κατάλληλη έκφραση δυναμικής ενέργειας η οποία στο ελάχιστό της δίνει την ισορροπία της δομής και παράγει αντιδράσεις με την μετακίνηση των ατόμων από τη θέση ισορροπίας τους. Σε δομές όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα οι δεσμοί είναι υβριδοποιημένοι τύπου  $sp^2$ . Η συνολική δυναμική ενέργεια [28] συνεπώς, λόγω διατομικών αλληλεπιδράσεων εντός ενός μονού φύλλου γραφενίου, αγνοώντας τις αμελητέες επιδράσεις των δεσμών Vander Waals [29,30], μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$U = \sum U_r + \sum U_\theta + \sum U_\tau \quad (7.8)$$

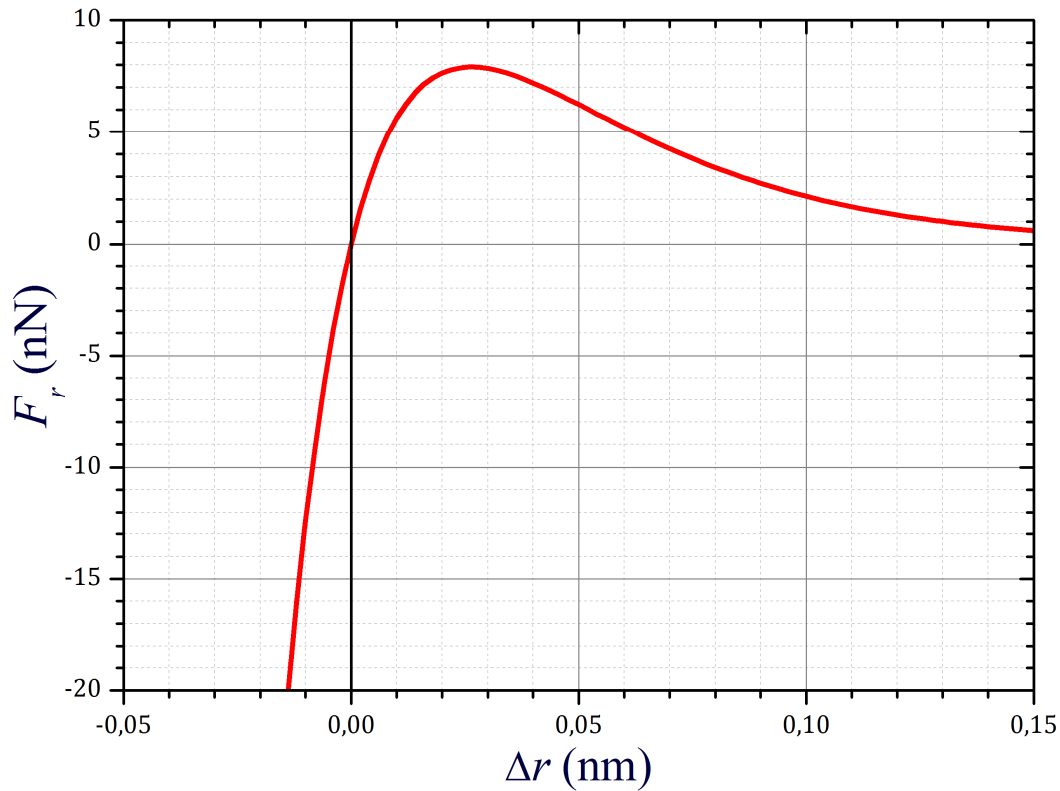
όπου  $U_r$  είναι η ενέργεια που οφείλεται στην μεταβολή του μήκους του δεσμού,  $U_\theta$  η ενέργεια που οφείλεται στην κάμψη του δεσμού και  $U_\tau$  η ενέργεια που οφείλεται στην στρέψη του δεσμού. Το ενδοατομικό δυναμικό  $U_r$  [29] μπορεί να εκφραστεί ως:

$$U_r = D_e \{ [1 - e^{-\beta \Delta r}]^2 - 1 \} \quad (7.9)$$

Επιλέγοντας, ως ενέργεια διαχωρισμού ίση με 124 kcal/mol (όπως έχει προταθεί από τους Belytschko και άλλους [29]), οι παράμετροι των προαναφερθέντων εκφράσεων μπορούν να πάρουν τις τιμές  $D_e = 6.03105 \times 10^{-19}$  Nm και  $\beta = 2.625 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Το αρχικό μήκος του δεσμού και η γωνία δεσμού στην θέση ισορροπίας είναι σε αυτήν την περίπτωση  $r_0 = 0.139 \text{ nm}$  και  $\theta_0 = 2.094 \text{ rad}$ , αντιστοίχως.

Η δύναμη  $F_r$  που προκύπτει μεταξύ των δυο ατόμων C λόγω της μεταβολής της απόστασης μεταξύ τους, μπορεί να εκτιμηθεί ως την παρακάτω εξίσωση, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 7.2.

$$F(\Delta r) = 2bD_e (1 - e^{\beta \Delta r}) e^{-\beta \Delta r} \quad (7.10)$$



**Σχήμα 7.2:** Δύναμη λόγω μεταβολής του μήκους του δεσμού C-C

Τα διατομικά δυναμικά  $U_{\theta}$  και  $U_{\tau}$  [31], αντίστοιχα, προσεγγίζονται ως εξής:

$$U_{\theta} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\Delta\theta)^2 \quad (7.11)$$

$$U_{\tau} = \frac{1}{2}k_{\tau}(\Delta\phi)^2 \quad (7.12)$$

όπου  $k_{\theta}$  και  $k_{\tau}$  είναι οι σταθερές δύναμης της γωνίας κάμψης και της γωνίας στρέψης του δεσμού αντίστοιχα, ενώ  $\Delta\theta$  και  $\Delta\phi$  αντιπροσωπεύουν τις αλλαγές στην γωνία κάμψης και την γωνία στρέψης του δεσμού, αντίστοιχα. Οι σταθερές δύναμης που χρησιμοποιούνται για την νανοδομή του γραφενίου λαμβάνονται ίσες με  $k_{\theta} = 0.876 \text{ nN nm rad}^{-2}$  και  $k_{\tau} = 0.278 \text{ nN nm rad}^{-2}$ . Από τις Εξισώσεις (7.11) και (7.12), αντίστοιχα, προκύπτουν:

$$M_{\theta} = \frac{dU_{\theta}}{d\Delta\theta} = k_{\theta}\Delta\theta \quad (7.13)$$

$$M_\phi = \frac{dU_\phi}{d\Delta\phi} = k_\tau \Delta\phi \quad (7.14)$$

όπου  $M_\theta$  και  $M_\phi$  είναι οι ροπές λόγο της κάμψης και της στρέψης του δεσμού, αντίστοιχα.

#### 7.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΕΔΙΟΥ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

Για την αντιπροσώπευση ολόκληρου του πεδίου δυνάμεων που συναντάται εντός της ναοδομής του γραφενίου χρησιμοποιούνται δυο τύποι δίκωμβων στοιχείων ελατηρίου συγκεκριμένων τοπικών συντεταγμένων, με έξι βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται τρεις μετατοπίσεις και τρεις στροφές. Ο πρώτος τύπος στοιχείων ελατηρίου, τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως CC, χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση και της μεταβολής της δύναμης  $F_r$  (Σχήμα 7.2) αλλά και της ροπής στρέψης  $M_\phi$  (Εξίσωση 7.14) λόγο της μεταβολής του μήκους  $\Delta r$  και της γωνίας στρέψης  $\Delta\phi$  του δεσμού, αντίστοιχα. Τρία από τα συγκεκριμένα στοιχεία ελατηρίων, που δηλώνονται από τα ζεύγη κόμβων  $io'$ ,  $jo''$ ,  $no'''$ , φαίνονται στο Σχήμα 7.3. Αυτά τα στοιχεία περιγράφονται σύμφωνα με ένα τρισδιάστατο τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ . Ο  $\bar{x}$  άξονας του συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συμπίπτει με την γραμμή που ενώνει τα δυο άτομα C ενώ ο  $\bar{z}$  άξονας είναι κατακόρυφος στο φύλλο γραφενίου. Το μητρώο δυσκαμψίας τους ορίζεται ως:

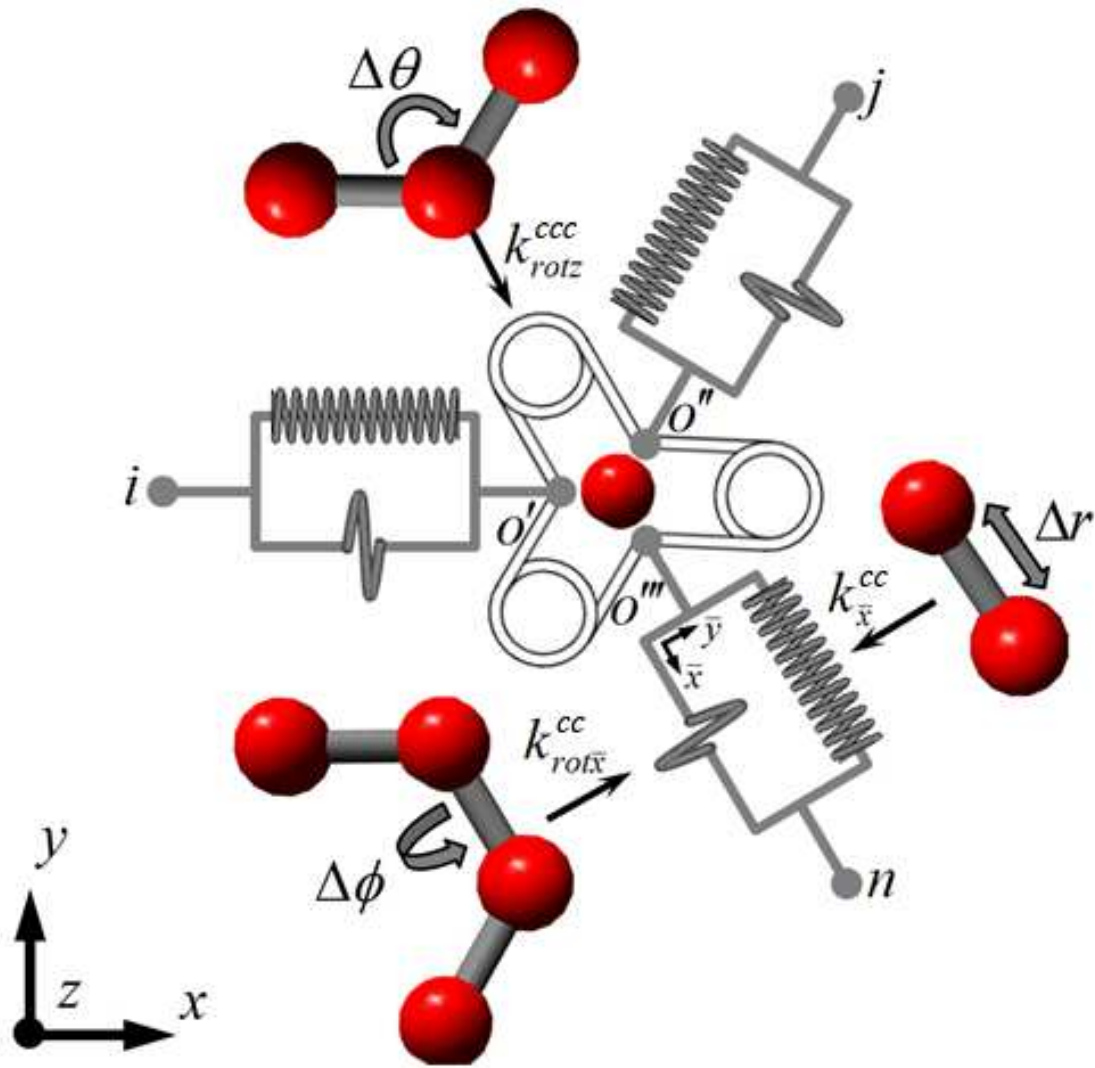
$$\mathbf{K}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} & -\mathbf{k}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} \\ -\mathbf{k}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} & \mathbf{k}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} \end{bmatrix} \quad (7.15)$$

όπου:

$$\mathbf{k}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{\text{cc}} = \begin{bmatrix} k_{\bar{x}}^{\text{cc}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{\bar{y}}^{\text{cc}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{\bar{z}}^{\text{cc}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{\text{rot}\bar{x}}^{\text{cc}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{\text{rot}\bar{y}}^{\text{cc}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{\text{rot}\bar{z}}^{\text{cc}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{d^2U_r}{d(\Delta r)^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \infty & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \infty & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_\tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \infty & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \infty \end{bmatrix} \quad (7.16)$$

όπου το σύμβολο του άπειρου χρησιμοποιείται για να ορίσει μια πολύ υψηλή τιμή δυσκαμψίας, ικανή να οδηγήσει σε μια συμπεριφορά ακαμψίας όσον αφορά τις αντίστοιχες κομβικές μετατοπίσεις και στροφές.





