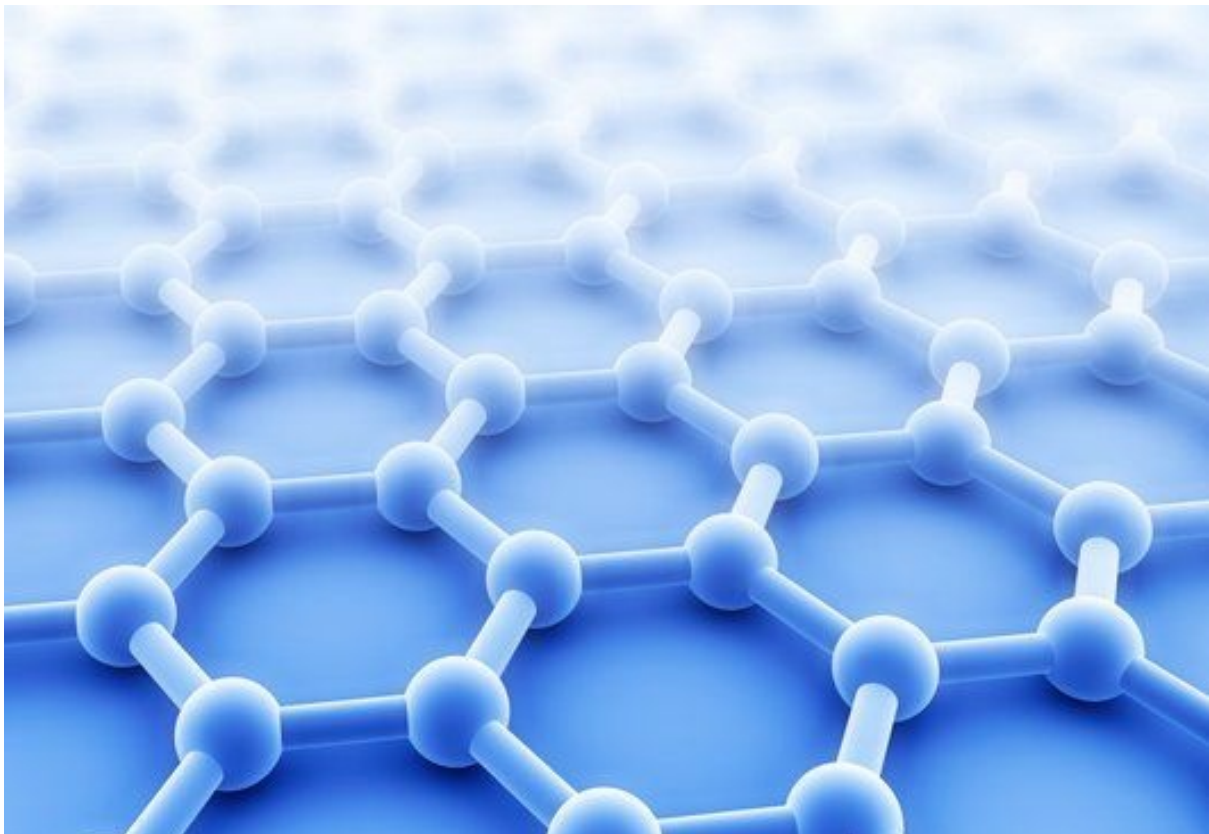


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΛΛΩΝ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΜΙΑ ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟ
ΔΟΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ:
ΛΙΟΣΑΤΟΣ Α. ΙΩΑΝΝΗΣ (Α.Μ.: 5465)
ΜΟΥΚΑΝΙΔΗΣ Κ. ΑΡΙΣΤΑΡΧΟΣ (Α.Μ.: 5412)**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στην αριθμητική πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Τα φύλλα γραφενίου τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων και επιστημόνων χάρη στις μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους, που τα κάνουν εξαιρετικά χρήσιμα σε πάρα πολλές εφαρμογές. Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι το Νόμπελ Φυσικής του 2010 απονεμήθηκε σε δύο Ρώσους ερευνητές για τις εκτεταμένες μελέτες τους στο γραφένιο. Η αυξημένη συνεπώς ζήτηση των υλικών αυτών οδήγησε στην ανάπτυξη διαφορετικών μεθόδων προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους.

Η παρούσα εργασία προτείνει μια πρωτότυπη αριθμητική μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς φύλλων γραφενίου. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε σε φύλλα γραφενίου διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών. Η παρούσα εργασία βοήθησε τους συγγραφείς στην απόκτηση γνώσεων στις μεθόδους αριθμητικής μοντελοποίησης νανοδομημένων υλικών αλλά και στην εξοικείωση με την ραγδαία εξελισσόμενη τεχνολογία των νανοϋλικών.

Ευχαριστούμε θερμά των επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γιαννόπουλο Ι. Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση καθώς και για τις ιδέες που μας παρείχε κατά την εκπόνηση της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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

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

Η παρούσα πτυχιακή είναι οργανωμένη σε κεφάλαια όπως αναλύεται παρακάτω.

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

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται εισαγωγικά στοιχεία για την νανοτεχνολογία και συγκεκριμένα για τα υλικά και τις συσκευές που την απαρτίζουν. Επίσης γίνεται αναφορά στη μοριακή μηχανική.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των νανοδομών τύπου γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και των διατομικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι ιδιότητες του γραφενίου και του γραφίτη.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται οι διάφορες μέθοδοι παραγωγής φύλλων γραφενίου και γραφίτη.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη περιγραφή των ατελειών που μπορεί να προκύψουν σε ένα πλέγμα γραφενίου.

Στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται μια σειρά εφαρμογών του γραφενίου σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς.

Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση της γεωμετρίας του υπολογιστικού μοντέλου του γραφενίου και οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της μελέτης του με πεπερασμένα στοιχεία.

Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζονται ομαδοποιημένα τα αποτελέσματα που αφορούν τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των μοντέλων γραφενίου που μελετήσαμε.

Τέλος στο ένατο κεφάλαιο παρατίθενται τα συνολικά συμπεράσματα αυτής της προσπάθειας, ενώ τονίζονται τα στοιχεία πρωτοτυπίας στην προτεινόμενη μέθοδο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	v
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	4
1.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	4
1.2. ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	7
1.3. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	8
1.4. ΝΑΝΟΤΕΧΝΙΚΕΣ - ΝΑΝΟΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	11
1.5. ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΗ - ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ.....	12
1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	14
2. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	16
2.1. ΝΑΝΟΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	16
2.2. ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΟΡΦΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	20
2.2.1. Νανοδομή γραφίτη.....	21
2.2.2. Νανοδομή γραφενίου.....	23
2.2.3. Φύλλα γραφενίου και γραφιτικές στοιβάδες ως μονοδιάστατα και μηδενικών διαστάσεων συστήματα.....	25
2.2.4. Διαδίκτυα Schwarzites και νανοσωλήνων.....	26
2.3. ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	27
3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	28
3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	28
3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	31
3.3. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	31
4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	33
4.1. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ (CVD).....	33
4.2. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	35
4.3. ΓΡΑΦΙΤΙΚΕΣ ΝΙΦΑΔΕΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	36
4.4. ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	37

5.	ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	40
5.1.	ΟΙ ΒΑΣΙΚΟΤΕΡΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	40
6.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	44
6.1.	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	44
6.2.	ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΟΘΟΝΩΝ ΚΑΙ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ	46
6.3.	ΥΦΑΝΣΗ	47
6.4.	ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	50
6.5.	ΛΕΠΤΟ ΜΠΑΛΟΝΙ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	51
6.6.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	52
7.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	57
7.1.	ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ.....	57
7.2.	ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ.....	58
7.3.	Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	64
7.3.1.	Γενικά.....	64
7.3.2.	Βασικές έννοιες της μεθόδου	65
7.3.3.	Πεπερασμένα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν	68
7.4.	ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	71
8.	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	72
8.1.	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	75
8.2.	ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	86
9.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	102
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	106

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Φύλλα Γραφενίου (ΦΓ), που κατ' ουσία είναι μονής στρώσης λωρίδες γραφενίου, έχουν ταχέως μειωθεί σε πλάτος, σπάζοντας κάθε όριο τιμής, από την κλίμακα των μικρομέτρων στην κλίμακα των μερικών νανομέτρων. Αυτά τα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των δυνατοτήτων τους για εφαρμογές σε νανοσυσκευές, σύνθετα υλικά, ηλεκτρονικές συσκευές και μηχανισμούς σπιντρονικής (spintronic) [1]. Πρόσφατες μελέτες ανέφεραν ότι τα ΦΓ με πλάτος μικρότερο των δέκα νανομέτρων μπορούν να κατασκευαστούν με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις [2]. Έχει επίσης προταθεί, για την παραγωγή στενών ΦΓ οποιουδήποτε θεμιτού μεγέθους και σχήματος των απολήξεων του, η κατά μήκος κοπή νανοσωλήνων άνθρακα μέσω πλάσματος. Η υπόσχεση για την μελλοντική χρήση των φύλλων γραφενίου, ως κορυφαίων δομικών εξαρτημάτων σε κατασκευές νανοκλίμακας, προϋποθέτει την κατανόηση της εξάρτησης της μηχανικής τους απόκρισης, από το πλάτος τους, το μήκος τους καθώς επίσης και από την γωνία μεταξύ των εξαγώνων άνθρακα κατά το μήκος τους. Από την στιγμή όπου οι πειραματικές διαδικασίες για την διερεύνηση τέτοιων προβλημάτων παρουσιάζουν δυσκολίες και πολυπλοκότητες, οι θεωρητικές προσεγγίσεις θα μπορούσαν να παρέχουν αξιότιμη συμβολή σε αυτόν τον τομέα.

Οι μηχανικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου έχουν διερευνηθεί χρησιμοποιώντας πειραματικές [4,5] και θεωρητικές [6,17] προσεγγίσεις. Σχετικές θεωρητικές μελέτες σε ΦΓ είναι βασισμένες σε μεθόδους μηχανικής του συνεχούς μέσου, μοριακής δυναμικής και δομικής μηχανικής. Οι μέθοδοι δομικής μηχανικής θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε αριθμητικές προσεγγίσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται στοιχεία δοκού και αριθμητικές προσεγγίσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται στοιχεία ελατηρίου.

Ο Lee και οι συνεργάτες του [4] μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας ενός τέλει φύλλου γραφενίου περίπου στο 1TPa, μέσω νανο-σκληρομέτρησης χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο ατομικής δυναμικής. Ο Rasuli και οι συνεργάτες του [5] διερεύνησαν ένα armchair ΦΓ χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης και μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας του γύρω στα 0.7TPa. Ο Arroy και ο Belytschko [6] πρόβλεψαν ένα μέτρο ελαστικότητας και ένα λόγο Poisson γραφενίου της τάξης των 0.714TPa και 0.397, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας μία μη γραμμική θεωρία ελαστικότητας, που προέκυψε από τα διατομικά δυναμικά και βασίστηκε σε μία επέκταση το νόμου του Cauchy-Born. Χρησιμοποιώντας την θεωρία συναρτήσεων πυκνότητας μαζί με μία τοπική προσέγγιση πυκνότητας, ο Liu [7] και οι συνεργάτες του εκτίμησαν ένα μέτρο ελαστικότητας και ένα λόγο Poisson γραφενίου της τάξης των 1.05TPa και 0.186 αντίστοιχα. Ο Lier και οι συνεργάτες του [8] ανέφεραν ένα μέτρο

ελαστικότητας ίσο με 1.11TPa χρησιμοποιώντας *ab initio* υπολογισμούς. Ο Ni και οι συνεργάτες του [9] προέβλεψαν ένα μέσο όρο μέτρου ελαστικότητας γραφενίου στη διαμήκη και εγκάρσια διεύθυνση περίπου στα 1.13TPa και 1.05TPa, αντίστοιχα, μέσω μεθόδου μοριακής μηχανικής. Εκτελώντας προσομοιώσεις μοριακής μηχανικής σε ΦΓ, ο Xu [10] εκτίμησε έναν μέσο όρο μέτρου ελαστικότητας ίσο με 0.71TPa ενώ με παρόμοιους υπολογισμούς ο Bu [11] οδηγήθηκε σε μία μέση τιμή γύρω στα 1.2TPa. Ο Zhao και οι συνεργάτες του [12] υπολόγισαν ένα μέτρο ελαστικότητας γύρω στο 1.01TPa χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής και το δυναμικό προσαρμοστικής διαμοριακής διαδραστικής διάταξης δεσμών (AIREBO). Ο Yiming και ο Xiaoxian [13] πρότειναν ένα τύπο μοντέλου με δοκούς για να μεταχειριστούν ένα μονό φύλλο γραφενίου και ανέφεραν μία τιμή του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 0.98TPa. Ο Shokrieh και ο Rafiee [14], χρησιμοποιώντας ισοδύναμα διακριτά δομικά πλαίσια ΦΓ, παρουσίασαν αναλυτικές εξισώσεις οι οποίες οδήγησαν σε μία μέση τιμή του μέτρου ελαστικότητας 1.04TPa. Ο Meo και ο Rossi [15] υιοθέτησαν μη γραμμικά και στρεπτικά στοιχεία ελατηρίου, για να εκτιμήσουν ένα μέσο όρο μέτρου ελαστικότητας του γραφενίου γύρω στο 0.95TPa. Ο Georgantzinos και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν σχηματισμούς γραμμικών [16] και μη γραμμικών στοιχείων ελατηρίου [17], για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων φύλλων γραφενίου. Οι υπολογισμοί τους σε αυτές τις δύο μελέτες οδήγησαν σε μία μέση τιμή του μέτρου ελαστικότητας ίσο με 1.35TPa και 0.74TPa, αντίστοιχα.

Σε αυτήν την εργασία, το μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο διάτμησης, το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης και ο λόγος Poisson διαφόρων μεγεθών zigzag και armchair ΦΓ μελετήθηκαν αριθμητικά χρησιμοποιώντας μία νέα ατομιστική προσέγγιση δομικής μηχανικής κατάλληλη για την πρόβλεψη της ελαστικής συμπεριφοράς των αλλοτροπιών του άνθρακα. Οι προαναφερόμενες ιδιότητες διερευνήθηκαν πλήρως σε σχέση με τις διαστάσεις των ΦΓ μέχρι 10nm με στόχο να εκφραστούν αναλυτικοί κανόνες οι οποίοι διέπουν τη μηχανική συμπεριφορά των ΦΓ στη συγκεκριμένη τάξη μεγέθους.

Η προτεινόμενη μέθοδος είναι μία περαιτέρω εξέλιξη μιας προηγούμενης παρουσιασμένης προσέγγισης [16] σχετικά με τις καμπτικές και στρεπτικές παραμορφώσεις μεταξύ των δεσμών των ατόμων του άνθρακα όπως επίσης και του αιτούμενου υπολογιστικού κόστους. Υιοθετεί τρισδιάστατα, γραμμικά, δίκωμα πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου, τριών βαθμών ελευθερίας ανά κόμβο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ελατήρια που έχουν συγκεκριμένη δυσκαμψία κατά μήκος της διεύθυνσης του δεσμού και μηδενική δυσκαμψία στις άλλες διευθύνσεις, για την διασύνδεση των 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 καταστεί εφικτή η ταυτόχρονη προσομοίωση της κάμψης και της στρέψης των δεσμών. Αυτό το αριθμητικό σχήμα αναμένεται να έχει μερικά προτερήματα σε σχέση με μεθόδους δομικής μηχανικής που βασίζονται στη χρήση στοιχείων δοκού [13,14] για τρεις βασικούς λόγους. Πρώτον, τα ελατήρια επιτρέπουν στους δεσμούς να παραμένουν ευθύγραμμοι σύμφωνα με την μοριακή θεωρία. Δεύτερον, δεδομένου ότι η κάμψη της γωνίας των δεσμών όπως επίσης και οι διατομικές αλληλεπιδράσεις λόγω στρέψης εκτός επιπέδου είναι αλληλοσχετιζόμενα φαινόμενα μεταξύ δύο δεσμών, η χρήση ελατηρίων για την διασύνδεση αντικριστών ατόμων σε μία C-C-C νανοδομή δείχνει ότι επιτρέπει πιο ρεαλιστικές παραμορφώσεις δεσμών. Τρίτον, η προτεινόμενη μέθοδος οδηγεί σε μικρότερο υπολογιστικό κόστος αφού οι περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας είναι απόντες σε κάθε επικόμβια θέση. Ο τελευταίος λόγος όπως επίσης και το γεγονός ότι η παρούσα μέθοδος δεν απαιτεί την χρήση στρεπτικών ελατηρίων και άρα τη χρήση τριπλών κόμβων σε κάθε θέση ατόμου άνθρακα, οδηγεί σε ευκολότερη προεπεξεργασία κατά τη μοντελοποίηση σε σχέση με άλλες μεθόδους όπου βασίζονται στη χρήση ελατηρίων [15,17]. Η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί απλοϊκή και μικρού υπολογιστικού κόστους. Η επίλυση των εξισώσεων γίνεται μέσω του λογισμικού πακέτου πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea. Με τη χρήση της συγκεκριμένης αριθμητικής τεχνικής, μελετάται η μηχανική ελαστική συμπεριφορά φύλλων γραφενίου υπό διάφορες συνθήκες φόρτισης. Μελετώνται ποικίλων μεγεθών zigzag και armchair ΦΓ.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι είναι η πρώτη φορά που προτείνεται η συγκεκριμένη μέθοδος για την πρόβλεψη των μηχανικών ελαστικών ιδιοτήτων ΦΓ. Για το λόγο αυτό πολλά από τα αποτελέσματα συγκρίνονται με ήδη δημοσιευμένο υλικό από τη Βιβλιογραφία, όπου αυτό είναι δυνατό. Οι συγκρίσεις αποδεικνύουν τη σύγκλιση και τη σταθερότητα της μεθόδου στην πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων των φύλλων γραφενίου. Τα πολυάριθμα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλύονται παραμετρικά. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι με βάση την παρούσα πτυχιακή και τα αποτελέσματά της, συγγράφηκε άρθρο το οποίο έχει αποσταλεί προς δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό με κριτές.

1. NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

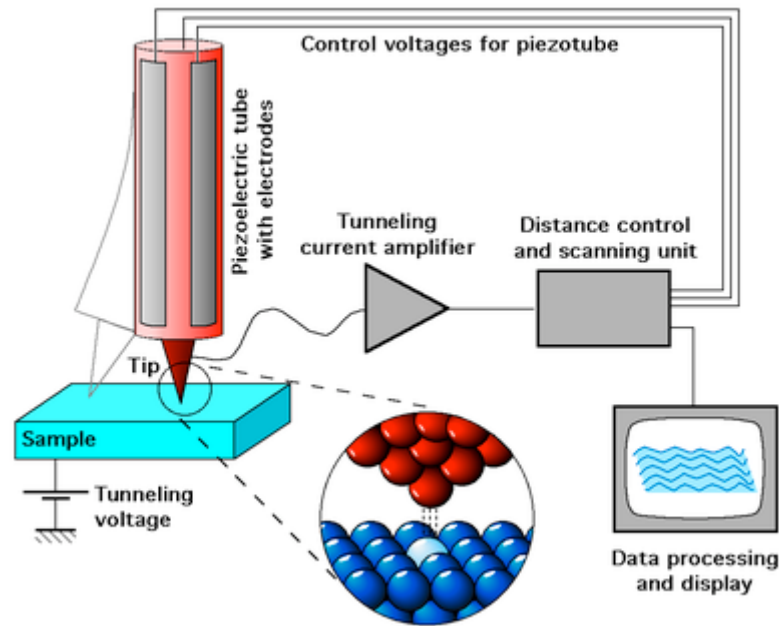
Η Νανοτεχνολογία σχετίζεται με την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης σε διαστάσεις 1 έως 100 nm, όπου φυσικά φαινόμενα επιτρέπουν πρωτότυπες εφαρμογές. Αν και ακούγεται περισσότερο ως τεχνικός όρος, εντούτοις έχει επικρατήσει να περιλαμβάνει την Επιστήμη, τη Μηχανική και την Τεχνολογία της Νανοκλίμακας και εμπλέκει τη φαντασία, τη μέτρηση, την προσομοίωση και τον χειρισμό της ύλης σε αυτές τις διαστάσεις. Στη νανοκλίμακα, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των υλικών διαφέρουν εκπληκτικά με τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο, όπως δηλαδή έχουμε μάθει να την αντιλαμβανόμαστε με τις αισθήσεις μας. Η Νανοτεχνολογία στοχεύει ακριβώς στην κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων και στη δημιουργία νέων, βελτιωμένων υλικών, συσκευών και συστημάτων έχοντας ως γνώμονα αυτές.

Ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τους οποίους η Νανοτεχνολογία έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι ότι μας βοηθά να καλύψουμε ένα μεγάλο κενό που έχουμε στην κατανόηση της ύλης. Μέχρι τώρα, γνωρίζουμε αρκετά πράγματα για τα υποατομικά σωματίδια αλλά και τη συμπεριφορά μεμονωμένων ατόμων και μορίων με τη συμβολή της Φυσικής και της Χημείας. Επίσης έχουμε μάθει πολλά για τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Ωστόσο η γνώση μας ήταν μικρή για τη συμπεριφορά συστημάτων ατόμων ή και μορίων. Η Νανοτεχνολογία μας επέτρεψε να εμβαθύνουμε σε αυτές τις διαστάσεις.

Ένας άλλος λόγος, εξίσου σημαντικός, είναι ότι τα φαινόμενα της νανοκλίμακας «γεννούν» μεγάλες προσδοκίες για ιδιαίτερου ενδιαφέροντος εφαρμογές. Για παράδειγμα είναι δυνατή η αρχιτεκτονική εξειδικευμένων μορίων άτομο προς άτομο.

Για αυτούς τους λόγους και για πολλούς ακόμα δεν είναι τυχαίο που δαπανούνται μεγάλα ποσά από τις κυβερνήσεις των προηγμένων κρατών για την χρηματοδότηση προγραμμάτων που αφορούν την Νανοτεχνολογία.

Όσον αφορά την ιστορική εξέλιξη της Νανοτεχνολογίας, η απαρχή της μπορεί να τοποθετηθεί σε μια ιστορική ομιλία του μεγάλου και διορατικού νομπελίστα φυσικού Richard P. Feynman, την οποία έδωσε στις 29 Δεκεμβρίου 1959 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)*. Στην ομιλία αυτή ο Feynman εξετάζει τις επιπτώσεις που θα είχε ο ενδεχόμενος έλεγχος της ύλης στην ατομική κλίμακα, προσβλέπει σε καλύτερα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, και πραγματεύεται μερικές πολύ πρωτότυπες ιδέες που προκάλεσαν αίσθηση εκείνη την εποχή.



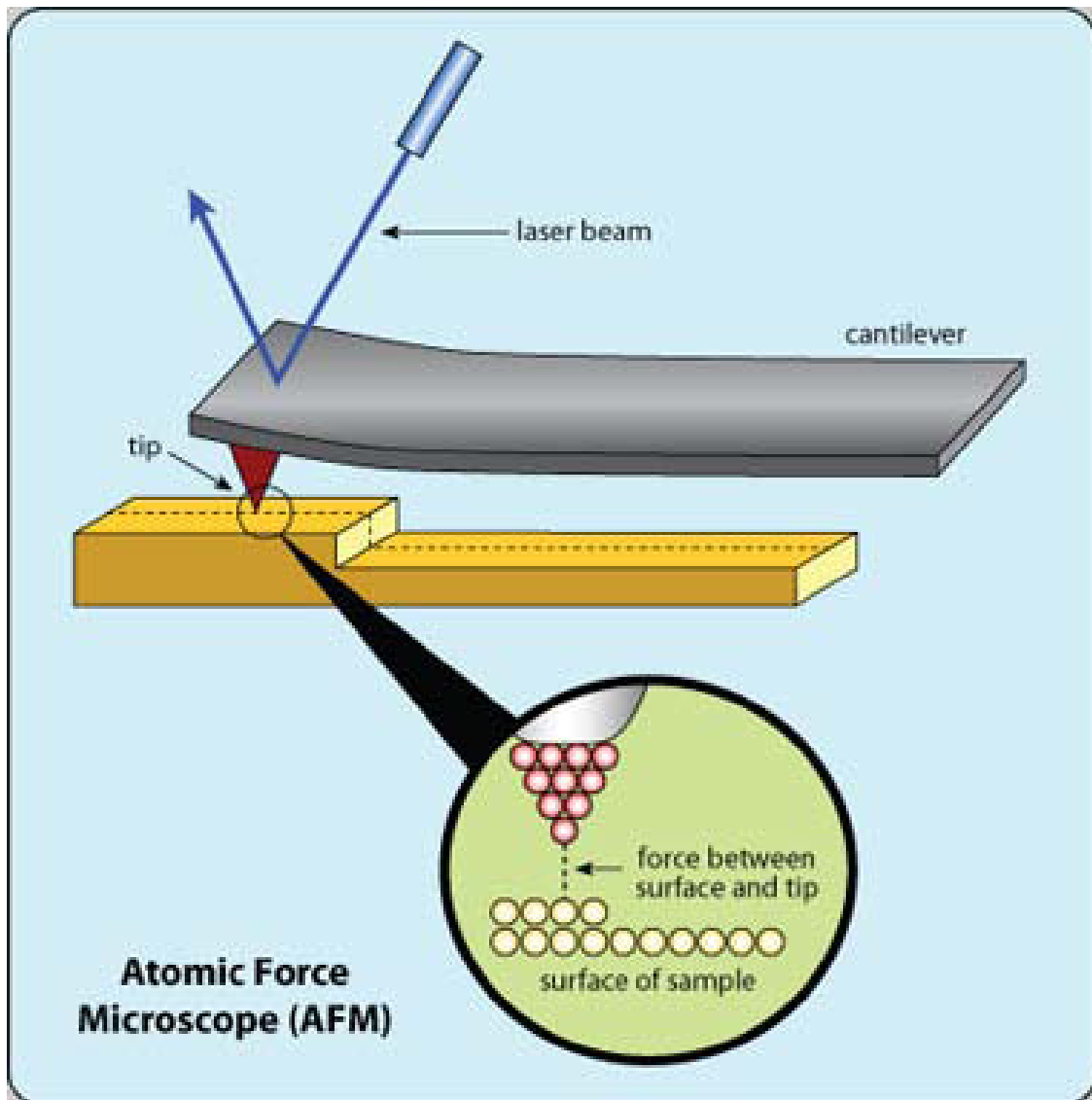
Σχήμα 1. 1: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (STM)

Μεγάλοι σταθμοί στην ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας ήταν το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (STM) (Σχήμα 1.1) αλλά και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή μηχανική με ακρίβεια ατόμου από τον K. Eric Drexler (Σχήμα 1.1) . Το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Σχήμα 1.2) έδωσαν μεγάλη δυναμική, που επιβεβαιώνεται με την δημοσίευση πολλών ερευνητικών προσπαθειών για την νανοκλίμακα και την έκδοση πολλών νέων επιστημονικών περιοδικών που αφορούν αποκλειστικά τις νανοδιαστάσεις.



Εικόνα 1. 1: Μηχανική σε μικρο-διαστάσεις

Σταδιακά η Νανοτεχνολογία άρχισε να εμπλέκεται με πολλά επιστημονικά πεδία, όπως η Ιατρική, η Βιολογία, η Επιστήμη Υλικών, η Χημική Μηχανική και άλλα. Ως φυσικό επακόλουθο δημιουργήθηκαν και Νανουλικά ή Νανοδομημένα Υλικά.