Σχήμα 7.3: Αναπαράσταση των διατομικών αλληλεπιδράσεων του στοιχείου ελατηρίου

Ο δεύτερος τύπος στοιχείων ελατηρίων, τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως CCC, χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της μεταβολής της ροπής κάμψης  $M_\theta$  (Εξίσωση 7.13) λόγω γωνίας κάμψης του δεσμού  $\Delta\theta$ . Τρία από τα συγκεκριμένα στοιχεία ελατηρίων, δηλώνονται από ζευγάρια κόμβων  $o'o''$ ,  $o''o'''$  και  $o'''o'$ , τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 7.3. Πρέπει να αναφερθεί ότι στα πραγματικά μοντέλα αυτοί οι κόμβοι συμπίπτουν μεταξύ τους στις ατομικές θέσεις. Το μητρώο δυσκαμψίας τους εκφράζεται στο παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων  $(x, y, z)$  ως:

$$\mathbf{K}_{xyz}^{ccc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{xyz}^{ccc} & -\mathbf{k}_{xyz}^{ccc} \\ -\mathbf{k}_{xyz}^{ccc} & \mathbf{k}_{xyz}^{ccc} \end{bmatrix} \quad (7.17)$$

όπου:

$$\mathbf{k}_{xyz}^{ccc} = \begin{bmatrix} k_x^{ccc} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_y^{ccc} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_z^{ccc} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{rotx}^{ccc} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{roty}^{ccc} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{rotz}^{ccc} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \infty & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \infty & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \infty & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \infty & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \infty & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_\theta \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

Για την αντιμετώπιση της ενδογενής μη γραμμικότητας του προβλήματος, που προκύπτει από τον υψηλής μη γραμμικής δυσκαμψίας όρο  $k_x^{cc} = d^2U_r / d(\Delta r)^2$  στην Εξίσωση (7.16), υιοθετείται ένα σταδιακό-επαναληπτικό σχήμα. Σύμφωνα με τον χρησιμοποιούμενο αλγόριθμο το φορτίο εφαρμόζεται σε  $IN$  βήματα. Η λύση στο φορτίο του παρόντος βήματος που συμβολίζεται με  $in=1,2,\dots,IN$ , επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας αρχικά την λύση του προηγούμενου συγκλίνοντος βήματος ( $in-1$ ). Το σύστημα των εξισώσεων κατασκευάζεται εφαρμόζοντας τις στοιχειακές εξισώσεις δυσκαμψίας για κάθε CC και CCC στοιχείου και ύστερα μετατρέποντας τα στο παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων. Στην συνέχεια, όλες οι εξισώσεις συγκεντρώνονται σύμφωνα με τις απαιτήσεις της κομβικής ισορροπίας και το ακόλουθο σύστημα εξισώσεων για το βήμα ( $in$ ) σχηματίζεται:

$$\mathbf{K}(\mathbf{U}_{in})\Delta\mathbf{U}_{in} = \Delta\mathbf{F}_{in} \quad (7.19)$$

όπου  $\mathbf{K}(\mathbf{U}_{in})$ ,  $\Delta\mathbf{U}_{in}$  και  $\Delta\mathbf{F}_{in}$  είναι το συγκεντρωτικό μητρώο δυσκαμψίας, σταδιακό διάνυσμα μετατόπισης και το σταδιακό διάνυσμα δύναμης, για το βήμα  $in$ . Η Εξίσωση μητρώου (7.19) μπορεί να λυθεί μέσω βασικών αριθμητικών τεχνικών λαμβάνοντας υπόψη τις επιβαλλόμενες συνοριακές συνθήκες. Η γνωστή Newton-Raphson επαναληπτική διαδικασία, εφαρμόζεται για την απόκτηση μιας συγκλίνουσας λύσης για το παρόν βήμα φορτίου. Οι επαναλήψεις, κατά την διάρκεια των οποίων λύνονται με εξισώσεις που μοιάζουν με γραμμικές, συνεχίζονται μέχρι το κριτήριο σύγκλισης. Στην παρούσα μελέτη η σύγκλιση ελέγχεται μέσω του υπολογισμού της Ευκλείδειας νόρμας του διανύσματος εναπομενόντων δυνάμεων. Στο τέλος της επαναληπτικής διαδικασίας η λύση του παρόντος βήματος φορτίου επιτυγχάνεται και έτσι αποκτώνται τα αποτελέσματα κατανομής της μετατόπισης  $\mathbf{U}_{in} = \mathbf{U}_{in-1} + \Delta\mathbf{U}_{in}$  και της δύναμης  $\mathbf{F}_{in} = \mathbf{F}_{in-1} + \Delta\mathbf{F}_{in}$ .

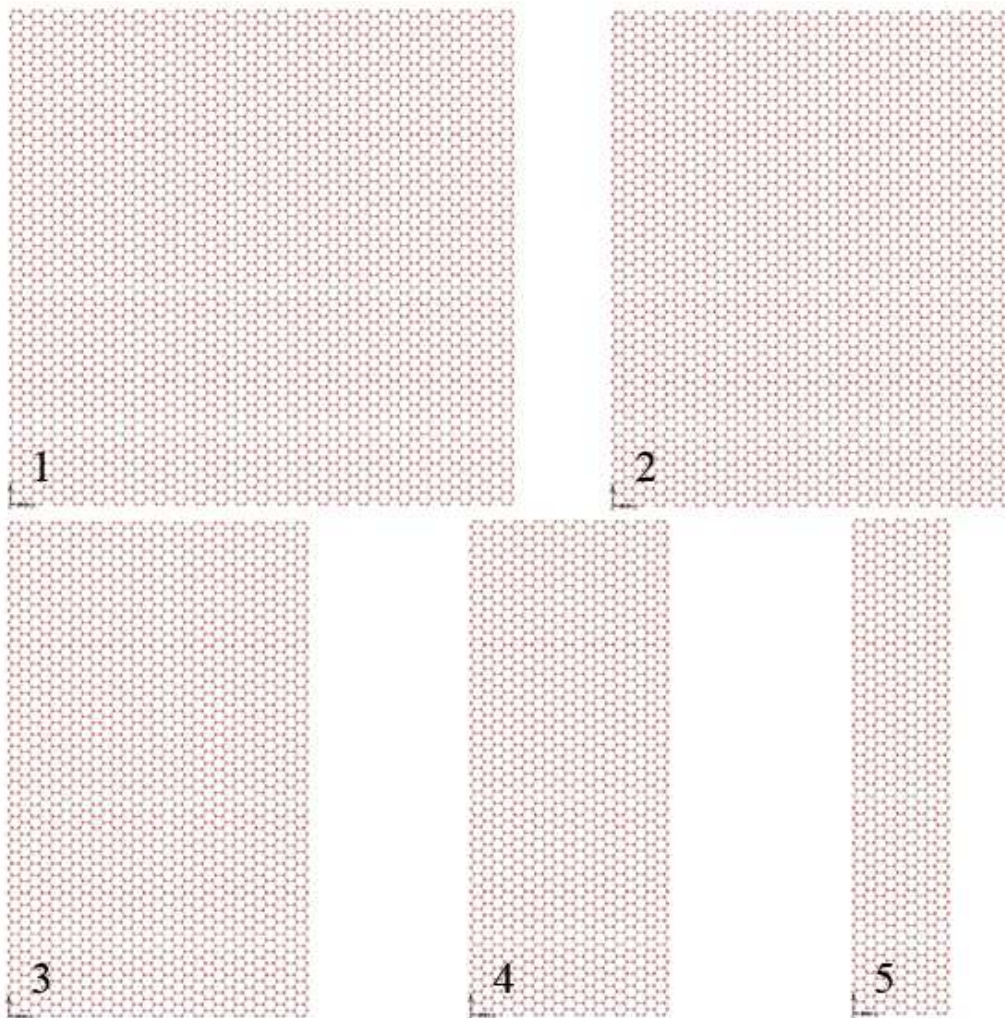
## 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 8.1 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΟΝΩΝ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ

Στην παρούσα πτυχιακή αναπτύχθηκαν πολυάριθμα μοντέλα μονών φύλλων γραφενίου διαφορετικού μεγέθους σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο δομικής μηχανικής, η οποία βασίζεται στη χρήση στοιχείων ελατηρίου. Τα μοντέλα αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη, διατηρήθηκε το μήκος  $l_y$  σταθερό και σταδιακά μειώθηκε το μήκος  $l_x$ , το οποίο έλαβε συνολικά 5 διαφορετικές τιμές. Τα μοντέλα αυτά παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία με τον Πίνακα 1 στην Εικόνα 8.1.

**Πίνακας 1:** Χαρακτηριστικά γεωμετρίας της πρώτης κατηγορίας μοντέλων.

$\alpha/\alpha$	$L_x$	$L_y$
1	10,2165	10,1117
2	8,1315	10,1117
3	6,0465	10,1117
4	3,9615	10,1117
5	1,8765	10,1117

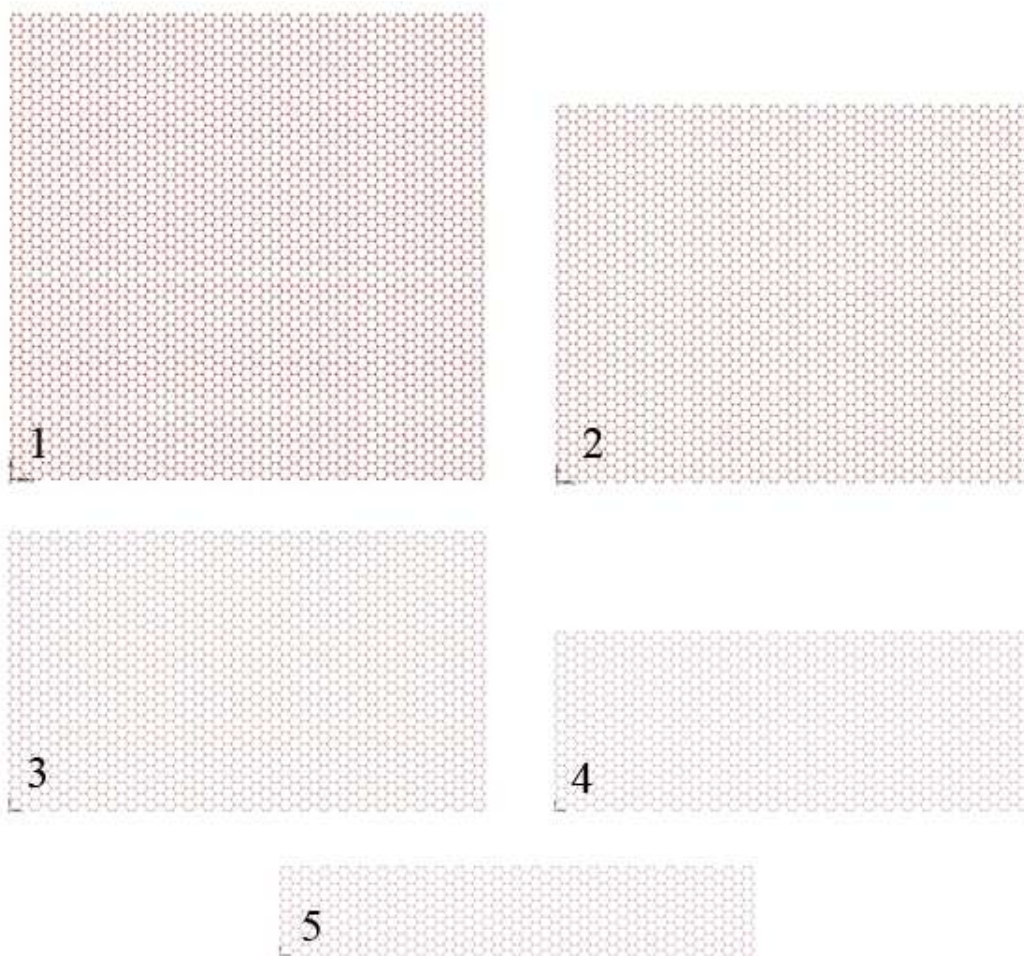


**Εικόνα 8.1:** Απεικόνιση γεωμετριών της πρώτης κατηγορίας.

Στην δεύτερη κατηγορία, διατηρήθηκε το μήκος  $l_x$  σταθερό και σταδιακά μειώθηκε το μήκος  $l_y$  για 5 διαφορετικές τιμές. Τα μοντέλα αυτά παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία με τον Πίνακα 2 στην Εικόνα 8.2.