Σχήμα 1. 2: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης
Ο ρόλος του στη μελέτη της ύλης στη νανοκλίμακα είναι εξαιρετικά σημαντικός

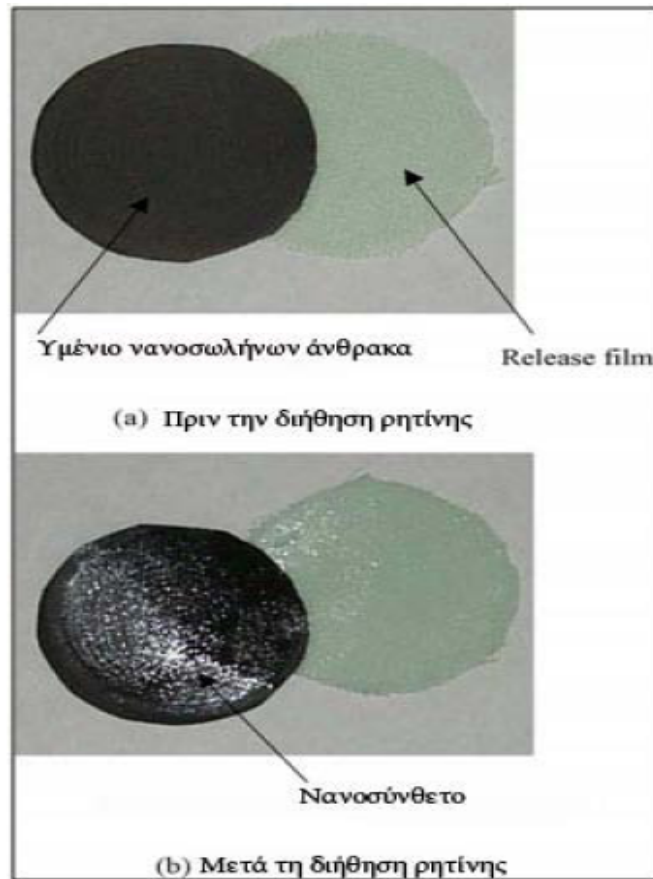
1.2. ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

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

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

1.3. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Αν και οι όροι *νανοϋλικό* και *νανοσύνθετο* αντιπροσωπεύουν νέα πεδία στην Επιστήμη των Υλικών, στην πραγματικότητα τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες και υπάρχουν γύρω μας στη φύση. Ωστόσο δεν είναι παρά τα τελευταία χρόνια που ο χαρακτηρισμός και ο έλεγχος της ύλης στις νανοδιαστάσεις, διερευνήθηκαν διεξοδικά [21]. Ένα νανοςύνθετο ορίζεται ως ένα σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάστασή στη νανοκλίμακα. Η πρόκληση και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νανοσυνθέτων υλικών είναι να βρούμε τρόπους να δημιουργήσουμε μακροδομές που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που θα υπάρχουν μέσα τους (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1. 3: Παρασκευή νανοσυνθέτου

Φυσικά υλικά όπως τα κόκκαλα, τα δόντια, είναι πολύ καλά παραδείγματα της πετυχημένης εφαρμογής αυτής της ιδέας, προσφέροντας άριστες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και στις νανοδιαστάσεις. Συνήθως τα υλικά αυτά αποτελούνται από δύο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης, οι διαστάσεις του οποίου είναι στην νανοκλίμακα και τη μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, και η οποία είναι ένα μαλακό υλικό, συνήθως πρωτεϊνικής φύσης.

Η νανοκλίμακα, όπως γίνεται κατανοητό, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Από μηχανική άποψη, ο μηχανισμός για αυτά τα βιοσύνθετα είναι απλός: η μήτρα μεταφέρει τη φόρτιση μέσω διάτμησης στην ενίσχυση. 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. 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 (Σχήμα 1.4). 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.



Σχήμα 1. 4: Τυπικές φωτογραφίες μεμβράνης νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχείου (αριστερά), σκέτης εποξειδικής ρητίνης (μέση) και νανοσυνθέτου (δεξιά)

Η ιδέα της ανάπτυξης δομικών και λειτουργικών νανοσυνθέτων υλικών με βελτιωμένη συμπεριφορά βρίσκεται αυτή τη στιγμή στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος για μια ευρεία ποικιλία μεταλλικών, κεραμικών και πολυμερικών μητρών, αν και έμφαση έχει δοθεί κυρίως στα πολυμερή υλικά. Τα υλικά ενίσχυσης μπορούν να είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα, με πολύ μεγάλη ποικιλία συνδυασμών και δομών. Το σύνθετο που προκύπτει γενικά παρουσιάζει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, τόσο ώστε να είναι δύσκολο να το διακρίνουμε σε δομικό ή λειτουργικό.

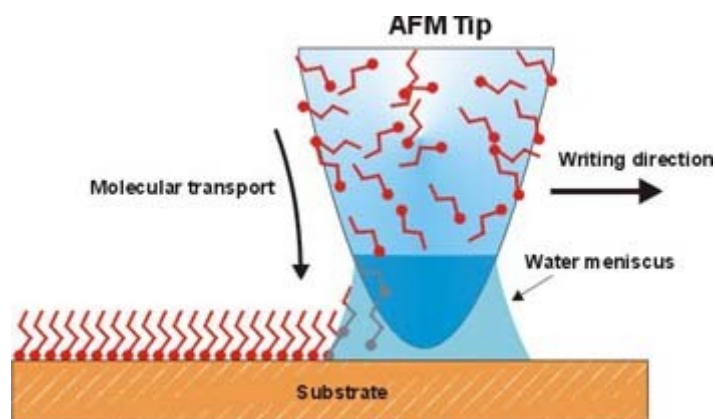
Μερικά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά ενίσχυσης είναι διάφορες αλλοτροπίες του άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φύλλα γραφενίου και άλλα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φύλλα γραφενίου έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί προβλέφθηκε αρχικά και στη συνέχεια επαληθεύτηκε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

πυκνότητα τα καθιστά ιδανικά για πολυμερικά σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης.

Παρ' όλο που τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεγάλα βήματα για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες στην παραγωγή πολυμερών νανοσυνθέτων, η διαδικασία παραγωγής αποτελεί «κλειδί» για την πλήρη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών της ενίσχυσης. Μια πρωταρχική δυσκολία είναι η επίτευξη καλής διασποράς της ενίσχυσης στη μήτρα. Αν δεν επιτευχθεί, τότε τα συσσωματώματα δρουν ως ατέλειες, γεγονός που περιορίζει τη μηχανική συμπεριφορά του συνθέτου. Τα συσσωματώματα αυτά επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως για παράδειγμα την οπτική διαπερατότητα.

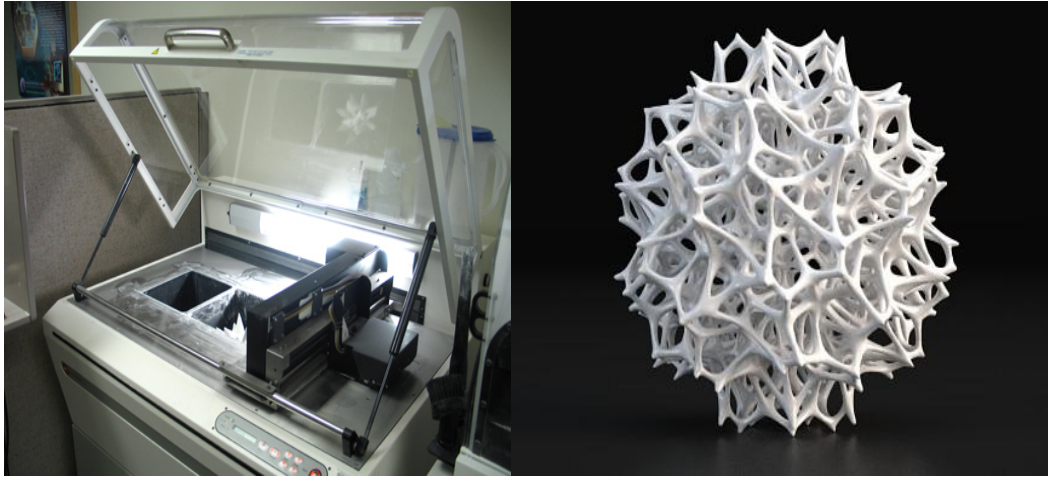
1.4. NANOTEΧΝΙΚΕΣ - NANOΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα νανοεργαλεία και οι νανοτεχνικές είναι μια υποκατηγορία της νανοτεχνολογίας και αποτελούν συσκευές που χειρίζονται υλικά και αντικείμενα σε νάνο και ατομικό επίπεδο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι συσκευές όπως τα μικροσκόπια ατομικής δύναμης, μικροσκόπια σάρωσης και εργαλεία νανολιθογραφίας (Σχήμα 1.5). Ορισμένα άλλα νανοεργαλεία περιλαμβάνουν τεχνικές παραγωγής, τεχνικές ανάλυσης και μέσα μετρολογίας.



Σχήμα 1. 5: Εργαλείο νανολιθογραφίας Dip Pen

Η ανάπτυξη λογισμικού υπολογιστικής νανοτεχνολογίας είναι μια σημαντική τεχνική για την έρευνα και την ανάπτυξη. Οι νανοτεχνικές χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία, τη χημική εναπόθεση ατμού (CVD), την τρισδιάστατη εκτύπωση (Σχήμα 1.2), και τα νανορευστά σε τομείς εφαρμογών όπως η ιατρική διάγνωση και οι βιοαισθητήρες.



Σχήμα 1. 6: Τρισδιάστατος εκτυπωτής (αριστερά) και προϊόν τρισδιάστατης εκτύπωσης (δεξιά)

Ως νανοσυσκευή μπορεί να θεωρηθεί κάθε πλήρες σύστημα με νανοδομημένα στοιχεία που ασκεί λειτουργίες, σε επίπεδο νανοκλίμακας. Η πρώτη νανοσυσκευή στην αγορά ήταν η κβαντική τελεία φθορισμού βιοανιχνευτών. Τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (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 και τα υλικά υψηλής καθαρότητας.

1.5. NANOMΗΧΑΝΙΚΗ - ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

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

Τα κβαντικά φαινόμενα που εμπεριέχονται στις νανοδομές καθορίζουν δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ μεμονωμένων ατόμων, οι οποίες εντάσσονται στη νανομηχανική δια μέσου μαθηματικών μοντέλων που ονομάζονται διατομικά δυναμικά. 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), συνήθως, την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, σε ένα ενιαίο μαθηματικό μοντέλο. Η ανάπτυξη αυτών των σύνθετων μεθόδων είναι ένα ξεχωριστό αντικείμενο της έρευνας της εφαρμοσμένης μηχανικής.

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

Γνωρίζοντας την δυναμική ενέργεια που διέπει τις διατομικές αλληλεπιδράσεις, το πρώτο βήμα είναι να βρεθεί η γεωμετρία ενός μορίου (ή μιας συναρμολόγησης μορίων) που αντιστοιχεί στο ελάχιστο δυναμικό της συνολικής ενέργειας. Η διαδικασία αυτή παράγει μια σταθερή, εξιδανικευμένη γεωμετρία του μορίου. Η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας (δηλαδή, η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μιας νανοδομής) περιλαμβάνει την αναζήτηση του ελάχιστου των συναρτήσεων, και συγκεκριμένα απαιτεί υπολογισμούς των παραγώγων των συναρτήσεων (στην προκειμένη περίπτωση, του ενεργειακού δυναμικού), σε σχέση με τις ανεξάρτητες μεταβλητές που εδώ είναι οι συντεταγμένες (συνήθως οι καρτεσιανές) των ατόμων της δομής.

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

1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

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

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

δυναμικής πληροφορίας που παρέχει η υπολογιστική προσομοίωση καθώς και η ακρίβεια αυτής την καθιστά μοναδικό εργαλείο στην ανάλυση νανοτεχνολογικών εφαρμογών.

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

2. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

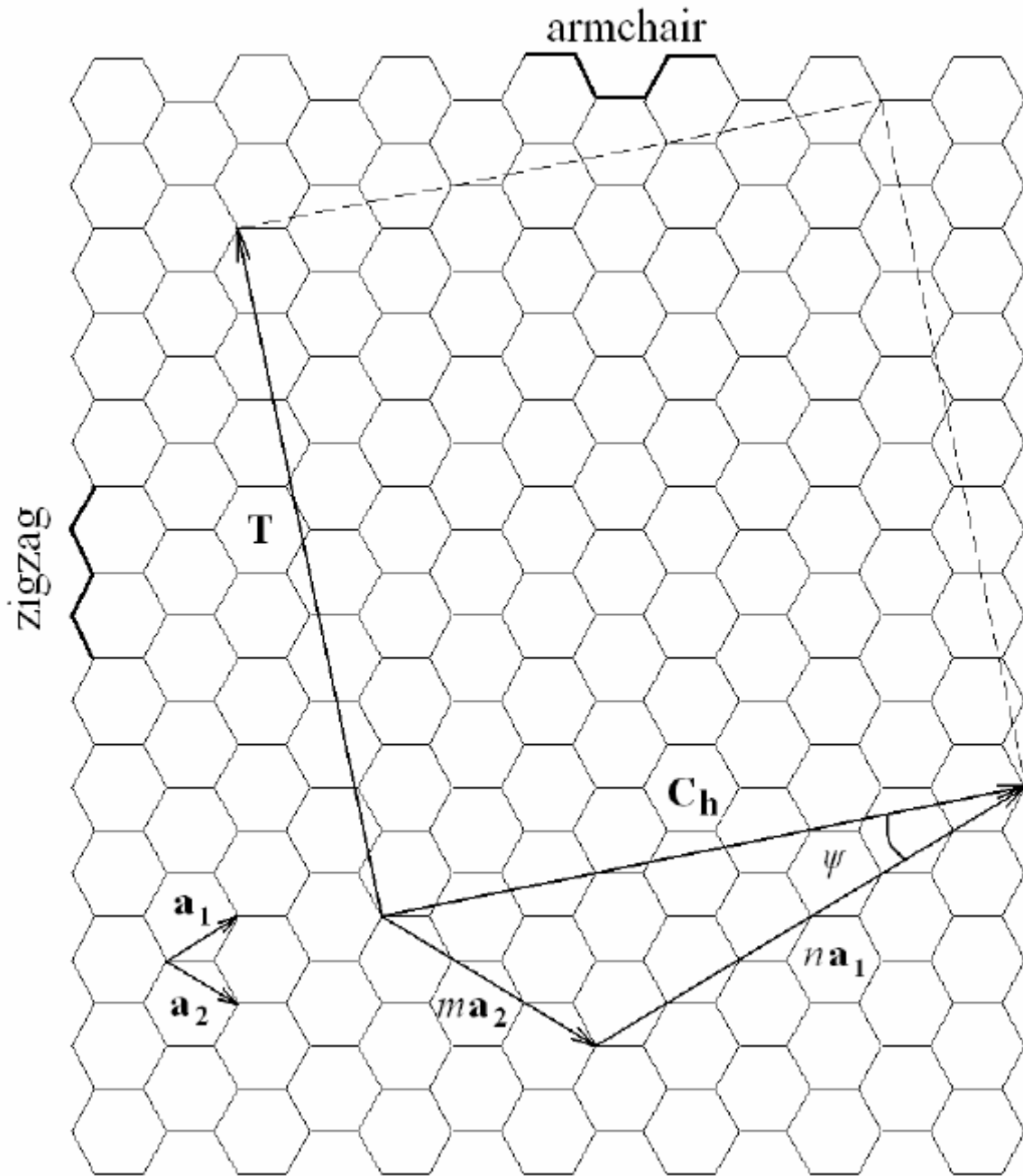
Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια παρουσίαση βασικών νανοδομών. Οι δομές αποτελούν την ιδεατή κατάσταση ισορροπίας που προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, βάση της οποίας βρίσκονται οι συντεταγμένες των ατόμων σε ένα ορισμένο καρτεσιανό σύστημα. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι διατομικές αλληλεπιδράσεις και οι διατυπώσεις του πεδίου δυνάμεων, όπως προκύπτει από τη χρήση γνωστών βιβλιογραφικά δυναμικών ενεργειών.