**Πίνακας 2:** Χαρακτηριστικά γεωμετρίας της δεύτερης κατηγορίας μοντέλων.

$\alpha/\alpha$	$L_x$	$L_y$
1	10,2165	10,1117
2	10,2165	8,18567
3	10,2165	6,01888
4	10,2165	3,85208
5	10,2165	1,92604

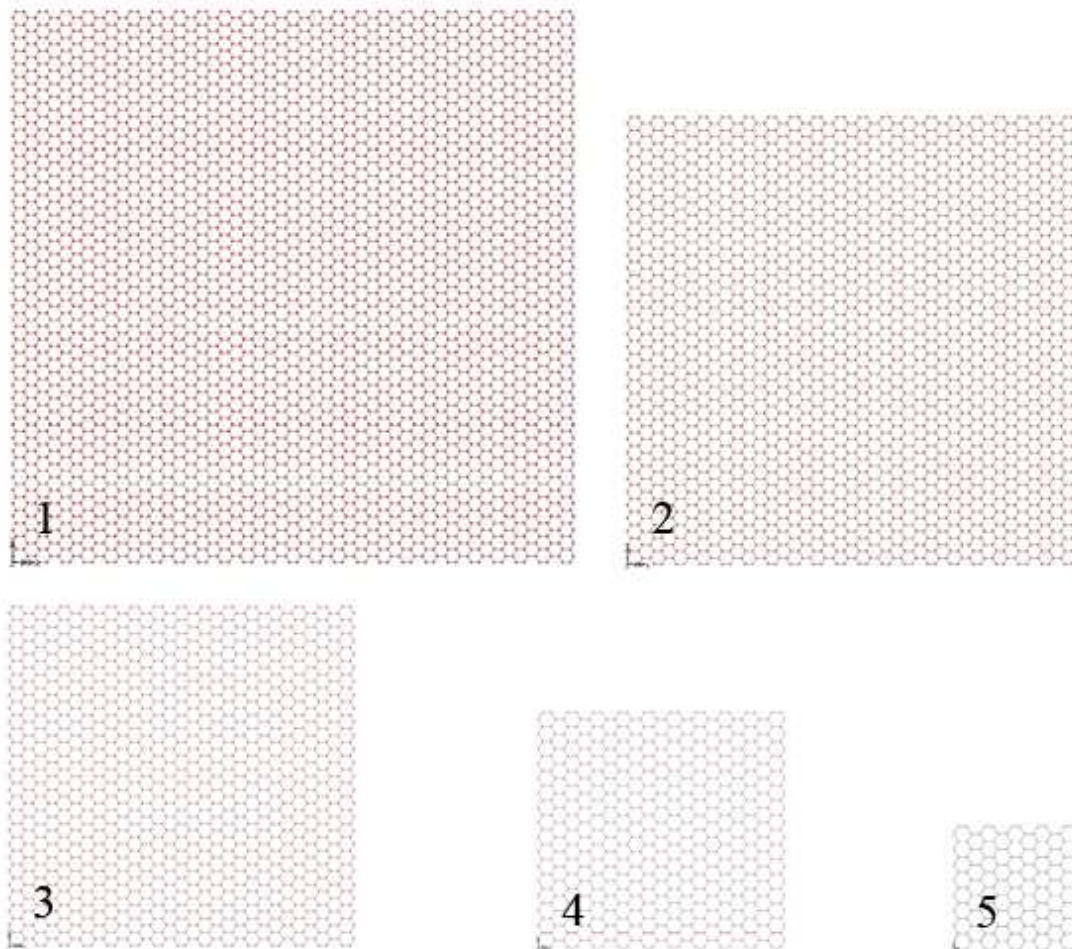


**Εικόνα 8.2.** Απεικόνιση γεωμετριών της δεύτερης κατηγορίας.

Στην τρίτη και τελευταία κατηγορία, μειώθηκε σταδιακά το μήκος  $l_x$  και μήκος  $l_y$  παράλληλα. Και τα δύο μήκη έλαβαν 5 διαφορετικές τιμές το καθένα. Τα μοντέλα αυτά παρουσιάζονται κατ' αντιστοιχία με τον Πίνακα 3 στην Εικόνα 8.3.

**Πίνακας 3:** Χαρακτηριστικά γεωμετρίας της τρίτης κατηγορίας μοντέλων.

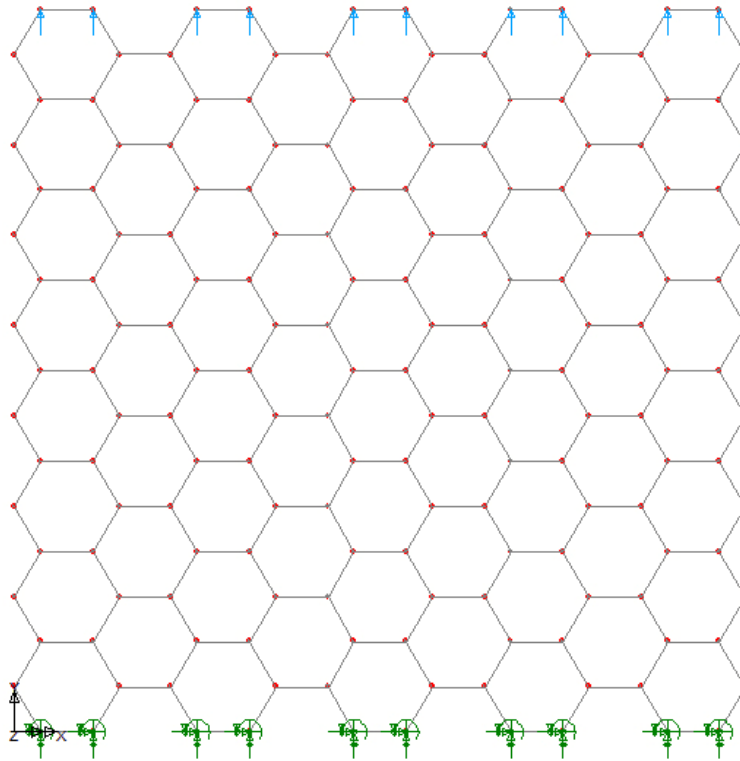
$\alpha/\alpha$	$L_x$	$L_y$
1	10,2165	10,1117
2	8,1315	8,1857
3	6,0465	6,0189
4	3,9615	3,8521
5	1,8765	1,9260



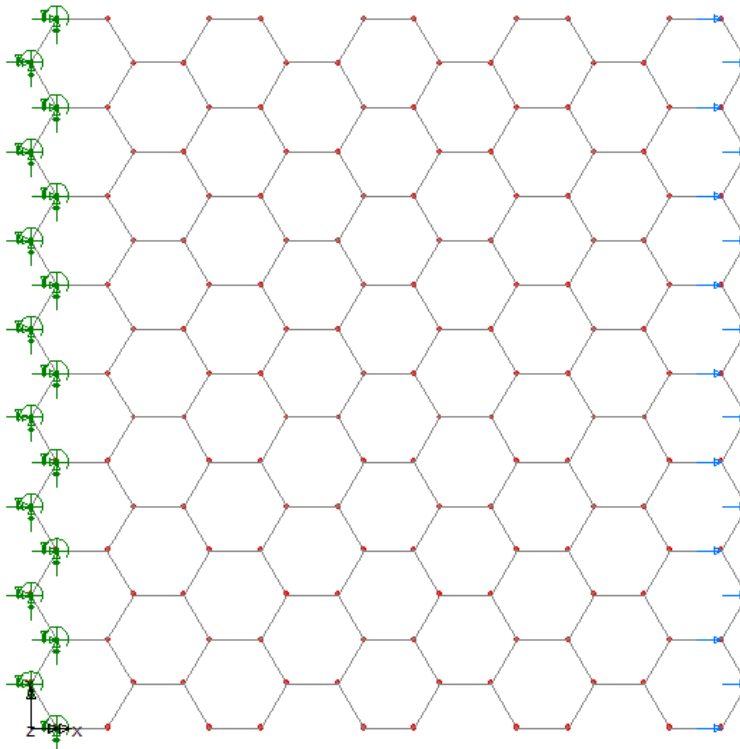
**Εικόνα 8.3.** Απεικόνιση γεωμετριών της τρίτης κατηγορίας.

Οι συνοριακές συνθήκες επιβλήθηκαν στις επάνω και κάτω (armchair) ακμές, όπως ακριβώς απεικονίζεται στην Εικόνα 8.4. Για κάθε ένα από τα 15 μοντέλα, δεσμεύονταν πλήρως όλοι οι βαθμοί ελευθερίας των κόμβων του κάτω άκρου των φύλλων γραφενίου, ενώ στους κόμβους του πάνω άκρου εφαρμόζονταν διάφορες τιμές μετατόπισης ανάλογα με τις διαστάσεις του μοντέλου κάθε φορά, έτσι ώστε η μετατόπιση να είναι το 20% του αρχικού μήκους. Στη συνέχεια, σε αυτά τα 15 μοντέλα οι συνοριακές συνθήκες επιβλήθηκαν ξανά στις αριστερές και δεξιές (zigzag) ακμές, όπως ακριβώς απεικονίζεται στην Εικόνα 8.5. Σε κάθε ένα από τα μοντέλα, δεσμεύθηκαν πλήρως όλοι οι βαθμοί ελευθερίας των κόμβων του αριστερού άκρου των φύλλων γραφενίου, και εφαρμόστηκαν διάφορες τιμές μετατόπισης ανάλογα με τις διαστάσεις του μοντέλου κάθε φορά στους κόμβους του δεξιού άκρου. Οι διαστάσεις  $l_x$  και  $l_y$  επιλέχθηκαν να ποικίλουν από 0 έως περίπου 10 nm με σκοπό να ελεγχθεί η μηχανική ελαστική απόκριση σχετικά μικρών φύλλων γραφενίου.

Για τα παραπάνω φύλλα γραφενίου προβλέφθηκαν αριθμητικά ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας, ο λόγος Poisson, το όριο αντοχής, η παραμόρφωση θραύσης και η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης.



**Εικόνα 8.4:** Οι συνοριακές συνθήκες έχουν επιβληθεί στις επάνω και κάτω ακμές.

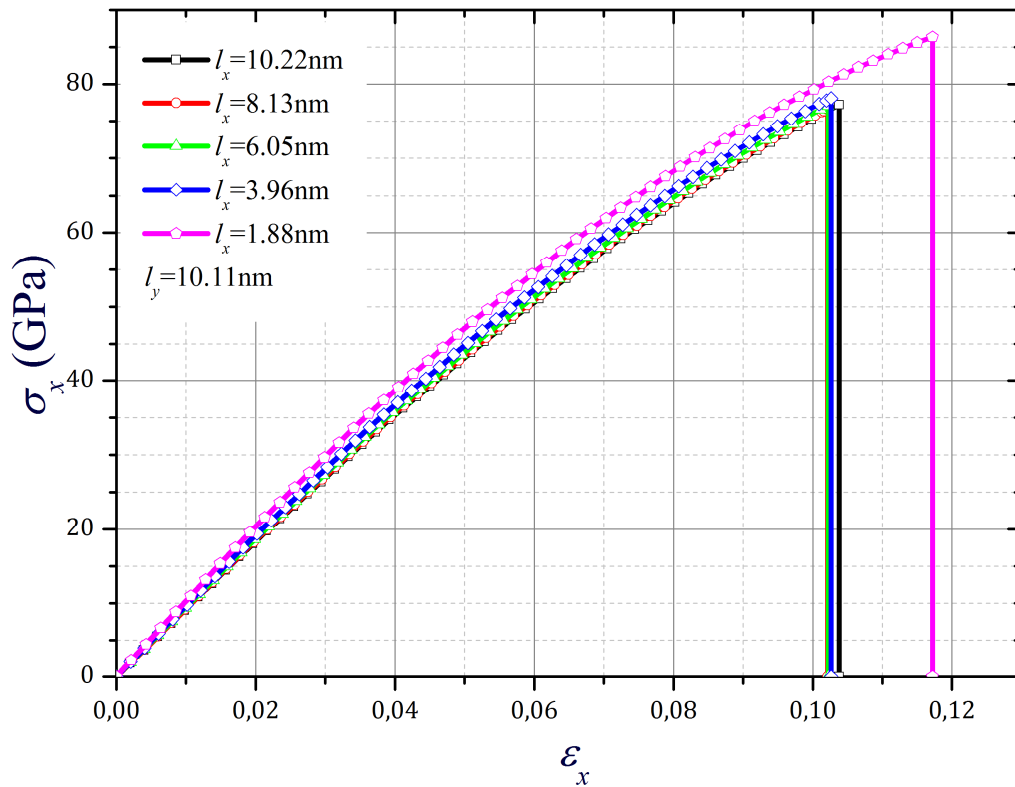


**Εικόνα 8.5:** Οι συνοριακές συνθήκες έχουν επιβληθεί στις αριστερές και δεξιές ακμές.

## 8.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

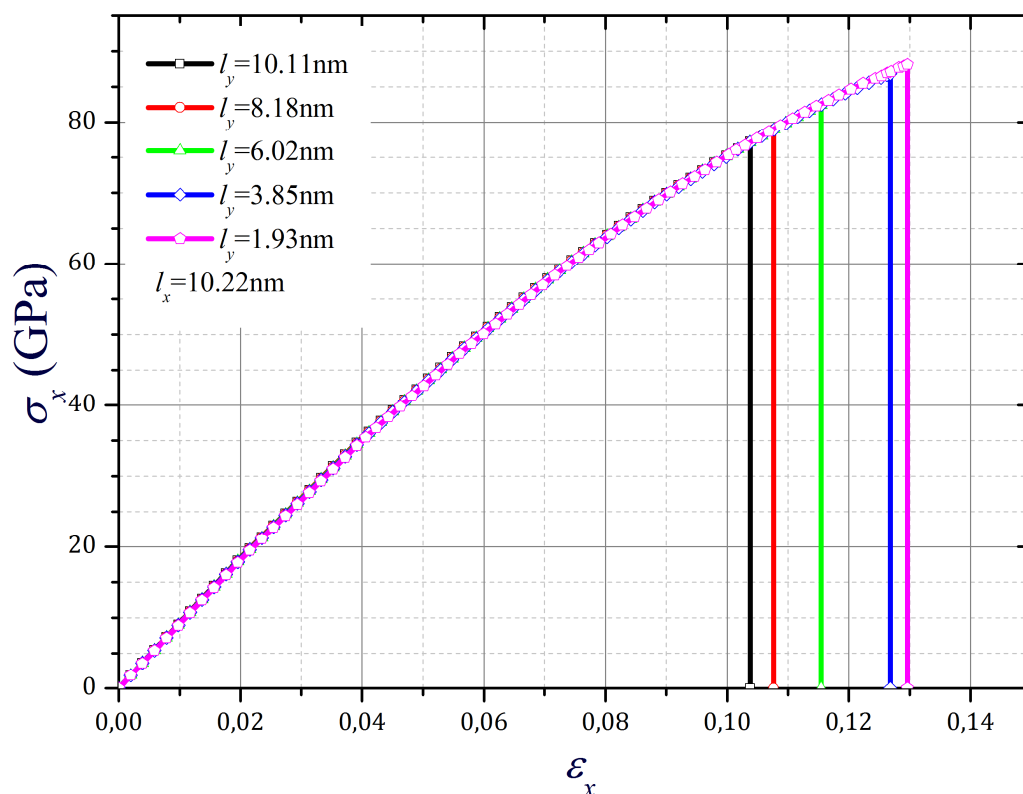
Όλες οι πληροφορίες που χρειάστηκαν για την πραγματοποίηση των διαγραμμάτων μέτρου ελαστικότητας, λόγου Poisson, ορίου αντοχής και παραμόρφωσης θραύσης αποκτήθηκαν από τις καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης, οι οποίες με τις σειρά τους πραγματοποιήθηκαν αξιοποιώντας τα δεδομένα που παρήχθησαν από το υπολογιστικό πρόγραμμα LUSAS. Συγκεκριμένα, σε όλα τα φύλλα γραφενίου μέσω του LUSAS εφαρμόστηκε μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση  $\Delta l_y$  κατά τον άξονα  $y$  σε όλους τους κόμβους του επάνω armchair άκρου. Στην συνέχεια από το υπολογιστικό αυτό πρόγραμμα υπολογίστηκε για κάθε τιμή μετατόπισης η αντίστοιχη δύναμη αντίδρασης που αναπτύχθηκε στους πάνω κόμβους του φύλλου γραφενίου. Έπειτα υπολογίστηκε η παραμόρφωση  $\varepsilon_y = \Delta l_y / l_y$ , όπου  $l_y$  το αρχικό μήκος κατά τον άξονα  $y$ . Επίσης υπολογίστηκε και η τάση  $\sigma_y = F / (l_x \cdot t)$ , όπου  $F$  είναι η δύναμη που αναπτύσσεται στα armchair άκρα και  $t$  το πάχος ενός μονού φύλλου γραφενίου. Η αντίστοιχη διαδικασία γίνεται εφαρμόζοντας μια ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση  $\Delta l_x$  κατά τον άξονα  $x$  σε όλους τους κόμβους του δεξιού zigzag άκρου. Έτσι, κατασκευάζονται οι καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.





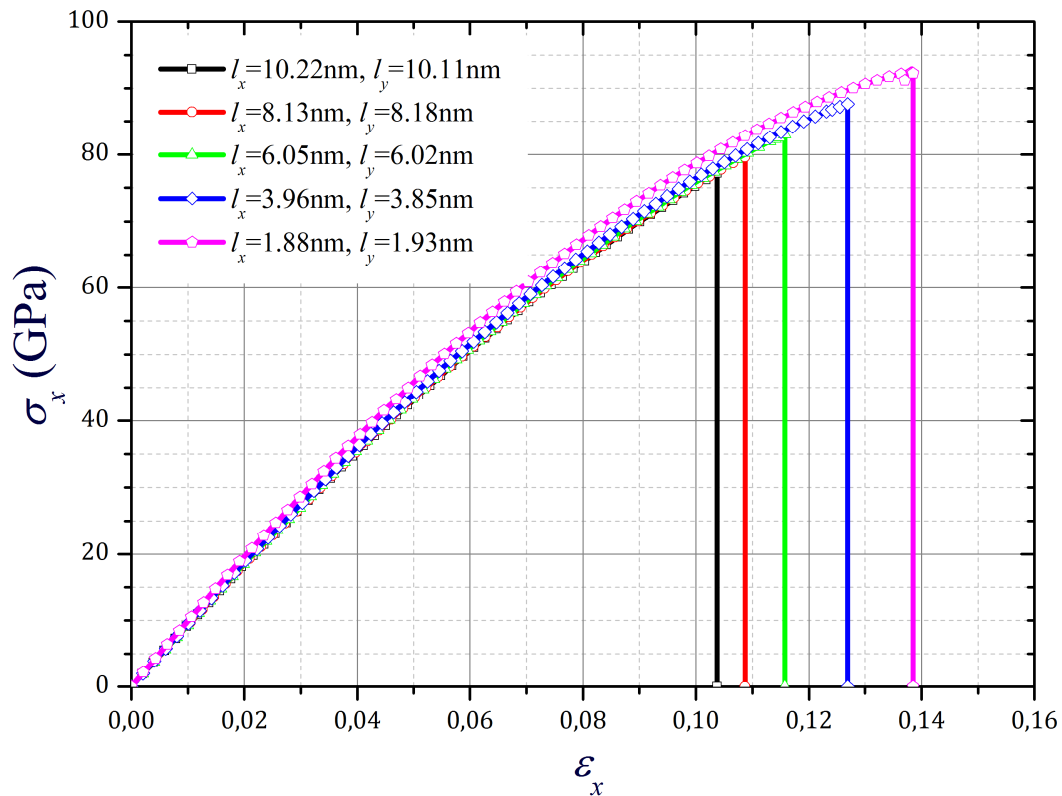
**Σχήμα 8.1:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $d_{ux}$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 1

Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  σε συνάρτηση με την παραμόρφωση  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των μοντέλων του Πίνακα 1. Παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\epsilon_x$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_x$ . Επίσης φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, εξαιρουμένης αυτής του λεπτότερου φύλλου στην οποία συνεχίζει να αυξάνεται η τάση και η παραμόρφωση για λίγο περισσότερο. Στο τέλος όλων των καμπυλών βλέπουμε την κατακόρυφη πτώση της τάσης, το οποίο συμβαίνει όταν τα μοντέλα υπόκεινται θραύση.



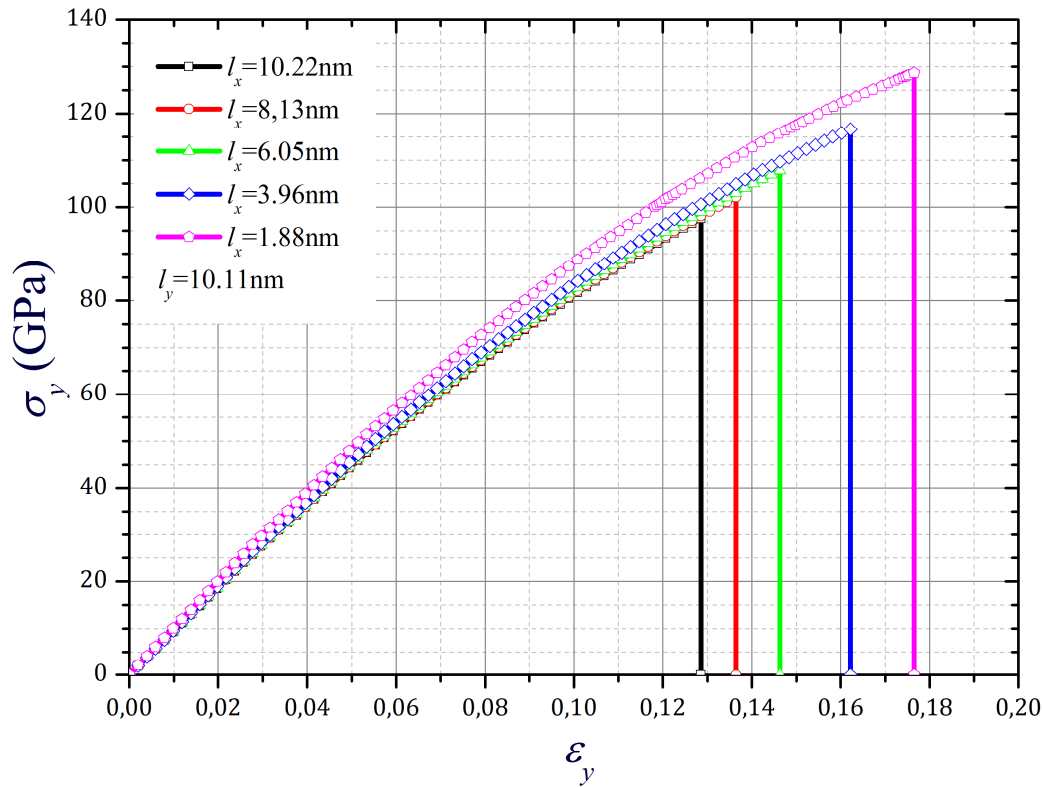
**Σχήμα 8.2:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $d_{ux}$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 2

Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  σε συνάρτηση με την παραμόρφωση  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των μοντέλων του Πίνακα 2. Παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\epsilon_x$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_x$ . Επίσης φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, με κύρια διαφορά το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση τα μοντέλα θραύονται διαδοχικά από αυτό με το μεγαλύτερο  $l_y$  προς τα μικρότερα με την σειρά.



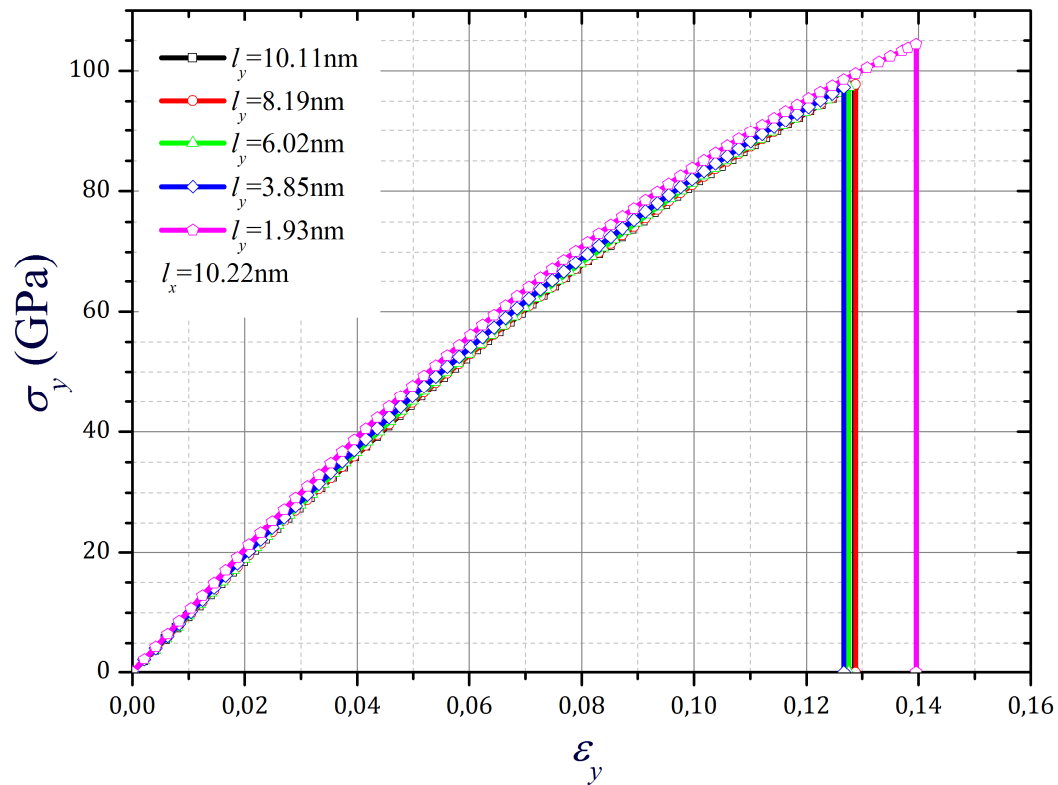
**Σχήμα 8.3:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $d_{ux}$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 3

Στο Σχήμα 8.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_x$  σε συνάρτηση με την παραμόρφωση  $\epsilon_x$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα των μοντέλων του Πίνακα 3. Παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\epsilon_x$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_x$ . Επίσης φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, με κύρια διαφορά το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση τα μοντέλα θραύονται διαδοχικά από αυτό με τα μεγαλύτερα  $l_x$  και  $l_y$  προς τα μικρότερα με την σειρά.