2.1. ΝΑΝΟΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως έχει γίνει γνωστό και από άλλες μελέτες [16] η δομή ενός μονότοιχου νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να αναπαραχθεί με την περιστροφή ενός φύλλου γραφενίου (Σχήμα 2.1), το οποίο ιδεατά κόβεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να σχηματιστεί ένας κύλινδρος. Το γραφένιο πρέπει να περιστραφεί στην κατεύθυνση που ορίζει το διάνυσμα (chiral vector) Ch , το οποίο με την σειρά του ορίζεται ως:

$$C_{jj} = n_{a1} + m_{a2} \quad (2.1)$$

όπου a_1 και a_2 είναι τα διανύσματα βάσης του κυψελοειδούς δικτυώματος και οι μεταβλητές (n, m) είναι ακέραιοι αριθμοί που αντιστοιχούν σε αριθμούς βημάτων κατά μήκος δεσμών άνθρακα μορφής zigzag και γενικά χρησιμοποιούνται για να ονοματίσουν έναν συγκεκριμένο τύπο νανοσωλήνα.



Σχήμα 2. 1: Δημιουργία ενός μονότοιχου νανοσωλήνα από ένα φύλλο γραφενίου

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

$$\tan \psi = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)} \quad (2.2)$$

Προφανώς, με απλούς υπολογισμούς μπορεί να διαπιστωθεί ότι ένας νανοσωλήνας τύπου armchair αντιστοιχεί σε γωνία $\psi = 30^\circ$ ενώ ένας νανοσωλήνας τύπου zigzag αντιστοιχεί σε γωνία $\psi = 0^\circ$, αντίστοιχα. Η διάμετρος ενός νανοσωλήνα D υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

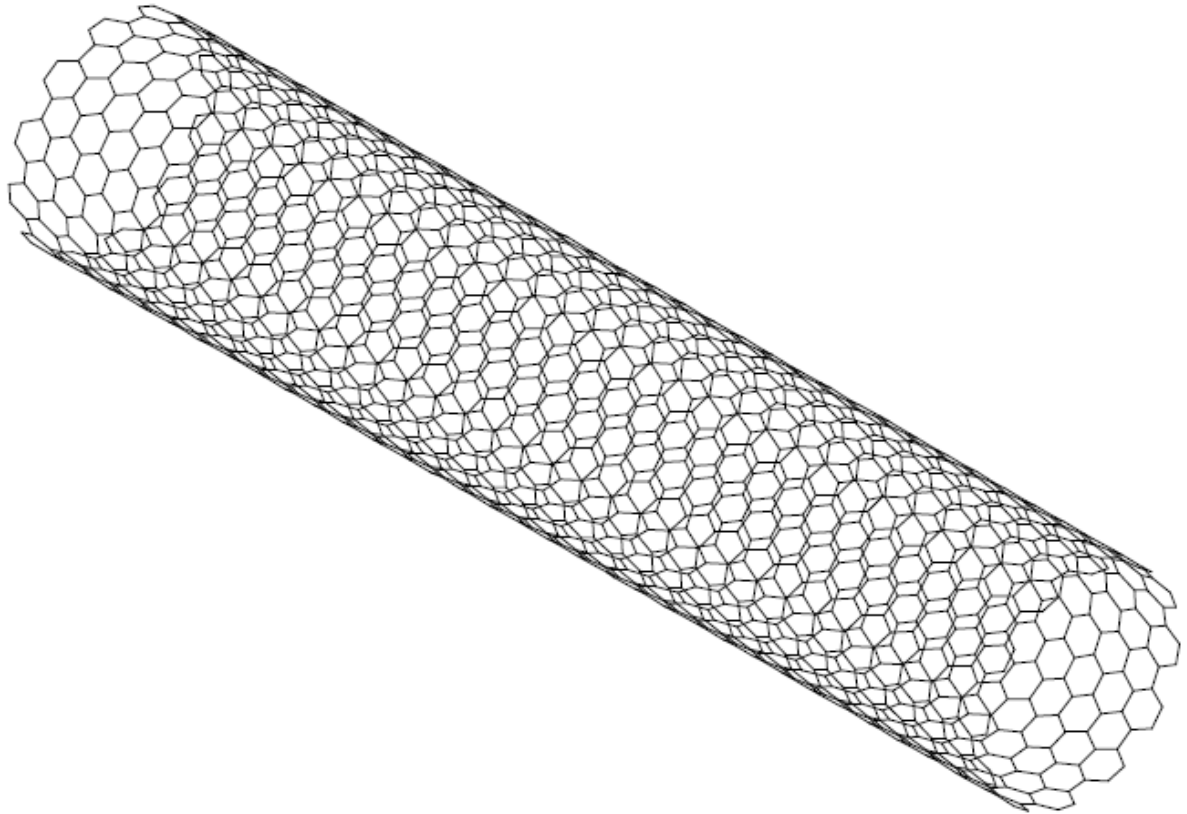
$$D = \frac{a_{c-c} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (2.3)$$

όπου a_{c-c} είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ δυο γειτονικών ατόμων άνθρακα, ίση με 0.1421 nm με βάση το δυναμικό που αντιστοιχεί στην απλή αρμονική προσέγγιση.

Η ιδεατή επιφάνεια ενός φύλλου γραφενίου η οποία μπορεί να δημιουργήσει έναν νανοσωλήνα άνθρακα ορίζεται από το διάνυσμα \mathbf{Ch} και το ακόλουθο διάνυσμα μετατόπισης \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \left(\frac{2m+n}{W} \right) \mathbf{a}_1 + \left(-\frac{2n+m}{W} \right) \mathbf{a}_2 \quad (2.4)$$

όπου το W ορίζει τον μέγιστο κοινό διαιρέτη μεταξύ των ποσοτήτων $2m + n$ και $2n + m$.



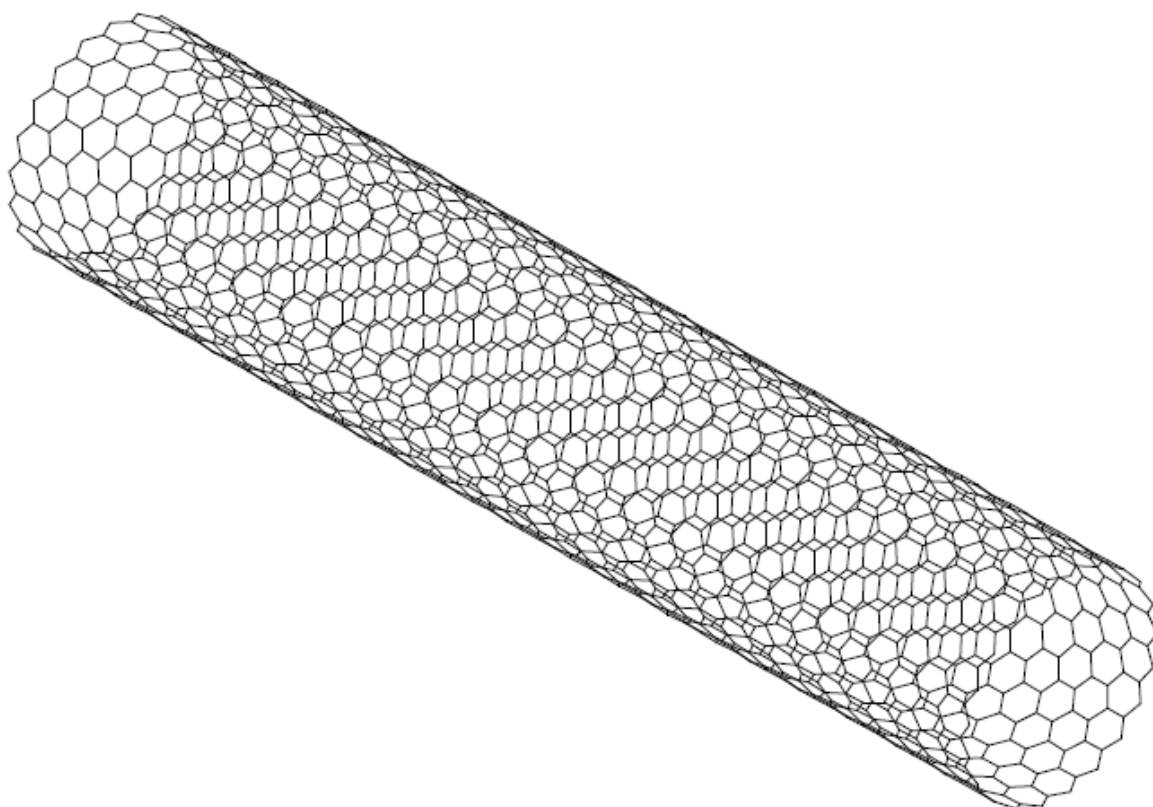
Σχήμα 2. 2: Δομή μονότοιχου νανοσωλήνα τύπου armchair

Για λόγους απλότητας, το αρχικό σύστημα συντεταγμένων του φύλλου γραφενίου (x', y') μπορεί να μετασχηματιστεί σε ένα νέο τρισδιάστατο σύστημα (x, y, z) του νανοσωλήνα, ώστε το διάνυσμα \mathbf{T} να βρίσκεται πάνω στην διεύθυνση που ορίζει ο y' άξονας. Με αυτόν τον τρόπο, οι ατομικές συντεταγμένες του γραφενίου μετατρέπονται σε συντεταγμένες νανοσωλήνα σύμφωνα με την εξίσωση:

$$(x, y, z) = \left(R \cos \left(\frac{x'}{R} \right), r \sin \left(\frac{x'}{R} \right), y' \right) \quad (2.5)$$

όπου R είναι η ακτίνα του νανοσωλήνα.

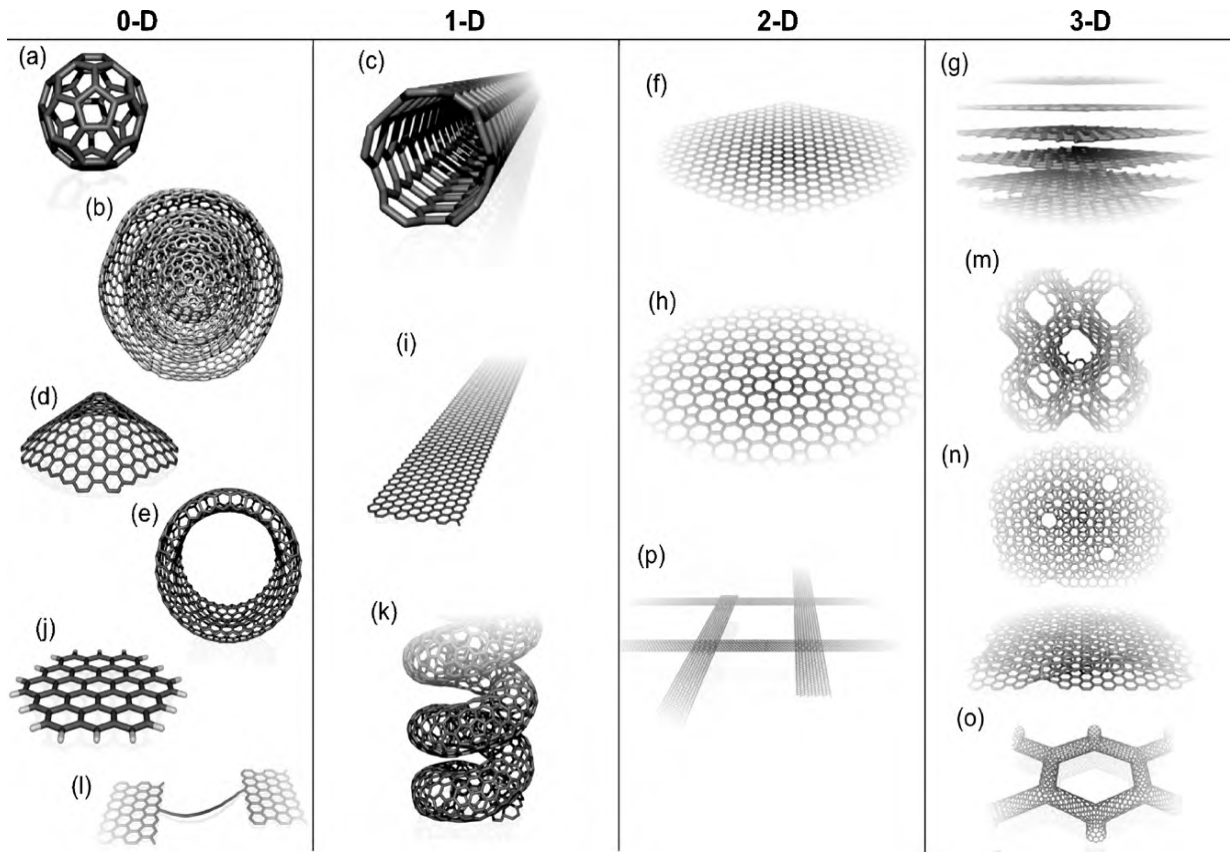
Τα Σχήματα 2.2 και 2.3 παρουσιάζουν δυο χαρακτηριστικές γεωμετρίες ενός νανοσωλήνα τύπου armchair και ενός νανοσωλήνα τύπου zigzag, αντιστοίχως. Μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί η ιδιόμορφη διαφορετική διάταξη των άκρων των δύο περιπτώσεων, το σχήμα των οποίων έχει δώσει και την αντίστοιχη ονομασία.