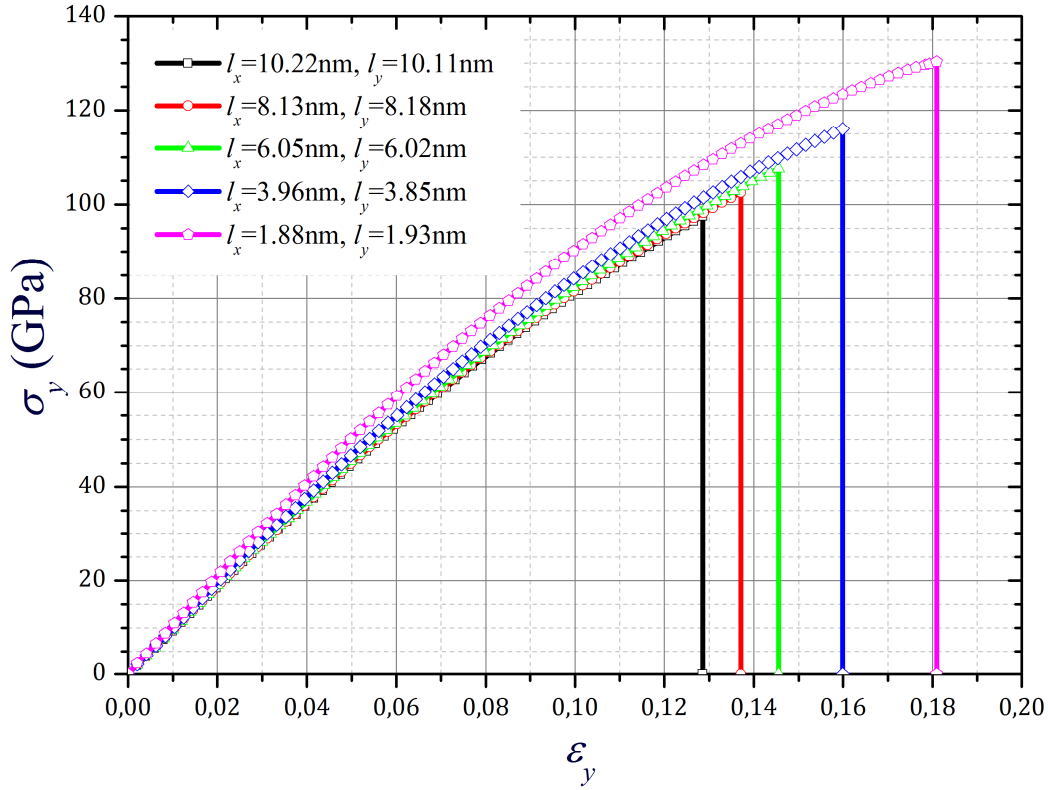
**Σχήμα 8.4:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $d_{uy}$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 1

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των μοντέλων του Πίνακα 1. Βλέποντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\varepsilon_y$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_y$ , όπου όσο πιο λεπτό το μοντέλο η τάση είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για την ίδια τιμή παραμόρφωσης. Επιπλέον φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, με κύριες διαφορές το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση τα μοντέλα θραύονται διαδοχικά από αυτό με το μεγαλύτερο  $l_y$  προς τα μικρότερα με την σειρά.



**Σχήμα 8.5:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $d_{uy}$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 2

Στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  σε συνάρτηση με την παραμόρφωση  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των μοντέλων του Πίνακα 2. Παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\varepsilon_y$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_y$ . Επίσης φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, εξαιρουμένης αυτής του λεπτότερου φύλλου στην οποία συνεχίζει να αυξάνεται η τάση και η παραμόρφωση για λίγο περισσότερο. Στο τέλος όλων των καμπυλών βλέπουμε την κατακόρυφη πτώση της τάσης, το οποίο συμβαίνει όταν τα μοντέλα υπόκεινται θραύση.



**Σχήμα 8.6:** Μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $d_{ay}$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 3

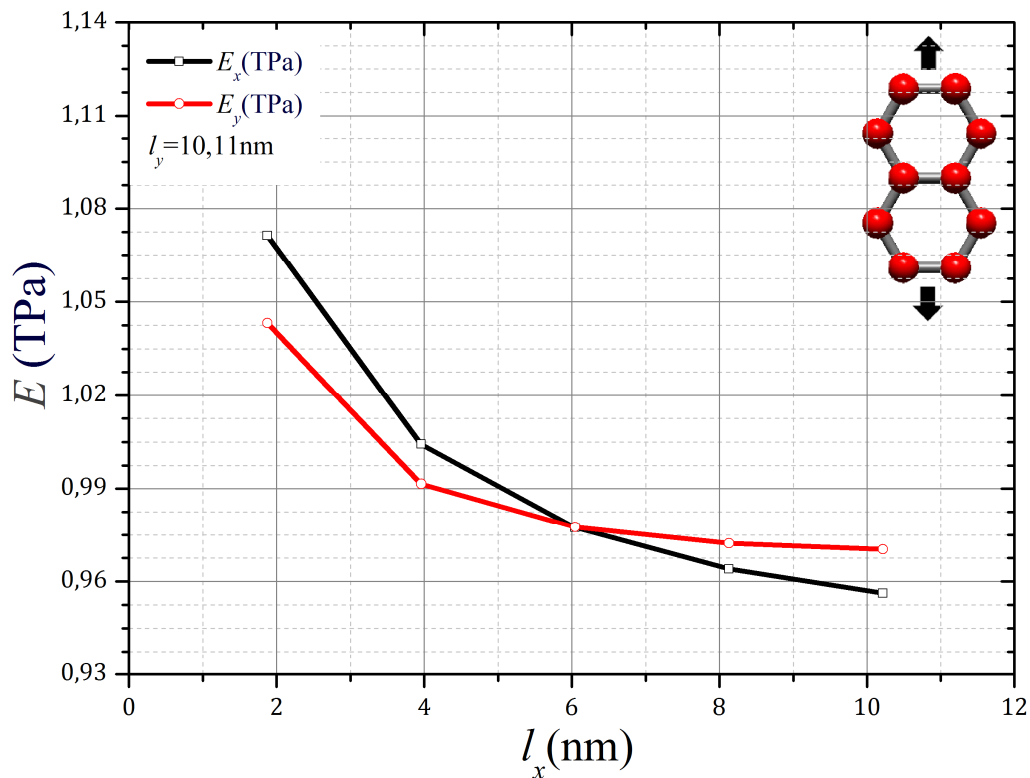
Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης  $\sigma_y$  συναρτήσει της παραμόρφωσης  $\varepsilon_y$  για την μετατόπιση  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα των μοντέλων του Πίνακα 3. Βλέποντας το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση  $\varepsilon_y$  των φύλλων γραφενίου τόσο αυξάνεται και η τάση  $\sigma_y$ , όπου όσο πιο μικρό το μοντέλο η τάση είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για την ίδια τιμή παραμόρφωσης. Επιπλέον φαίνεται ότι για όλες τις γεωμετρίες των φύλλων γραφενίου οι καμπύλες σχεδόν συμπίπτουν, με κύριες διαφορές το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η παραμόρφωση τα μοντέλα θραύονται διαδοχικά από αυτό με τα μεγαλύτερα  $l_x$  και  $l_y$  προς τα μικρότερα με την σειρά.

Με σκοπό τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των φύλλων γραφενίου κατά μήκος του  $y$  άξονα, εφαρμόστηκε μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση  $\Delta l_y$  κατά τον άξονα  $y$  σε όλους τους κόμβους του επάνω άκρου, δηλαδή εφαρμόστηκε μετατόπιση στα armchair άκρα. Έπειτα το μέτρο ελαστικότητας  $E_y$  των φύλλων γραφενίου υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_y = \frac{\sum_{i=1}^q i f_y}{\frac{l_x \cdot t}{\Delta l_y} l_y} \quad (8.1)$$

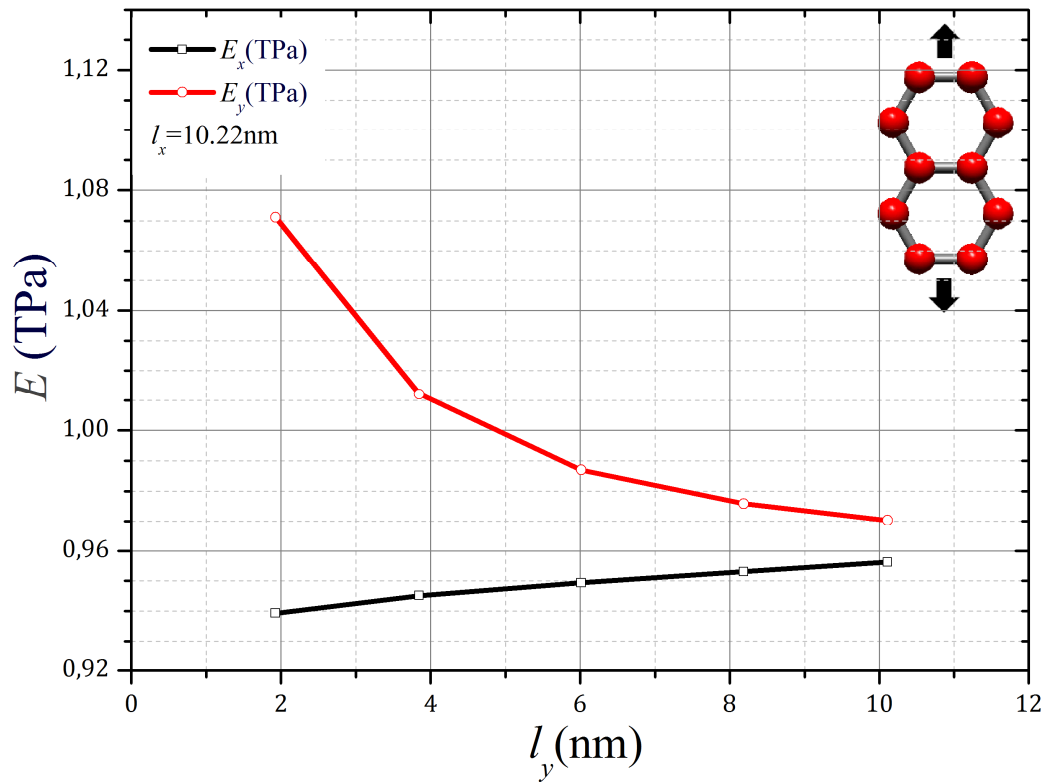
όπου  ${}^i f_y$  είναι η αντίδραση κατά μήκος του άξονα  $y$  του κόμβου  $i$  και  $q$  ο συνολικός αριθμός των κόμβων που ανήκουν στο κάτω πακτωμένο άκρο του φύλλου γραφενίου. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αντίστοιχα για μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση  $\Delta l_x$  κατά τον άξονα  $x$  σε όλους τους κόμβους του δεξιού zigzag άκρου.

Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 1 σε σχέση με το μήκος  $l_x$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα και  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα. Από τους υπολογισμούς των μετρήσεων φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος  $l_x$  του φύλλου γραφενίου τόσο μικρότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας. Συγκρίνοντας τις μεταβολές του  $E_x$  και του  $E_y$  παρατηρείται ότι για μικρά μήκη  $l_x$ , το  $E_y$  έχει μικρότερη τιμή από το  $E_x$  ενώ για μεγάλα μήκη  $l_x$ , το  $E_y$  έχει μεγαλύτερη τιμή από το  $E_x$ .



**Σχήμα 8.7:** Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 1 συναρτήσει του μήκους  $l_x$ .

Κάνοντας τους αντίστοιχους υπολογισμούς για τα μοντέλα του Πίνακα 2, προκύπτει το εξής διάγραμμα:

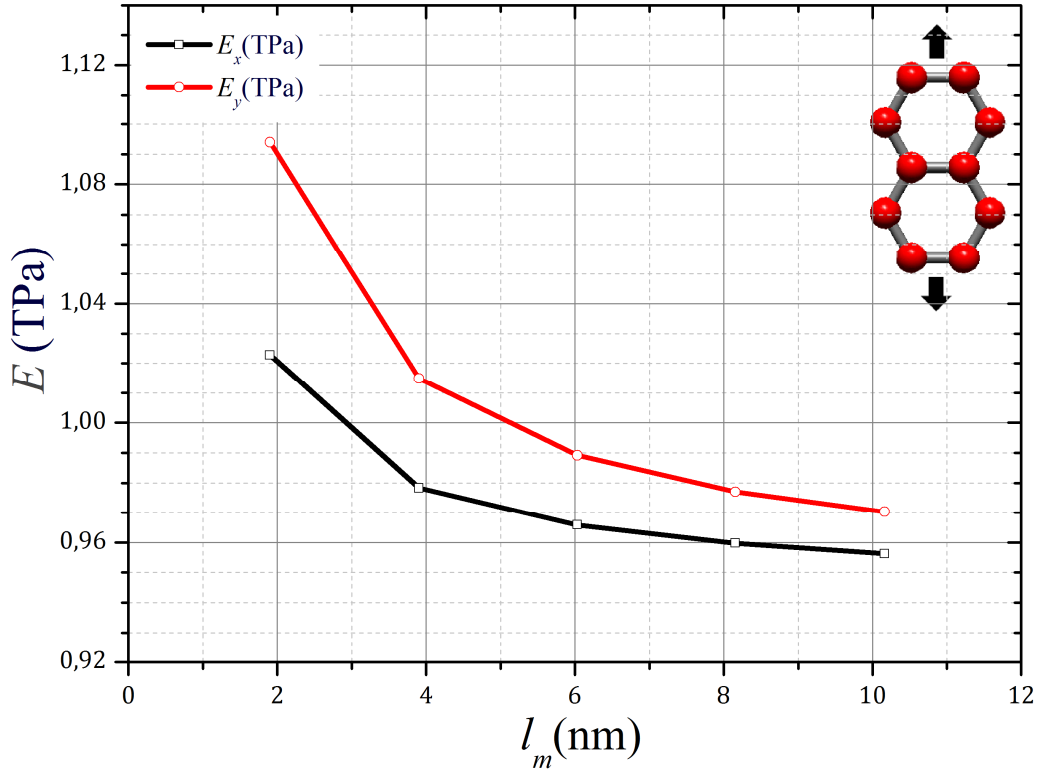


**Σχήμα 8.8:** Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 2 συναρτήσει του μήκους  $l_y$ .

Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 2 σε σχέση με το μήκος  $l_y$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα και  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα. Εδώ παρατηρείται αισθητή διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών. Όσο αυξάνεται το μήκος  $l_y$  του φύλλου γραφενίου τόσο μειώνεται το  $E_y$ . Αντίθετα το  $E_x$  αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση του μήκους  $l_y$ . Συγκρίνοντας τις μεταβολές του  $E_x$  και του  $E_y$  μεταξύ τους παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή του  $E_x$  είναι μικρότερη της ελάχιστης τιμής του  $E_y$ .