Σχήμα 2. 3: Δομή μονότοιχου νανοσωλήνα τύπου zigzag

2.2. ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΜΟΡΦΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Κοιτώντας τις διαφορετικές μορφολογίες των νανοδομών που βασίζονται στο γραφένιο μέχρι στιγμής (Σχήμα 2.4), και όλες τις άλλες που πιθανώς βρεθούν, είναι σημαντικό να προσδώσουμε μερικούς σημαντικούς ορισμούς που σχετίζονται στους διάφορους τύπους ομοιοπολικού δεσμού sp^2 υβριδοποιημένων νανοανθράκων. Παρακάτω αναφέρονται οι ορισμοί αυτοί, σύμφωνα και με άλλες μελέτες που έχουν γίνει [1,16], για τις δομές τύπου γραφενίου που αναφερόμαστε σε αυτή την εργασία:



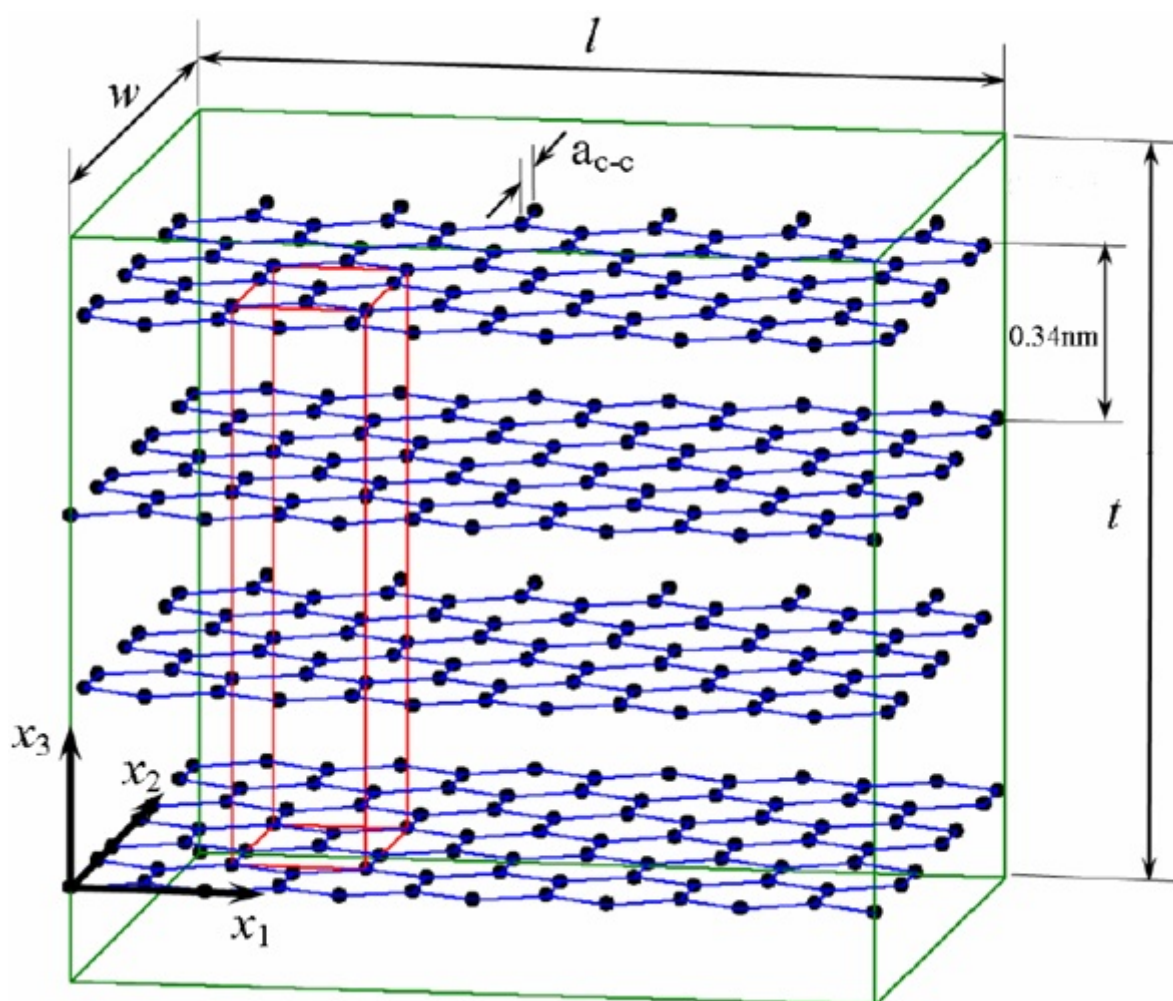
Σχήμα 2. 4: Διάφορες μορφολογίες νανοδομών που βασίζονται στο γραφένιο

2.2.1. Νανοδομή γραφίτη

Η δομή του γραφενίου υπάρχει στην φύση σε παράλληλες στρώσεις του, δημιουργώντας την δομή του γραφίτη. Ένα γραφένιο πολλαπλών στρώσεων (γραφιτική νιφάδα) παρουσιάζεται στο (Σχήμα 2.5) 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 διατομική απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατόμων που ανήκουν στην ίδια στρώση είναι $a_{c-c} = 0.1421\text{nm}$, και εδώ οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου sp^2 υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων, καθώς και η γωνία των δεσμών είναι επίσης 120° .

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.



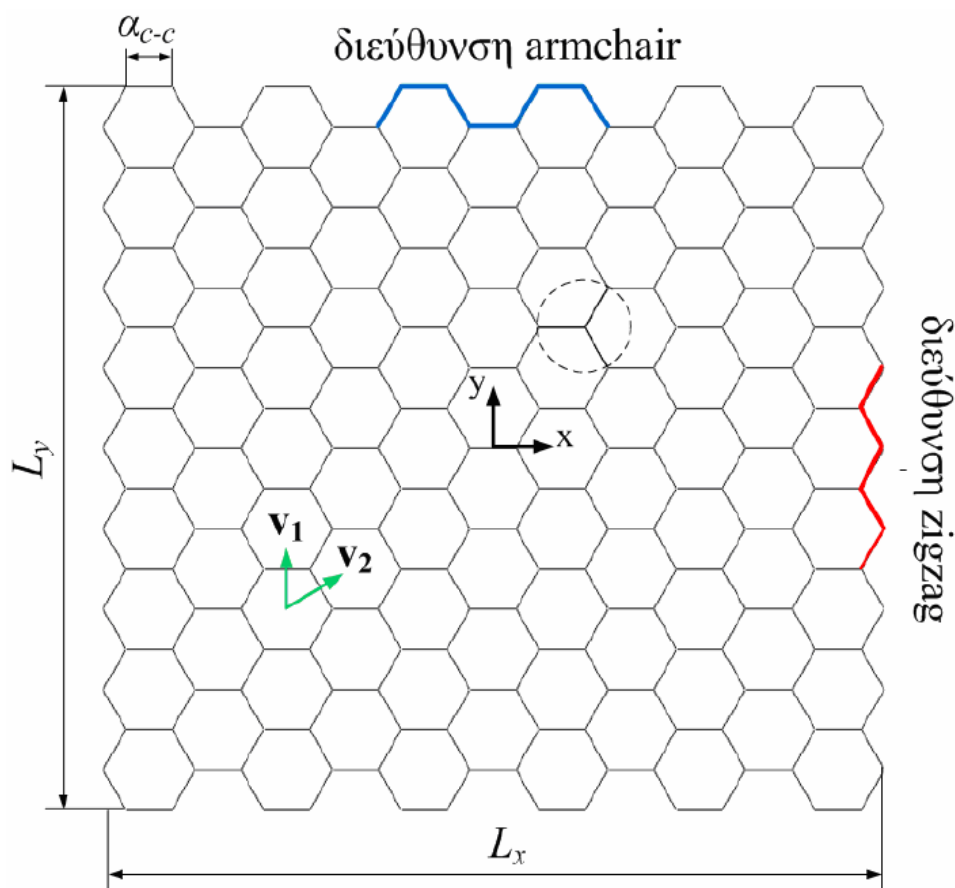
Σχήμα 2. 5: Ατομική δομή μιας γραφιτικής νιφάδας

Μπορούμε να ορίσουμε το γραφίτη σαν ένα τριών διαστάσεων μη-πεπεραμένο κρύσταλλο αποτελούμενο από στοιβαγμένα στρώματα sp^2 υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, κάθε άτομο άνθρακα είναι ενωμένο με άλλα τρία δημιουργώντας μία γωνία 120° με ένα δεσμό, μήκους 0.1421nm. Με βάση το στοίβαγμα των στρωμάτων αυτών, οι κρύσταλλοι θα είναι είτε εξαγωνικοί (ABABAB...) είτε ρομβοεδρικοί (ABCABC...). Και στους δύο τρισδιάστατους κρυστάλλους, τα διάφορα στρώματα, από τα οποία αποτελούνται, αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους μέσω δυνάμεων van der Waals. Οι κρύσταλλοι γραφίτη μπορούν να βρεθούν φυσικά, είτε να δημιουργηθούν τεχνητά από θερμικές κατεργασίες όπως η παραγωγή του υψηλά προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη (HOPG).

2.2.2. Νανοδομή γραφενίου

Μια από τις πιο γνωστές μορφές νανοδομής είναι το γραφένιο. Το γραφένιο αποτελείται από ένα "φύλλο" πάχους ενός μόνο ατόμου (άνθρακα) που σχηματίζει εξαγωνικές διατάξεις ατόμων με αποτέλεσμα να μοιάζει με συρματόπλεγμα. Το γραφένιο αποτελεί την γεωμετρική βάση άλλων αλλοτροπιών του άνθρακα, όπως ο γραφίτης, αλλά και οι μονότοιχοι και πολύτοιχοι νανοσωλήνες άνθρακα.

Μια αντιπροσωπευτική γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στο Σχήμα 2.6 . Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair (L_y) και την αντίστοιχη τύπου zigzag (L_x). Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι a_{c-c} και η γωνία που σχηματίζουν είναι 120° . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου sp^2 υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2. 6: Ατομική δομή ενός φύλλου γραφενίου

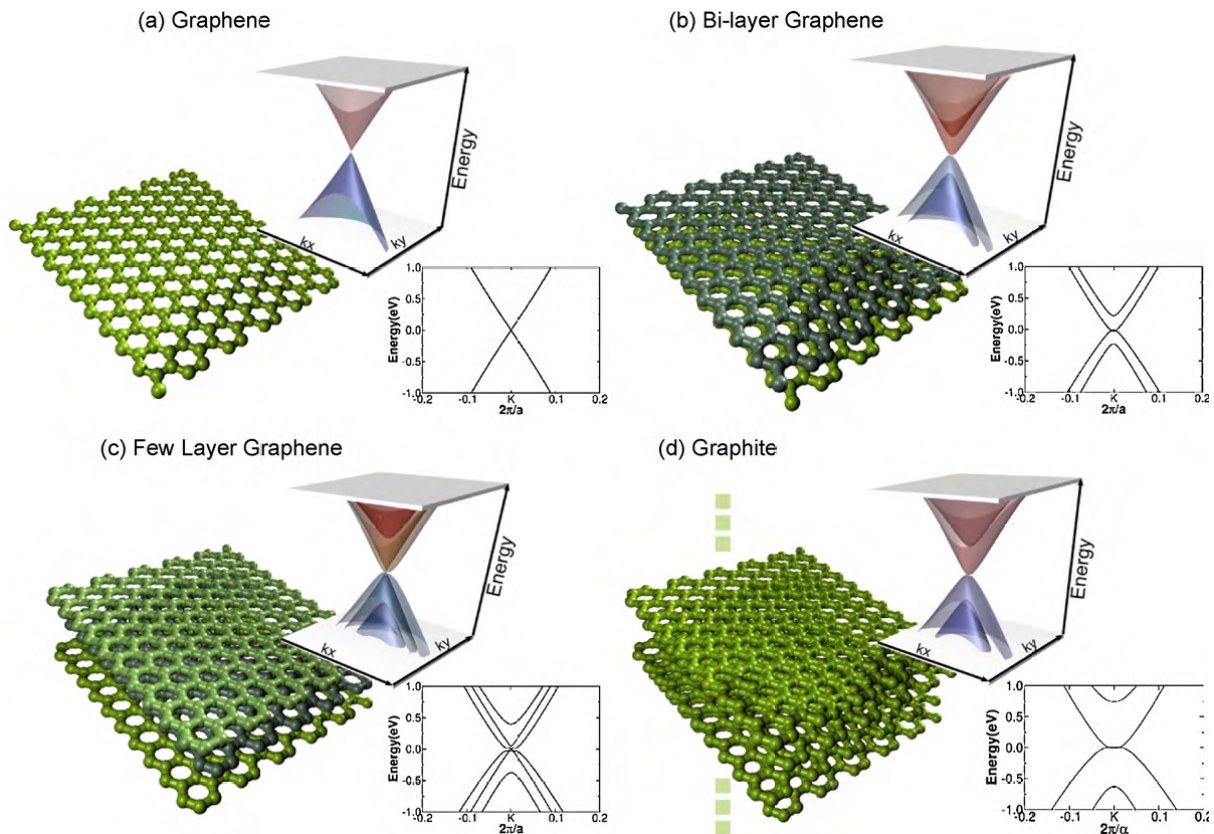
Ένας κρύσταλλος γραφενίου είναι ένα μη-πεπερασμένο στρώμα δύο διαστάσεων που αποτελείται από sp^2 υβριδοποιημένα άτομα άνθρακα τα οποία ανήκουν σε μία από τις πέντε ομάδες πλέγματος Bravais και ονομάζονται

εξαγωνικά πλέγματα. Αξιοσημείωτο είναι ότι εναποθέτοντας στρώσεις γραφενίου με συστηματικό τρόπο μπορούμε να διαμορφώσουμε τρισδιάστατο γραφίτη. Αρχικά το γραφένιο είχε επινοηθεί σαν ένα θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο εξηγούσε την δομή των κρυστάλλων του γραφίτη, και την μελέτη της διαμόρφωσης των νανοσωλήνων άνθρακα και προέβλεπε τις συναρπαστικές ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Αυτή η κρυσταλλική δομή άνθρακα δυο διαστάσεων έχει σαν ιδιομορφία μία μοναδική ηλεκτρονική δόμηση με γραμμική διασπορά κοντά στο επίπεδο Fermi. Οι φορείς φορτίου στο γραφένιο περιγράφονται καλύτερα σαν φερμιόνια Dirac δίχως μάζα, τα οποία μας οδηγούν σε νέα ηλεκτρικά, ηλεκτρονικά και μηχανικά φαινόμενα.

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

Έχει προταθεί θεωρητική εργασία [1] όσον αναφορά την πιθανότητα του ότι επίπεδα, σταθερά sp^2 υβριδοποιημένα φύλλα άνθρακα εμπεριέχουν πεντάγωνα, επτάγωνα και εξάγωνα που ονομάζονται Pentaheptite ή Haeckelites. Αυτές οι επίπεδες δομές είναι εγγενείς μεταλλικές και θα μπορούσαν να εμφανισθούν σε κατεστραμμένα ή προσβλημένα από ακτινοβολία φύλλα γραφενίου. Παρ' όλα αυτά, χρειάζονται εκτενείς πειράματα ούτως ώστε να τα παράγουμε και να τα αναγνωρίσουμε επιτυχώς.

Μερικές συνθετικές ρίζες του γραφενίου (Σχήμα 2.7) άρχισαν να αναφέρονται το 2001, χρησιμοποιώντας θερμικές κατεργασίες, στους 1600°C , νανοσωματιδίων διαμαντιού πάνω σε HOPG. Ωστόσο, εκτενείς μελέτες στο γραφένιο άρχισαν αφού ο Novoselov και οι συνάδελφοι του κατάφεραν να απομονώσουν φύλλα γραφενίου χρησιμοποιώντας μία απλή μικρομηχανική μέθοδο αποφλοίωσης τοποθετώντας κολλητική ταινία επάνω σε HOPG εμπορίου. Η παραπάνω τεχνική επέτρεψε στους επιστήμονες σε παγκόσμιο επίπεδο να απομονώσουν 'νιφάδες' ενός και δύο φύλλων γραφενίου (SLG και DLG). Μεταγενέστερα, αναφέρθηκαν και άλλες μέθοδοι ανάκτησης 'νιφάδων' γραφενίου, περιλαμβάνοντας την επιταξιακή ανάπτυξη επάνω σε υποστρώματα SiC, και ανάπτυξη με χημική εναπόθεση ατμού (CVD) επάνω σε λεπτές μεταλλικές επιφάνειες.



Σχήμα 2. 7: Παράγωγα γραφενίου: (a) Γραφένιο μονής στρώσης, (b) Γραφένιο διπλής στρώσεως, (c) Γραφένιο μερικών στρώσεων, (d) Γραφίτης

2.2.3. Φύλλα γραφενίου και γραφιτικές στοιβάδες ως μονοδιάστατα και μηδενικών διαστάσεων συστήματα

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

Γενικά, τα φύλλα γραφενίου ή γραφίτη θα μπορούσαν να προσδιορισθούν ως sp^2 υβριδοποιημένοι κρύσταλλοι άνθρακα μίας διάστασης

με όρια που παρουσιάζουν άτομα άνθρακα που δεν προσδιορίζονται από τρεις συντεταγμένες και ενεργούν με μεγάλη αναλογία.

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

2.2.4. Διαδίκτυα Schwarzites και νανοσωλήνων

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

2.3. ΔΙΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για να γίνει κατανοητή η απαρχή της μηχανικής συμπεριφοράς των νανοδομών, πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν δυο κύριοι παράγοντες που την επηρεάζουν:

(α) οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων, οι οποίες και τα συγκρατούν στην συγκεκριμένη δομή,

(β) ο τρόπος διάταξης των ατόμων, δηλαδή η γεωμετρία της νανοδομής.

Υπάρχουν δυο είδη "δεσμών" μεταξύ των ατόμων: (α) οι κύριοι δεσμοί, οι οποίοι μπορεί να είναι ιοντικοί, ομοιοπολικοί ή μεταλλικοί και (β) δευτερεύοντες δεσμοί, οι οποίοι μπορεί να είναι αλληλεπιδράσεις van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου. Οι δεσμοί της πρώτης κατηγορίας είναι ισχυροί, με σημείο τήξης μεταξύ των 1000 και 4000 K, ενώ οι δεσμοί της δεύτερης κατηγορίας 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, οι νανοσωλήνες κτλ. οι κύριοι δεσμοί είναι ομοιοπολικού τύπου, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν και δευτερεύοντες αλληλεπιδράσεις και συγκεκριμένα αλληλεπιδράσεις van der 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

3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΩΝ ΣΤΡΩΣΕΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

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

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

Το 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 ανοίξει, 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 πάρθηκε με μηχανική αποφλοιώση 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 ~ 2500 W/mK. Ωστόσο αυτές οι εκπληκτικές θερμικές ιδιότητες θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν στην κατασκευή θερμικών διαχυτών και σύνθετων πολυμερών με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι πρέπει να γίνει μία λεπτομερής μελέτη όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες του γραφενίου με προσμίξεις και άλλων μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και να συγκριθούν με τα παραπάνω αποτελέσματα.

Όσο 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 όπως και η παρούσα εργασία παρουσιάζει στην συνέχεια.

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

που είναι κάθετη στην κατεύθυνση εφελκυσμού. Θεωρητικοί υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι μονοαξονικές τάσεις δεν αλλάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, αλλά οι ανισότροπες τάσεις ή οι παραμορφώσεις εκτός επιπέδου, λόγω του ότι προκαλούν διαστρωματικές αλληλεπιδράσεις, μπορούν να δημιουργήσουν κενό μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους.

Επιφάνειες γραφενίου υψηλής κρυσταλλικότητας εμφανίζονται να είναι χημικά αδρανής, και συνήθως αλληλεπιδρούν με άλλα μόρια μέσω φυσικής προσρόφησης. Παρ' όλα αυτά αρκετές χημικές ομάδες όπως τα καρβοξυλικά (COOH) τα καρβονύλια (COH), τα υδρογονωμένα (CH) και τις αμίνες (NH₂), θα μπορούσαν να είναι προσκολλημένες στις άκρες των φύλλων γραφενίου, οι οποίες είναι περισσότερο χημικά ενεργές. Επιπλέον, η χημική αλληλεπίδραση θα μπορούσε να αλλάξει δραστικά σε αυτές τις άκρες, βάση των απολήξεων του άνθρακα, είτε armchair είτε zigzag. Για να γίνει η επιφάνεια του γραφενίου περισσότερο χημικά ενεργή, πρέπει να παρουσιαστούν είτε επιφανειακά ελαττώματα είτε καμπυλότητα της επιφάνειας.

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

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

Τελικά, είναι πιθανό να παράγουμε οξείδια γραφενίου με την επισύναψη οξυγονωμένων ομάδων στην υβριδοποιημένη επιφάνεια sp², κάνοντας τα υδρόφιλα και περισσότερο ενεργά. Αυτό το στρωματικό οξείδιο συνήθως

παράγεται μέσω υγρό χημικών μεθόδων και θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αυτοδύναμων σύνθετων πολυμερών επειδή έχουν εύκολη διασπορά σε διάφορα διαλύματα.

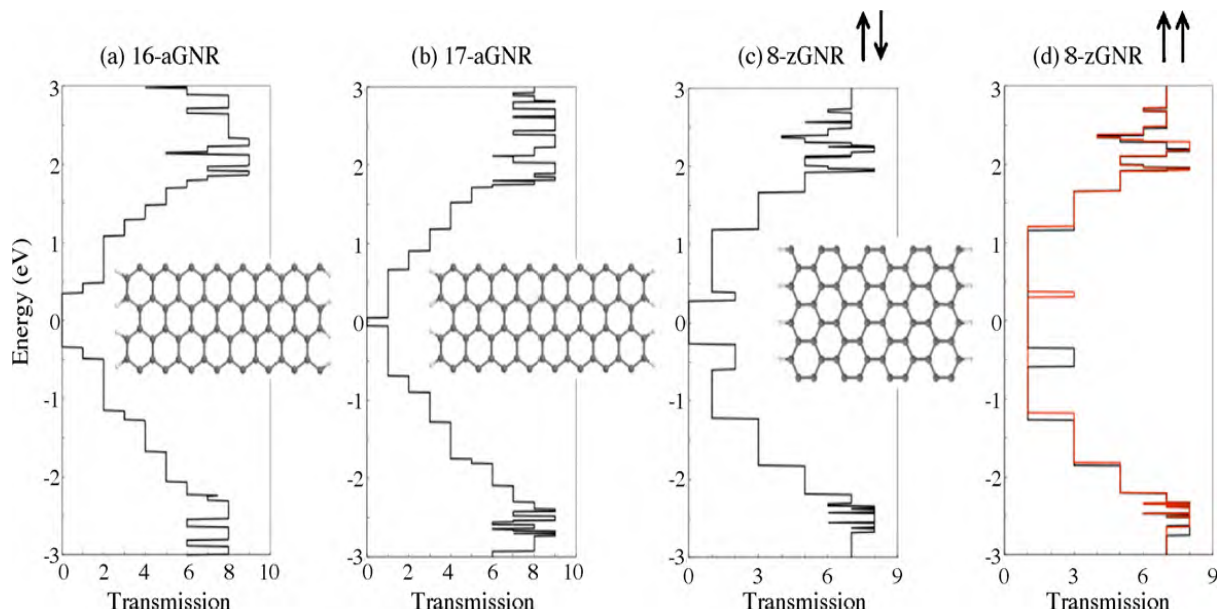
3.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ

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

3.3. ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες άνθρακα, η ιδιότητες κβαντικής μεταφοράς του γραφενίου αναμένεται να εξαρτάται στενά από το πώς διαμορφώνονται οι ακμές του και από το εάν αυτές είναι τύπου armchair η zigzag. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου όπως προαναφέρθηκε αποκαλύπτουν στενή εξάρτηση με την τοπολογία των ακμών του.

Όλα τα φύλλα γραφενίου τύπου armchair είναι ημιαγωγοί με ενεργειακά κενά τα οποία μειώνονται σαν συνάρτηση της αύξησης του πλάτους των φύλλων. Σύμφωνα με την σύμβαση, τα φύλλα γραφενίου armchair και zigzag μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τον αριθμό N των zigzag η των C-C διμερών γραμμών διαμέσου του πλάτους των φύλλων όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Το κενό στα φύλλα γραφενίου τύπου armchair εξαρτάται από την τιμή του N , χωρίζοντας έτσι τα φύλλα αυτά σε τρεις κατηγορίες. Οι υπολογισμένες κβαντικές αγωγιμότητες δύο φύλλων γραφενίου armchair παρουσιάζουν αντίστοιχα μεγάλα και μικρά κενά μεταξύ των ζωνών όπως φαίνεται στα σχήματα. Το 16-AGNR είναι ημιαγωγός με κενό $\sim 0.8\text{eV}$, συνεπάγεται έτσι μεγάλο ενεργειακό διάστημα όπου δεν επιτρέπεται καμία κβαντική μεταφορά, όσο το κενό ενός 17-AGNR ελαττώνεται σε λιγότερο από $\sim 0.2\text{eV}$. Η περιοχή μηδενικής αγωγιμότητας επίσης μειώνεται σύμφωνα με αυτά, και ένα μικρό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θα μπορούσε να επάγει μια ηλεκτρονική μεταφορά διαμέσου ενός καναλιού.