Επίσης για τα μοντέλα του Πίνακα 3, κάνοντας τους αντίστοιχους υπολογισμούς προκύπτει το εξής διάγραμμα:





**Σχήμα 8.9:** Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 3 συναρτήσει του μήκους  $l_m$ .

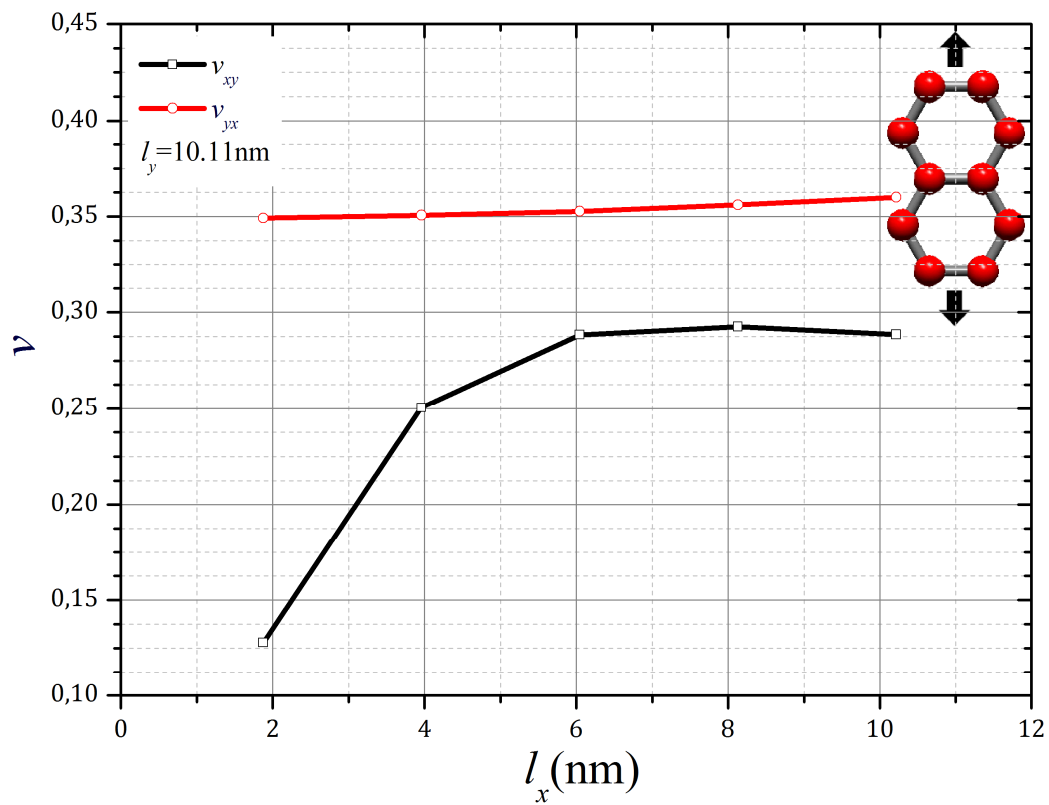
Στο Σχήμα 8.9 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας  $E$  των μοντέλων του Πίνακα 3 σε σχέση με το μήκος  $l_m$  για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα και  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα, όπου  $l_m = (l_x + l_y)/2$ . Παρατηρείται από την καμπύλη ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος  $l_m$  του φύλλου γραφενίου τόσο μικρότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας. Συγκρίνοντας τις μεταβολές του  $E_x$  και του  $E_y$  παρατηρείται ότι καθ' όλο το μήκος  $l_m$ , το  $E_y$  έχει μεγαλύτερη τιμή από το  $E_x$ .

Με βάση τις παραπάνω συνοριακές συνθήκες, ο λόγος Poisson  $\nu_{yx}$  υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

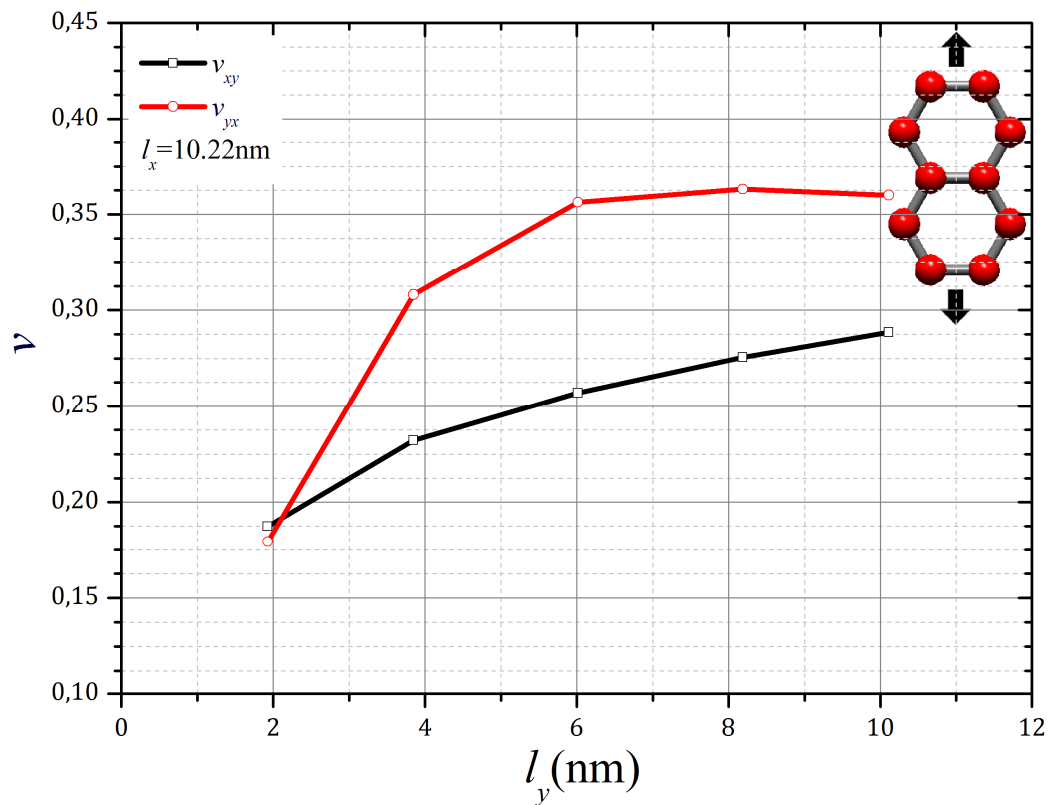
$$\nu_{yz} = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} = \frac{\frac{\Delta l_x}{l_x}}{\frac{\Delta l_y}{l_y}} \quad (8.2)$$

και αντίστοιχα ο λόγος Poisson  $\nu_{xy}$  υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 8.3:

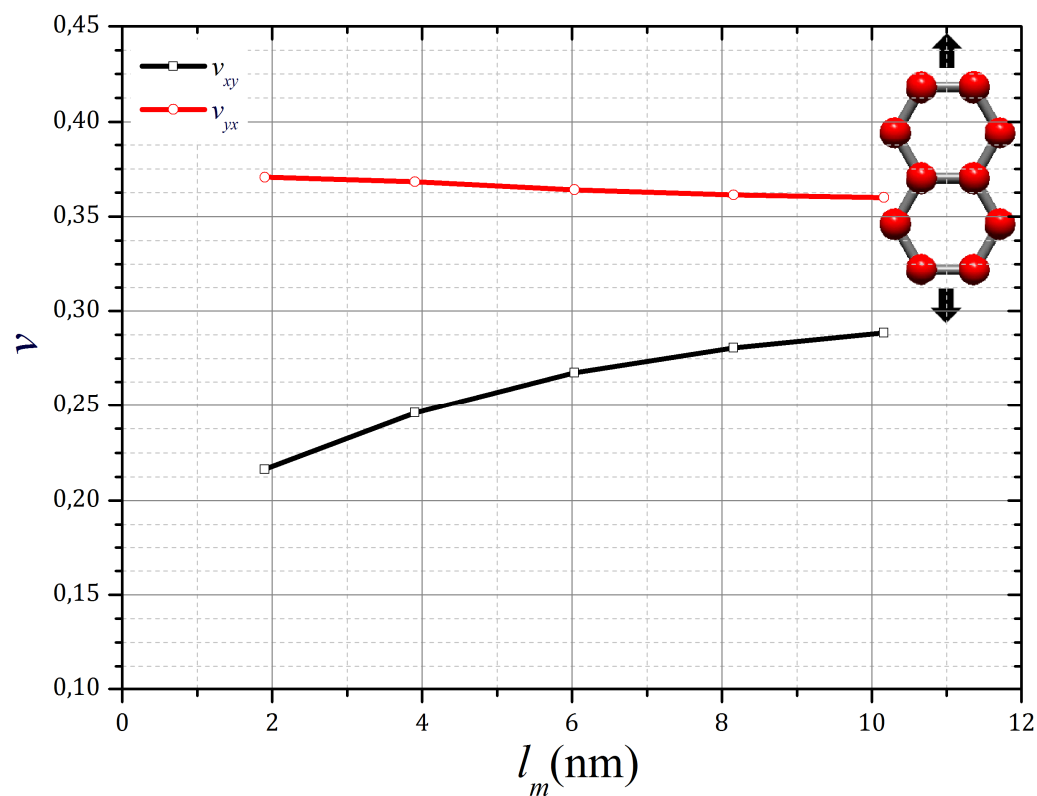
$$\nu_{zy} = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = \frac{\frac{\Delta l_y}{l_y}}{\frac{\Delta l_x}{l_x}} \quad (8.3)$$



**Σχήμα 8.10:** Μεταβολή των  $\nu_{yx}$  και  $\nu_{xy}$  των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 1 συναρτήσει του μήκους  $l_x$



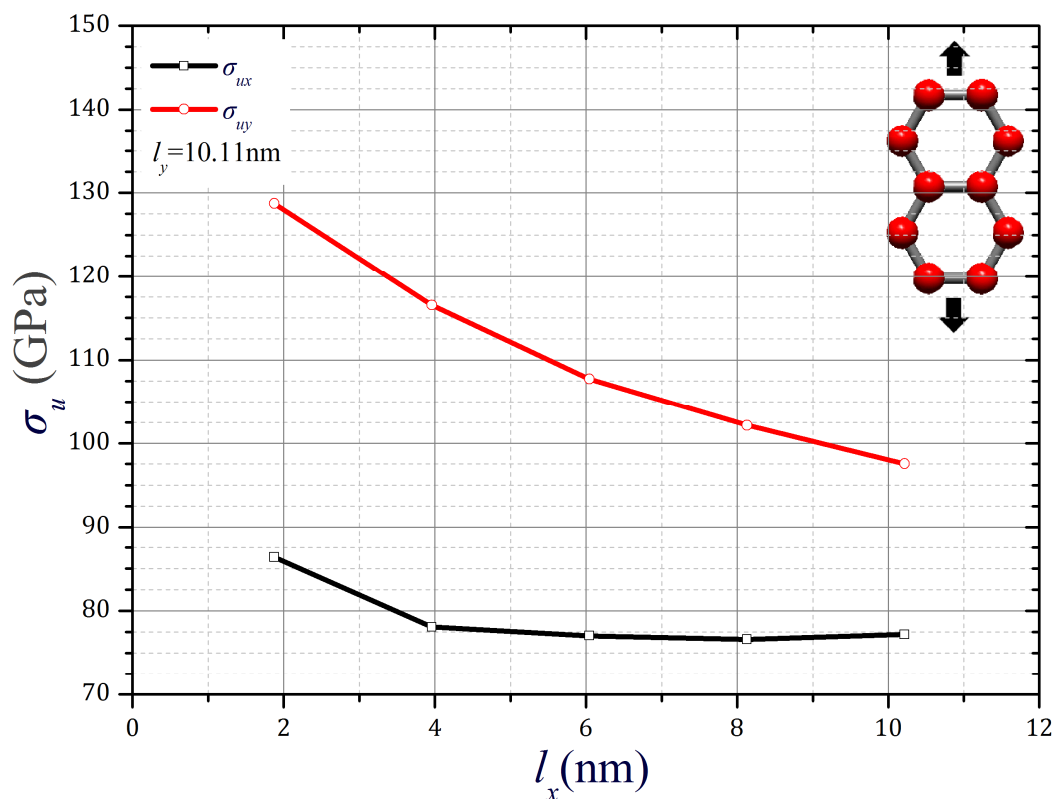
**Σχήμα 8.11:** Μεταβολή των  $\nu_{yx}$  και  $\nu_{xy}$  των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 2 συναρτήσει του μήκους  $l_y$