Σχήμα 3. 1: Κβαντική μεταφορά ενέργειας σε διαφόρους τύπους φύλλων γραφενίου

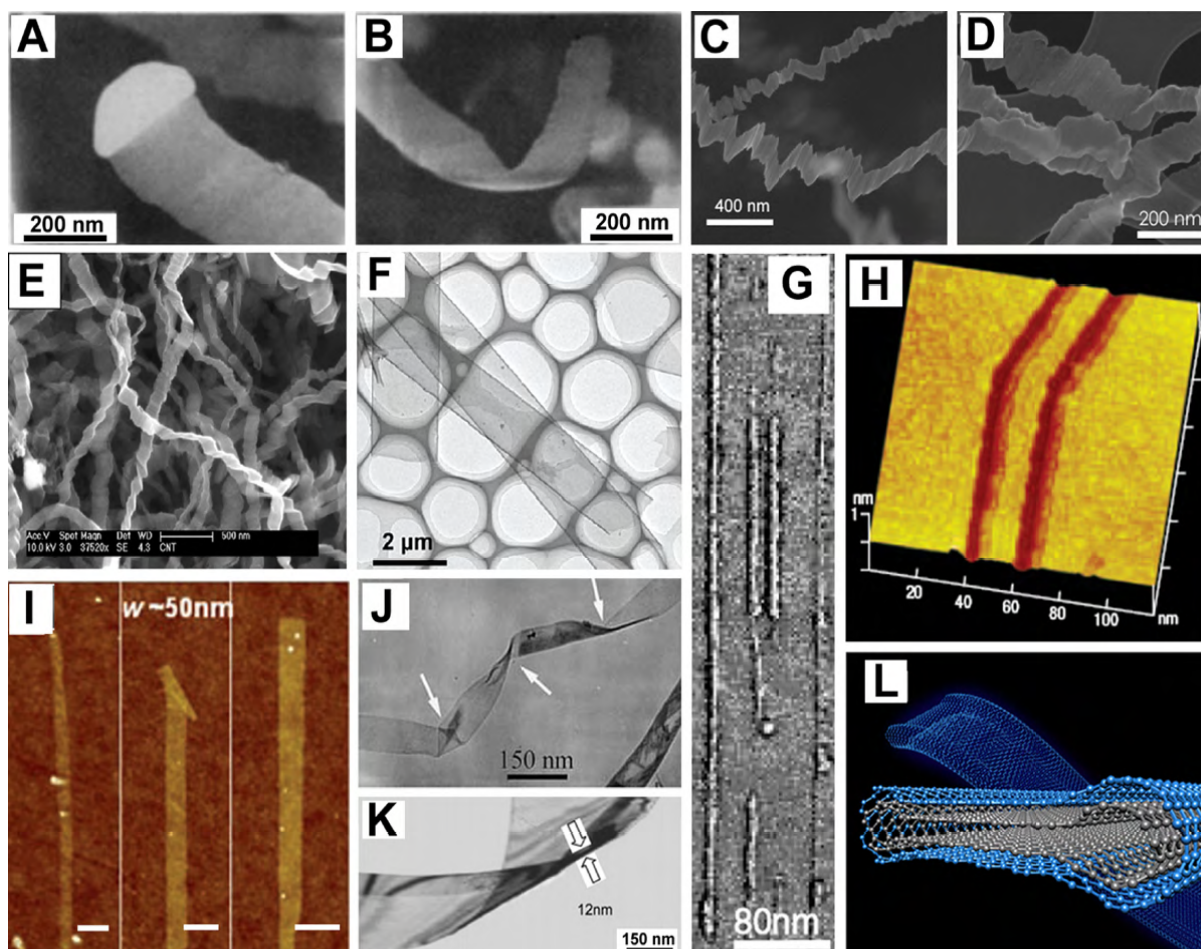
Ομοίως, τα zigzag ΦΓ επίσης παρουσιάζουν άμεσα κενά ζωνών τα οποία μειώνονται όταν αυξάνεται το πλάτος τους. Ωστόσο, στα zigzag ΦΓ, η κβαντική μεταφορά κυριαρχεί των καταστάσεων των ακμών οι οποίες αναμένεται να έχουν πολική περιστροφή λόγω του δικού τους εκφυλισμού. Πράγματι λόγω τοπολογικών συνθηκών,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

4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ ΚΑΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Υπάρχει ένα μεγάλο φάσμα μεθόδων δημιουργίας φύλλων άνθρακα, από μεθόδους CVD, χημικές κατεργασίες γραφίτη μέχρι και τομή νανοσωλήνων άνθρακα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.1 και 4.2 .

4.1. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΙΤΗ (CVD)

Τα φύλλα γραφίτη πρωτοπαράχθηκαν το 1990 από τον Murayama και τον Maeda, από την αποσύνθεση υδρογόνοανθράκων ή την ασυμμετροποίηση μονοξειδίου του άνθρακα στους 400-700 °C, με κατάλυση με σωματίδια μετάλλου που προέρχονται από $\text{Fe}(\text{CO})_5$, σε ροή αερίου CO/H_2 . Τα τυπικά νήματα τύπου φύλλων που παράχθηκαν ήταν περίπου 10 μm σε μήκος, 0.1-0.7 μm πλάτος και 10-200 μm πάχος, με ένα καταλυτικό σωματίδιο στην μία άκρη (Σχήμα 4.1 A & B), και φύλλα γραφίτη με μορφή προσανατολισμένη κάθετα στον άξονα των νημάτων. Κατεργασίες ανόπτησης στους 2800 °C έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία βρόγχων στις ανοιχτές άκρες των φύλλων γραφίτη. Πρόσφατες εργασίες έχουν επιβεβαιώσει ότι η δημιουργία βρόγχων μεταξύ παρακείμενων φύλλων είναι η πιο σταθερή διαμόρφωση μετά από κατεργασίες ανόπτησης σε νανοδομές γραφίτη υπό θερμοκρασίες >1500°C.



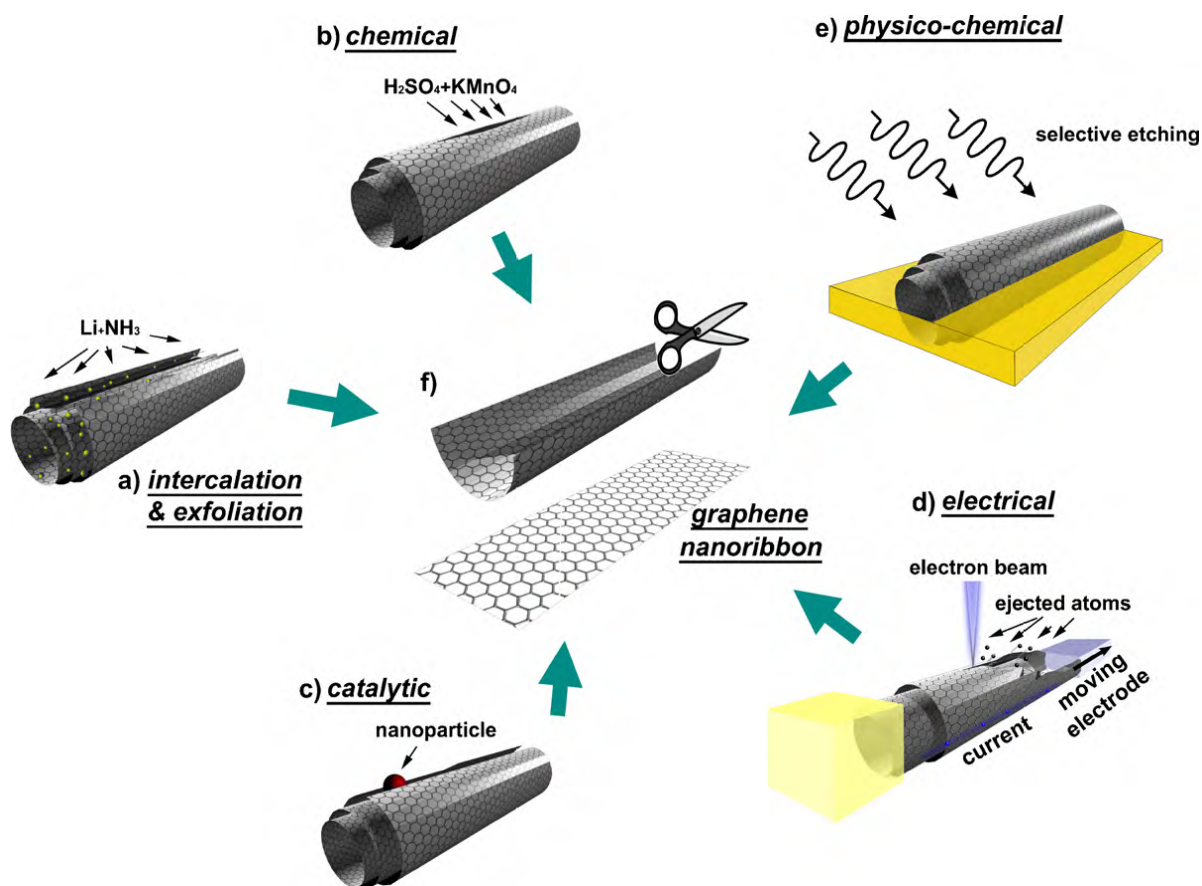
Σχήμα 4. 1: Μέθοδοι παραγωγής φύλλων γραφενίου και γραφίτη

Μία άλλη CVD μέθοδος παραγωγής φύλλων γραφίτη αναφέρθηκε από τον Campos-Delgado και τους συνεργάτες του το 2008 (Σχήμα 4.1 C & D). Στην εργασία αυτή ο ψεκασμός σιδηροκενίου σε αιθανόλη με τη παρουσία θειοφαινίου και την θέρμανση του στους 950°C είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή κυματιστών φύλλων μήκους αρκετών μικρομέτρων, 20-300nm πλάτους και <15nm πάχος. Το υλικό αυτό, υψηλής κρυστάλλωσης, είχε τα επίπεδα του παράλληλα στο κεντρικό άξονα του φύλλου. Δεν βρέθηκαν καταλυτικά σωματίδια αλλά τα φύλλα δεν θα είχαν δημιουργηθεί αν δεν χρησιμοποιούνταν σιδηροκένιο και θειοφαινίο. Ωστόσο περαιτέρω μελέτες στοχεύουν στην καλύτερη κατανόηση της δημιουργίας των φύλλων γραφίτη. Θερμικές κατεργασίες υψηλής θερμοκρασίας τέτοιων φύλλων βελτιώνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας και προωθούν την δημιουργία βρόγχων στις άκρες των στρωμάτων γραφίτη. Ενδιαφέρον προκαλούν τα πειράματα που έγιναν μέσα σε ένα μικροσκόπιο υψηλής ανάλυσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (HRTEM) χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική δέσμη ακτινοβολίας συνδυασμένη με υψηλή θερμοκρασία που είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία απόλυτων zigzag και armchair απολήξεων. Αυτό αποδεικνύει ότι οι πιο σταθερές ακμές στα φύλλα γραφενίου είναι πράγματι είτε οι zigzag είτε οι armchair.

Το 2008, ο Subramanyam με τους συναδέλφους του ανέφεραν ότι η πυρόλυση του σιδηροκένιου και του τετραϋδροφουράνιου (THF) στους 950°C παράγει μία μίξη κρυσταλλικών φύλλων άνθρακα και πολύφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα MWCNTs σιδήρου (Σχήμα 4.1 Ε). Οι συγγραφείς δεν εξήγησαν την σχετική απόδοση αλλά ούτε και τις τυπικές διαστάσεις των παραγομένων φύλλων. Από την παρατήρηση των εικόνων που έχουν δημοσιευθεί εκτιμάται ότι έχουν πλάτος περίπου 200nm και μήκος μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Η κρυσταλλική φύση των φύλλων επιβεβαιώθηκε με την περίθλαση πούδρας μέσω ακτίνων-Χ και με μικροσκόπιο μεταφοράς ηλεκτρονίων (TEM), με τον προσανατολισμό των επιπέδων του άνθρακα να είναι κάθετος στον άξονα ανάπτυξης.

4.2. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΟΥ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

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



Σχήμα 4. 2: Παραγωγή φύλλων γραφενίου από νανοσωλήνες άνθρακα

Το 2008 Ο Sutter και οι συνάδελφοι του, ανέφεραν την επιταξιακή κατακρήμνιση του γραφενίου. Το 2009 Ο Rouff με τους συναδέλφους του ανέφεραν μία μεγάλη επιφάνεια σύνθεσης γραφενίου επάνω σε φύλλα Cu. Αυτό το άρθρο περιελάμβανε και τη ανάπτυξη της μίας τεχνικής μεταφοράς που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ώστε η ανάπτυξη του γραφενίου να γίνεται και σε άλλες επιφάνειες διαφορετικού υποστρώματος. Η διαδικασία μεταφοράς και της διάλυσης των μεταλλικών στρωμάτων βοηθήθηκε από ένα διάλυμα νιτρικού σιδήρου.

Ο Reina και οι συνάδελφοι του, ανέφεραν την ανάπτυξη μερικών στρώσεων γραφενίου σε φιλμ Ni, μέσω μεθόδου CVD υπό ατμοσφαιρική πίεση. Μερικούς μήνες μετά η ίδια ομάδα προκάλεσε κατακρήμνιση σε ανοπτημένες επιφάνειες πολυκρυσταλλικού Ni. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν μεγάλες επιφάνειες μιας και δύο στρώσεων φύλλων γραφενίου, στο οποίο έγινε πυρόλυση CH₄ σε θερμοκρασία 1000°C. Αποτέλεσμα αυτών ήταν, να επικαλυφθούν εκ περιστροφής τα πολυμερή (PMMA) στις επιφάνειες σύνθεσης του γραφενίου και η μέθοδος κατεργασίας υγρής χάραξης με HCl είχε σαν αποτέλεσμα την διάλυση του μετάλλου. Τα PMMA εξυπηρέτησαν στην στήριξη των ελεύθερων στηριγμάτων των φύλλων γραφενίου που θα μπορούσαν να τοποθετηθούν σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως μικροσκοπικές διαφάνειες ή πλέγματα TEM.