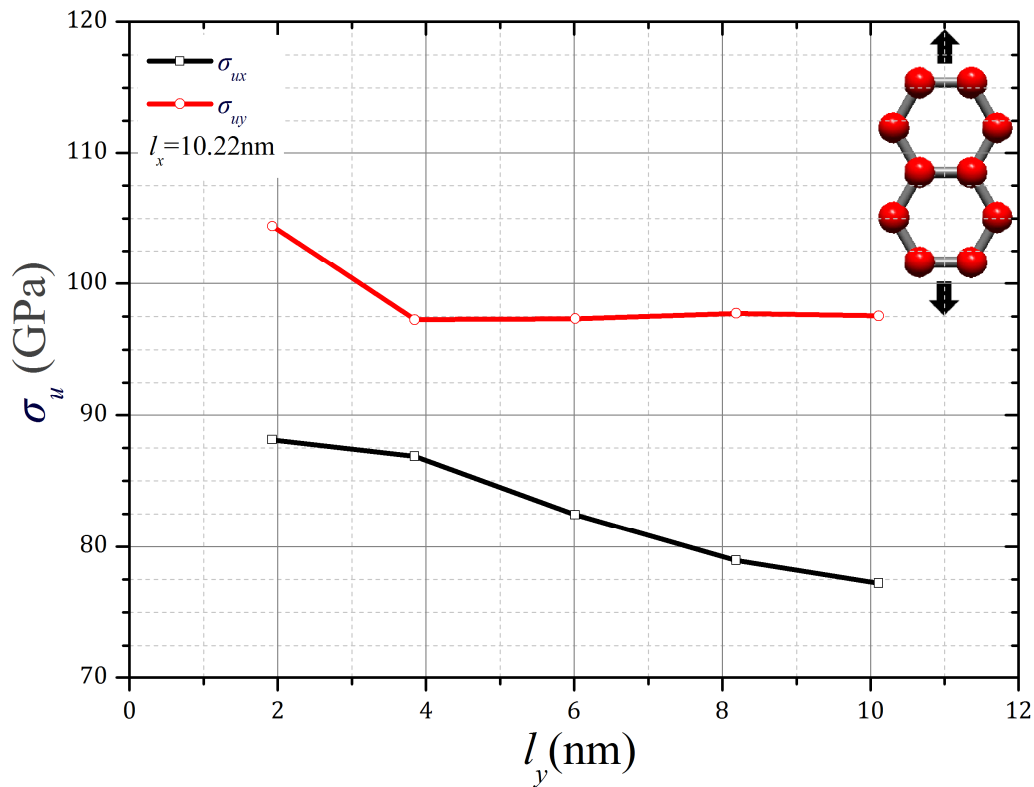
**Σχήμα 8.12:** Μεταβολή των  $\nu_{yx}$  και  $\nu_{xy}$  των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 3 συναρτήσει του μήκους  $l_m$

Στα Σχήματα 8.10 έως 8.12 απεικονίζεται η μεταβολή του  $\nu_{yx}$  και  $\nu_{xy}$  των φύλλων γραφενίου των Πινάκων 1 έως 3 σε σχέση με το εκάστοτε μήκος, δηλαδή ή  $l_x$  ή  $l_y$  ή  $l_m$  για την μετατόπιση  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα και  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα. Οι καμπύλες των Σχημάτων 8.10 και 8.12 έχουν παρόμοια συμπεριφορά, διότι όσο αυξάνεται το μήκος τόσο αυξάνεται και το  $\nu_{yx}$  σε αντίθεση με το  $\nu_{xy}$  που παραμένει περίπου σταθερό. Στο Σχήμα 8.11 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται το μήκος αυξάνεται και το  $\nu_{yx}$  αλλά και το  $\nu_{xy}$ , μόνο που σε αυτή την περίπτωση για το ελάχιστο μήκος τα  $\nu_{yx}$  και  $\nu_{xy}$  είναι σχεδόν ίδια ενώ για το μέγιστο μήκος το  $\nu_{yx}$  είναι μεγαλύτερο του  $\nu_{xy}$ .

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα ορίου αντοχής για κάθε κατηγορία:

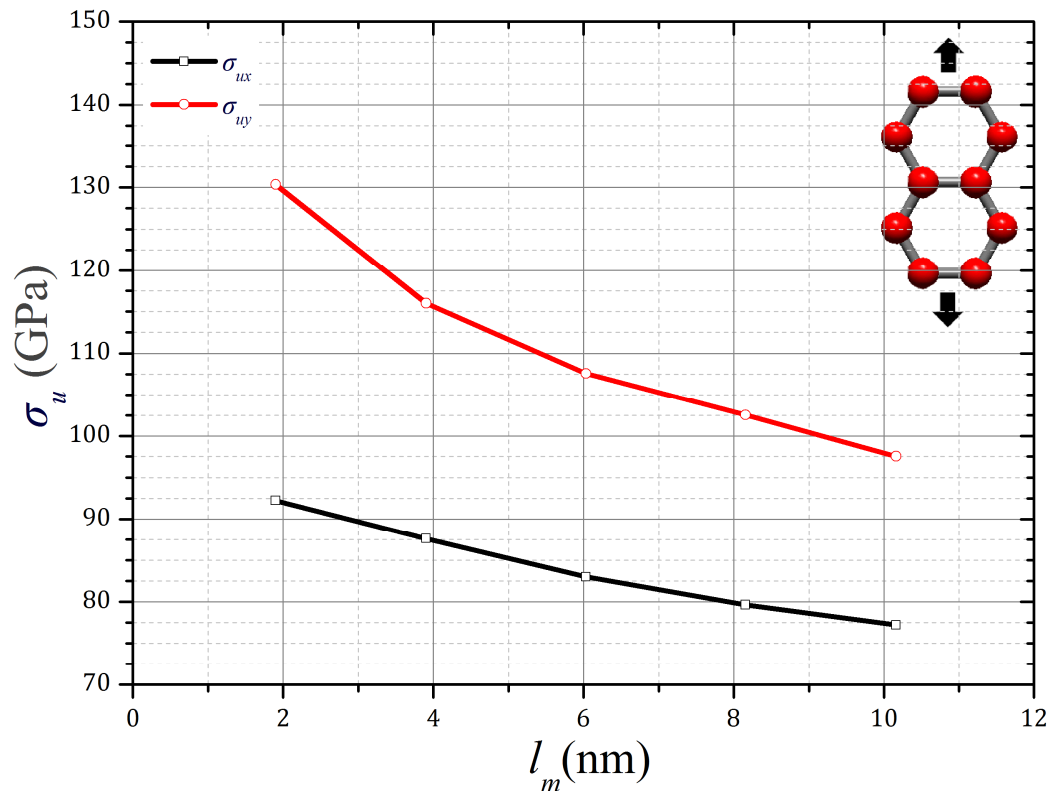


**Σχήμα 8.13:** Μεταβολή των ορίων αντοχής  $\sigma_{ux}$  και  $\sigma_{uy}$  των φύλλων γραφενίου του Πίνακα 1 σε συνάρτηση με το μήκος  $l_x$



**Σχήμα 8.14:** Μεταβολή των ορίων αντοχής  $\sigma_{ux}$  και  $\sigma_{uy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 2 συναρτήσει του μήκους  $l_y$

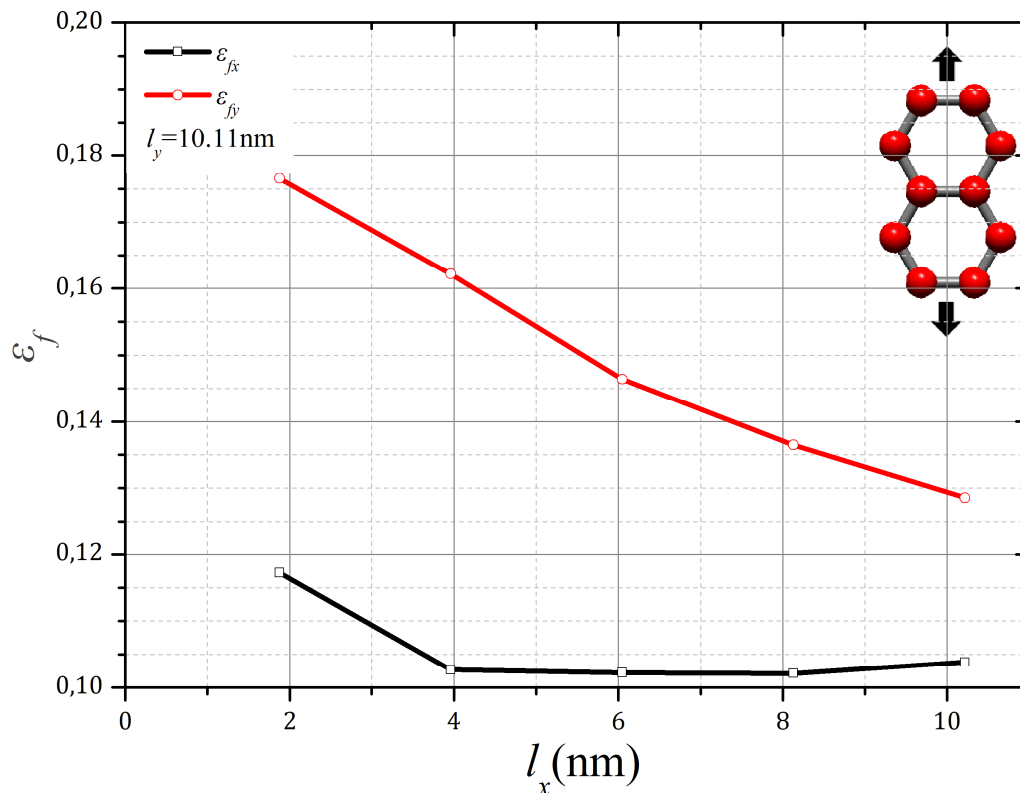
Στο Σχήμα 8.14 παρουσιάζεται η μεταβολή των ορίων αντοχής  $\sigma_{ux}$  και  $\sigma_{uy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 2 σε συνάρτηση με το μήκος  $l_y$  για τις μετατοπίσεις  $\Delta l_x$  και  $\Delta l_y$ . Παρατηρείται ότι το  $\sigma_{uy}$  με την αύξηση του μήκους αρχικά δέχεται μια μείωση και ύστερα σταθεροποιείται. Όσον αφορά το  $\sigma_{ux}$ , φαίνεται ότι συμπεριφέρεται διαφορετικά, καθώς με την αύξηση του μήκους υπάρχει μια συνεχής μείωση του. Γενικότερα όμως σε κάθε σημείο του άξονα x το  $\sigma_{uy}$  είναι μεγαλύτερο του  $\sigma_{ux}$ .



**Σχήμα 8.15:** Μεταβολή των ορίων αντοχής  $\sigma_{ux}$  και  $\sigma_{uy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 3 συναρτήσει του μήκους  $l_m$

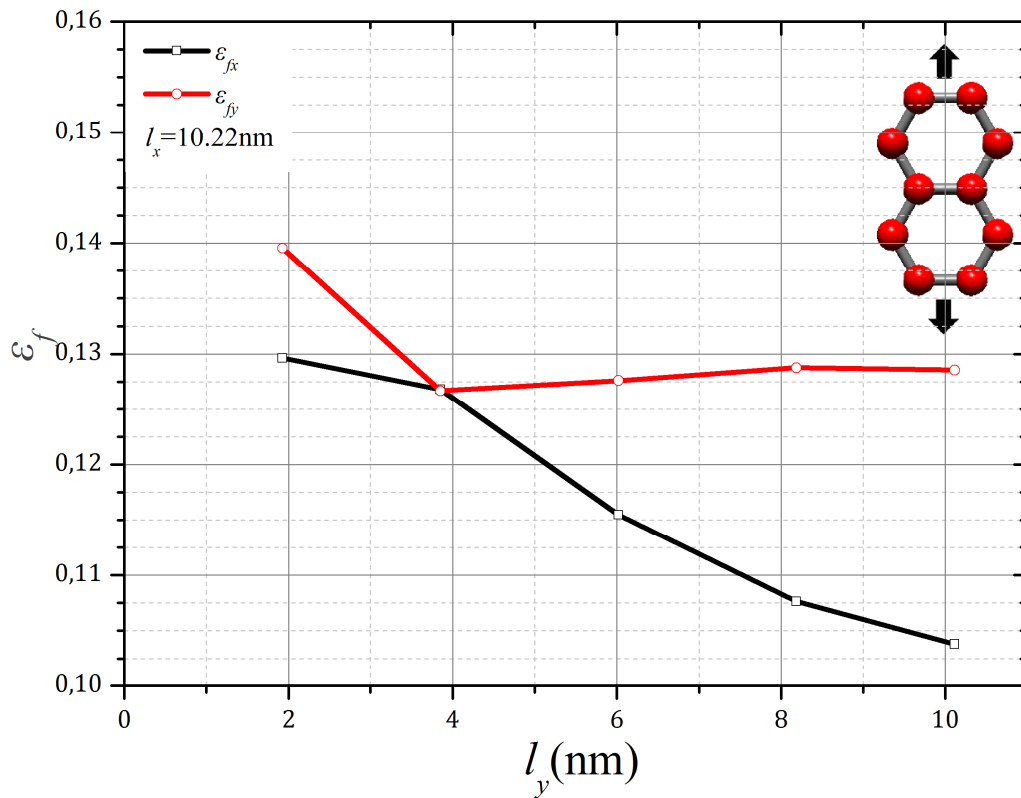
Στα Σχήματα 8.13 και 8.15 απεικονίζεται η μεταβολή των ορίων αντοχής  $\sigma_{ux}$  και  $\sigma_{uy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 1 και 3 σε συνάρτηση με το κάθε φορά μήκος για τις μετατοπίσεις  $\Delta l_x$  και  $\Delta l_y$ . Σε αυτά φαίνεται ότι όσο αυξάνεται το μήκος τόσο μειώνονται και τα  $\sigma_u$ , με μόνη διαφορά ότι ο ρυθμός μείωσης του  $\sigma_{uy}$  είναι μεγαλύτερος από αυτόν του  $\sigma_{ux}$ .

Παρακάτω βρίσκονται τα διαγράμματα που δείχνουν τη μεταβολή της παραμόρφωσης στην οποία τα μοντέλα έχουν σαν αποτέλεσμα την θραύση,  $\epsilon_{fx}$  και  $\epsilon_{fy}$  (failure strain) των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 1, 2 και 3 σε συνάρτηση με τα αντίστοιχα μήκη για την μετατόπιση  $\Delta l_x$  που εφαρμόστηκε στα δεξιά zigzag άκρα και  $\Delta l_y$  που εφαρμόστηκε στα πάνω armchair άκρα.

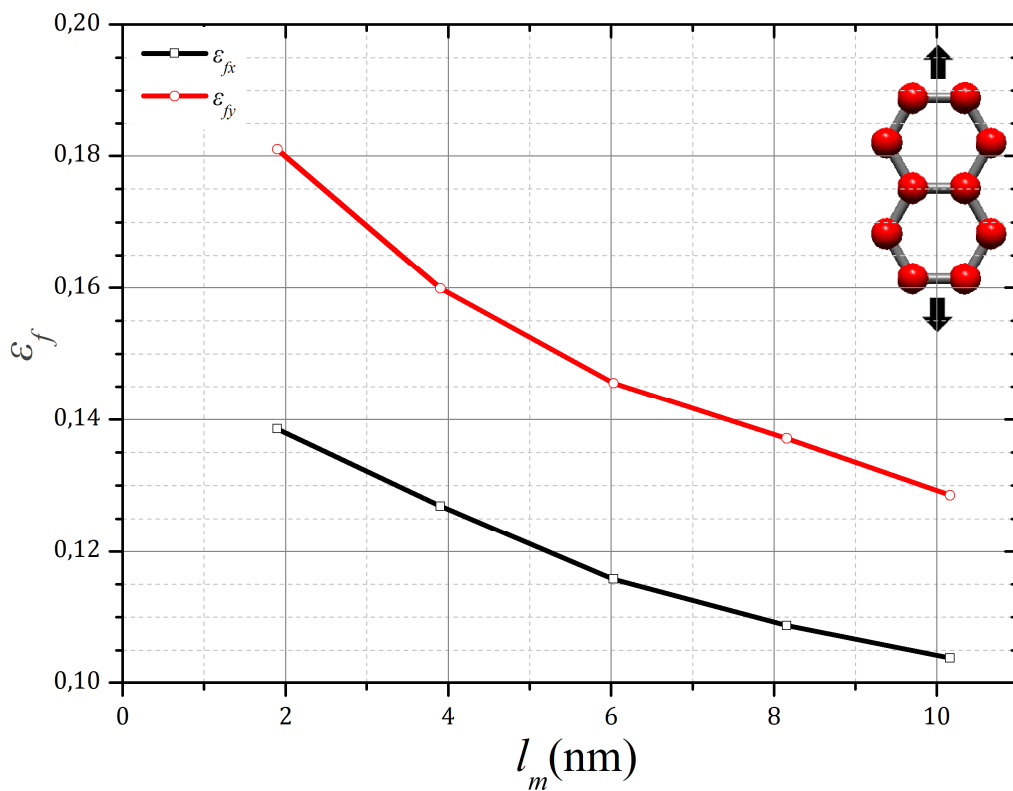


**Σχήμα 8.16:** Μεταβολή της παραμόρφωσης θραύσης  $\epsilon_{fx}$  και  $\epsilon_{fy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 1 συναρτήσει του μήκους  $l_x$

Στα Σχήματα 8.16 έως 8.18 παρατηρείται η διαφορετική συμπεριφορά της παραμόρφωσης που θραύονται τα φύλλα γραφενίου σε σχέση με το μήκος για κάθε περίπτωση. Στο Σχήμα 8.16 η καμπύλη του  $\epsilon_{fx}$  αρχικά μειώνεται και στην πορεία σταθεροποιείται, ενώ το  $\epsilon_{fy}$  έχει ραγδαία μείωση με την αύξηση του μήκους. Στο Σχήμα 8.18 παρατηρείται ότι το  $\epsilon_{fy}$  επίσης μειώνεται με την αύξηση του μήκους, έχοντας το  $\epsilon_{fx}$  να ακολουθεί με την ίδια συμπεριφορά αλλά σε χαμηλότερο εύρος τιμών. Τέλος, το Σχήμα 8.17 διαφοροποιείται από τα άλλα δύο, αφού το  $\epsilon_{fy}$  για μικρά μήκη μειώνεται έντονα και στην συνέχεια σταθεροποιείται έχοντας μια αμελητέα αύξηση. Αντίθετα, το  $\epsilon_{fx}$  με την αύξηση του μήκους ελαττώνεται σταδιακά. Αξίζει να σημειωθεί ότι για μικρά μήκη οι τιμές της παραμόρφωσης είναι σχετικά κοντά, στο σημείο που έχουν και ένα κοινό σημείο, ύστερα από το οποίο με την αύξηση του μήκους  $l_y$  οι τιμές της παραμόρφωσης απομακρύνονται.



**Σχήμα 8.17:** Μεταβολή της παραμόρφωσης θραύσης  $\epsilon_{fx}$  και  $\epsilon_{fy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 2 συναρτήσει του μήκους  $l_y$



**Σχήμα 8.18:** Μεταβολή της παραμόρφωσης θραύσης  $\epsilon_{fx}$  και  $\epsilon_{fy}$  των φύλλων γραφενίων του Πίνακα 3 συναρτήσει του μήκους  $l_m$



Τέλος, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που έχουν υπολογισθεί μέχρι τώρα, δηλαδή το μέτρο ελαστικότητας, η παραμόρφωση θραύσης και το όριο αντοχής σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές τους και αυτές από την μοριακή δυναμική.

**Πίνακας 4:** Σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων της προτεινόμενης μεθόδου με δεδομένα από την βιβλιογραφία.

Ιδιότητα	Προτεινόμενη μέθοδος	Πειραματική [32]	Μοριακή δυναμική [33]
Μέτρο ελαστικότητας (Gpa)	973 x direction 998 y direction	1000±100	720 710
Παραμόρφωση θραύσης	0.114 x direction 0.143 y direction	0.250	0.160 0.240
Όριο αντοχής (Gpa)	82 x direction 107 y direction	130±10	83 98



## 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της πτυχιακής ήταν η πρόβλεψη της μη γραμμικής συμπεριφοράς φύλλων γραφενίου διαφόρων διαστάσεων. Για το σκοπό αυτό υιοθετήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων. Η μη γραμμικές διατομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα προσομοιώθηκαν με την βοήθεια πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου. Για την προσομοίωση της μεταβολής του μήκους του δεσμού χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο δυναμικής ενέργειας Morse. Η μοντελοποίηση του προβλήματος ήταν σχετικά απλή ενώ το απαιτούμενο υπολογιστικό κόστος για την επίλυση των υπό μελέτη φύλλων γραφενίου υπήρξε μικρό. Ο μέγιστος χρόνος επίλυσης για το μεγαλύτερο μοντέλο σε ένα τυπικό προσωπικό υπολογιστή (PC) ήταν μία ώρα παρότι η επίλυση έκανε χρήση ειδικών αλγορίθμων Newton-Raphson για την αντιμετώπιση της έμφυτης μη γραμμικότητας των προβλημάτων (μη γραμμικές εξισώσεις δυναμικής ενέργειας).

Με την βοήθεια της προτεινόμενης αριθμητικής μεθόδου προσδιορίστηκαν οι καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για πολυάριθμα φύλλα γραφενίου ποικίλων διαστάσεων. Με την βοήθεια των καμπύλων που διεξήχθησαν προβλέφθηκε η μεταβολή των βασικών μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου σε σχέση με τις διαστάσεις του ενώ παράλληλα αποδείχθηκε μια μικρή ορθοτροπία στην μηχανική συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα, στις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης παρατηρείται ότι η τάση φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και στην συνέχεια θραύεται, δίχως να έχει κάποια πτωτική πορεία. Επιπλέον, μετατοπίζοντας τα zigzag άκρα αλλά και τα armchair άκρα φύλλων γραφενίου ποικίλων διαστάσεων, φάνηκε ότι οι ελαστικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου είναι αισθητά εξαρτώμενες από το μέγεθος τους για διαστάσεις μικρότερες των 10nm. Αναλυτικότερα, τα φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, παραμόρφωση θραύσης και όριο αντοχής για μικρότερα μήκη  $l_x$  και  $l_y$ . Οι παραμορφώσεις θραύσης και τα όρια αντοχής είχαν μικρότερες τιμές για τα μοντέλα του Πίνακα 2, δηλαδή αυτά στα οποία το μήκος  $l_x$  έμενε σταθερό και μειωνόταν το μήκος  $l_y$ . Τέλος, όλα τα παραπάνω μεγέθη συμπεριλαμβανομένου και του λόγου Poisson, είχαν σχεδόν πάντα μεγαλύτερες τιμές στα μοντέλα όπου ασκήθηκε η μετατόπιση στα armchair άκρα από αυτά που ασκήθηκε στα zigzag άκρα.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy", IBM Journal of Research and Development 30: 4, 1986.
- [3] <http://www.imm.org/publications/pnas/>
- [4] H.W. Kroto , J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, Nature 318, p.162-163, 1985
- [5] Gaczynska, M. and P.A. Osmulski, AFM of biological complexes: What can we learn? Current Opinion in Colloid & Interface Science, p. 351-367, 2008.
- [6] P.M. Ajayan, P. Redlich, M. Riihle, "Structure of carbon nanotube-based nanocomposites", J. Microsc.-Oxford 185, 275-282, 1997.
- [7] B. Bhushan, "Handbook of Nanotechnology", Springer, 2004 .
- [8] Inoue A., Hashimoto K., Amorphous and nanocrystalline materials: preparation, properties and applications, Springer, 2001.
- [9] Τριτσάρης Γ., Υπολογιστικές προσομοιώσεις υπερμοριακής αυτό-οργάνωσης πρότυπων αμφίφυλων σωματιδίων πυρήνα-κελύφους σε επιφάνειες. Μεταπτυχιακή εργασία. Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
- [10] H.J. Gao, B.H. Ji, I.L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, "Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from Nature", Proc. Nat. Acad. Sci. USA 100, 5997-5600, 2003.
- [11] Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications, Advanced Materials 15, 353-389, 2003.

- [12] Jan M. Zazula, "On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Adsorption of the LHC Beam", CERN-SL/BT(TA), LHC Project Note 78/97, 1997.
- [13] M.S. Dresselhaus and M. Endo , Top.Appl.Phys. 80, p.11-28, 2001.
- [14] T.W. Ebbesen, 'Carbon Nanotubes: Preparation and Properties', CRC Press, 1997.
- [15] American Museum of Natural History 'The Nature of Diamonds' , 2005.
- [16] IUPAC Compendium of Chemical Terminology (2nd edition ed.). International Union of Pure and Applied Chemistry. 1997.
- [17] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature 347, 354-358, 1990
- [18] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, p.56-58, 1991.
- [19] X.E.E. Reynhout and J.C. Reijenga, 'The Wondrous World of Carbon Nanotubes' Eindhoven University of Tecnology, 2003.
- [20] R.H. Baughman, A.A.Zakihidov and W.A. de Heer, Science 297, p.787, 2002.
- [21] <http://nano.gtri.gatech.edu>, Georgia Tech Research Institute
- [22] K.S. Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, D. Gournis, A.Delimitis, L. Nalbandian, E.Maccallini, P. Rudolf, Micropor. Mesopor. Mat. 110, 128-140, 2008.
- [23] K.B.Kouravelou, S.V.Sotirchos, X.E. Verykios, Surf. Coat. Tech. 201, 9226-9231, 2007.
- [24] A.V. Rode, R.G.Elliman, E.G. Gamaly, A.I.Veinger, A.G. Christy, S.T.Hyde and B.L.-Davies, Appl. Surf. Sci., 197–198, 644–649, 2002.
- [25] <http://www.pyrografproducts.com>

[26] Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals", *materialstoday*, volume 15, number 12, 2012.

[27]<http://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#ixzz2z9kycJa4>

[28] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force-field for molecular mechanics and molecular 105 dynamics simulations, *Journal of American Chemical Society* 114, 10024–10035, 1992.

[29] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, R.S. Ruoff, Atomistic simulations of nanotube fracture, *Physical Review B*, 65, 2002.

[30] G.M. Odegard, T.S. Gates, K.E. Wise, C. Park, E. Siochi, Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites, *Composites Science and Technology* vol. 63, 1671-1687, 2003.

[31] C. Li and T.-W. Chou, A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes, *International Journal of Solids and Structures* 40, 2487-2499, 2005.

[32] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321, 385-388, 2008.

[33] Z. Xu, Graphene Nano-Ribbons Under Tension, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6, 625-628, 2009.