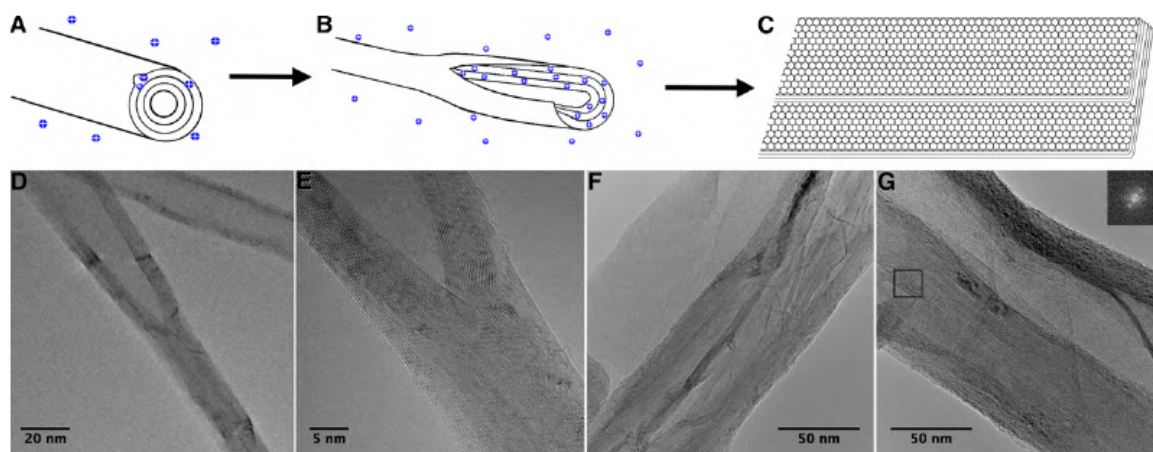
Ο Yu και οι συνάδελφοι του ανέφεραν την σύνθεση CVD του γραφενίου μερικών στρώσεων χρησιμοποιώντας υποκατάστατα Zn σαν πρότυπα (Σχήμα 4.1 F). Η διάλυση του CH₄ στους 750°C σε πρότυπα Zn και άλλων περαιτέρω όξινων κατεργασιών για την διάλυση φύλλων Zn παρήγαγαν φύλλα γραφενίου μερικών στρώσεων τις τάξης ~3.4nm σε πάχος, 0.5-5μm σε πλάτος και μερικών μικρομέτρων σε μήκος. Οι συγγραφείς ισχυρίστηκαν ότι είναι σε θέση να ελέγξουν την μορφολογία των παραγόμενων φύλλων γραφενίου μερικών στρώσεων (FLΦΓ) χωρίς να παρουσιασθούν όμως στοιχεία για τις δομές των ακμών των φύλλων.

4.3. ΓΡΑΦΙΤΙΚΕΣ ΝΙΦΑΔΕΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα συχνά περιγράφονται ως τυλιγμένα φύλλα γραφενίου, για αυτό το λόγο θα φαινόταν φυσικό να τους ‘ξετυλίξουμε’ ούτως ώστε να μας προσδώσουν γραφένιο. Ωστόσο το 2009 δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά η πρώτη μέθοδος αυτή παραγωγής γραφιτικών νιφάδων από νανοσωλήνες. Δύο ακόμα εργασίες σχετικά με το ξετύλιγμα νανοσωλήνων παρουσιάστηκαν δύο εβδομάδες αργότερα. Μια άλλη μέθοδος η οποία προτάθηκε από τον Terrones περιείχε την χρήση μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων ως ‘νανοσαλίδια’. Αυτές οι διαφορετικές μέθοδοι ‘ξετυλίγματος’

νανοσωλήνων απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2.

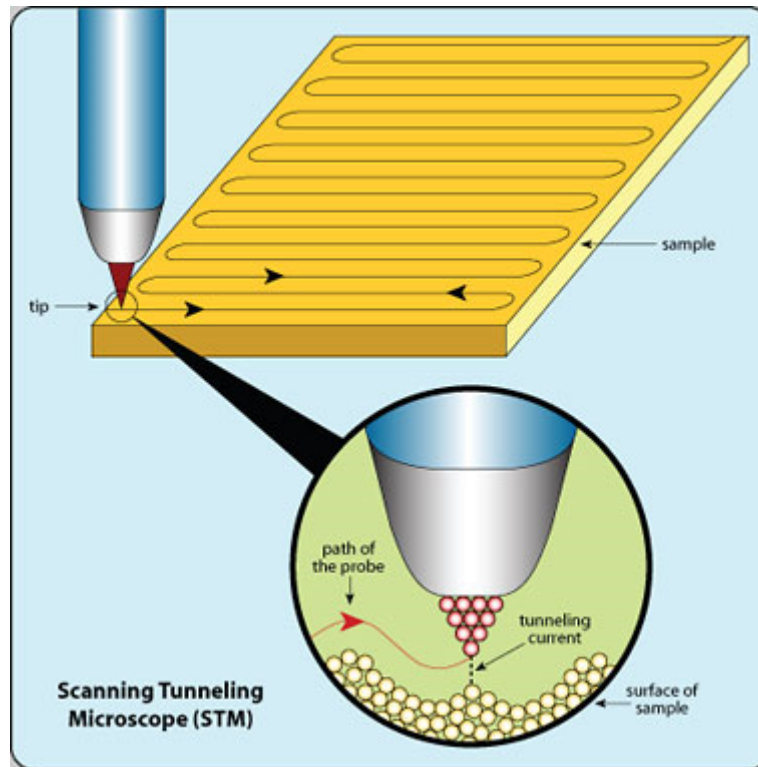
Μία από τις μεθόδους η οποία φαίνεται στο Σχήμα 4.2 στηρίζεται στην ανάμιξη λιθίου σε υγρή αμμωνία, ακολουθούμενο από κατεργασίες όξινης και θερμικής αποφλοΐωσης (Σχήμα 4.3). Το παραγόμενο υλικό περιέχει περισσότερο από 60% γραφιτικών νιφάδων. Η μέθοδος καταλυτικής τομής είναι ελκυστική εξαιτίας της απλότητας της σε σχέση με άλλες χημικές μεθόδους. Παρ' όλα αυτά ο πραγματικός αριθμός φύλλων γραφενίου που παράγονται από αυτή την μέθοδο είναι πολύ μικρός και έρευνες έχουν δείξει ότι αυτό το μεταλλικό καταλυτικό σωματίδιο μπορεί να κόψει φύλλα γραφενίου μόνο από ατομικές γραμμές τύπου armchair ή zigzag νανοσωλήνων άνθρακα.



Σχήμα 4. 3: Τομή νανοσωλήνα άνθρακα που αποφέρει γραφιτικές νιφάδες

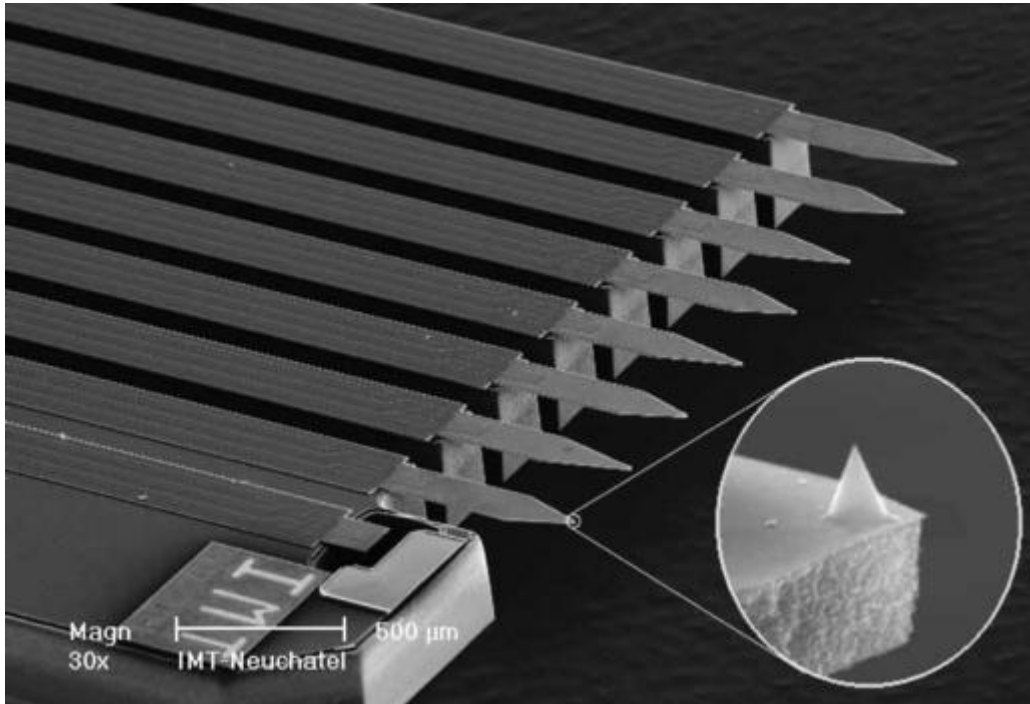
4.4. ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής γραφενίου με πολύ καλά ορισμένες κρυσταλλογραφικές άκρες είναι η λιθογραφία σάρωσης σήραγγας (STL). Αυτή η τεχνική συνιστάται σε εγχάραξη ατόμων άνθρακα χρησιμοποιώντας ένα STM άκρο (Σχήμα 4.4), σχετικά μακριά από το δείγμα. Αυτή η προσέγγιση επωφελείται από μια αντίδραση που συμπεριλαμβάνει την τοπική αποσύνθεση μορίων νερού εξαιτίας της ροής ηλεκτρονίων ανάμεσα στο άκρο και το δείγμα που βρίσκεται υπό αρνητικό δυναμικό. Με την αποχώρηση των μορίων νερού, τα άτομα άνθρακα στην επιφάνεια αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν μονοξείδιο του άνθρακα που αποσπάται άτομο προς άτομο. Βεβαίως τέτοια ατομική ακρίβεια έχει κάποιο κόστος: μη πρακτική εφαρμογή και περιορισμένο πλήθος φύλλων γραφενίου με αυτή τη μέθοδο.



Σχήμα 4. 4: Μικροσκόπιο STM

Η μικρομηχανική διάσπαση ‘νιφάδων’ γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για παραγωγή ΦΓ. Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται μια ειδική κολλητική ταινία επαναλαμβανόμενης χρήσης (PDMS) ώστε να απομακρύνονται ‘νιφάδες’ γραφίτη από HOPG και εναποτίθενται πάνω σε μια μονωμένη επιφάνεια. Τότε μια δεύτερη ταινία απομακρύνει τις περισσότερες νιφάδες γραφίτη και διασπά περαιτέρω αυτές που παραμένουν στην επιφάνεια. Έτσι παράγεται μια τυχαία ποικιλία από φύλλα γραφενίου με εύρος πλάτους από 1nm έως μερικά μm και διάφορα μήκη. Τα περισσότερα από αυτά εκτείνονται από μια ‘μητρική’ νιφάδα και πολλά από αυτά με ύψη που αντιστοιχούν σε ένα φύλλο γραφενίου. Αν και αυτή η μέθοδος δεν φαίνεται ως μια ελεγχόμενη και μεγάλης κλίμακας παραγωγή φύλλων γραφενίου, παρέχει ένα απλό τρόπο μέτρησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε διάφορα μήκη και πλάτη φύλλων γραφενίου. Σε αυτή την περίπτωση οι μελετητές χρησιμοποίησαν την αγωγιμότητα του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης AFM (Σχήμα 4.5) για μετρήσεις ρεύματος I και τάσης V που δείχνουν ότι το γραφένιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός.



Σχήμα 4. 5: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

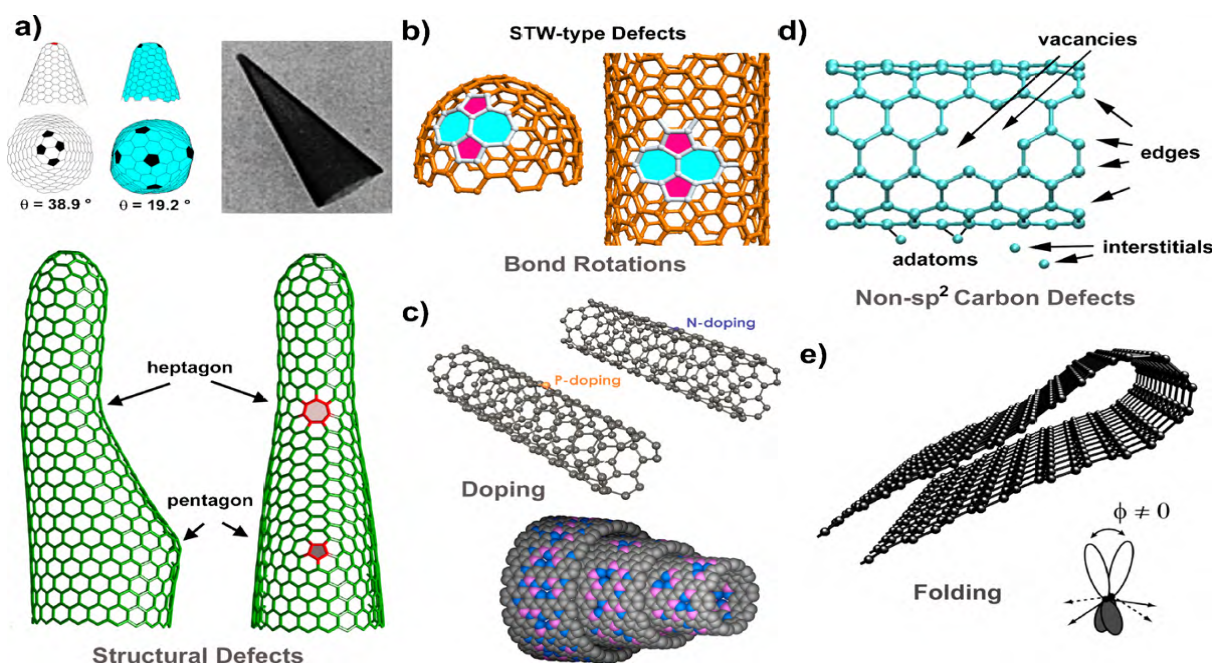
Η ηλεκτρική ακτινοβολία με επιταχυνόμενη τάση > 90 keV, είναι γνωστό ότι επιφέρει ανακατανομή των ατόμων άνθρακα, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε νέους κατασκευαστικούς τομείς. Μια τέτοια προσέγγιση συνηθιζόταν στην τοπική μετατροπή περιστροφής ηλεκτρονίων PMMA νανογραφίτη σε φύλλα γραφενίου μέσα σε HRTEM.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

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

5. ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

5.1. ΟΙ ΒΑΣΙΚΟΤΕΡΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Οι ατέλειες παίζουν ένα ζωτικής σημασίας ρόλο στις ιδιότητες των κρυστάλλων και των νανοδομών, συμπεριλαμβανομένων των γραφιτικών συστημάτων. Τα συστήματα τύπου γραφενίου είναι τόσο ευπροσάρμοστα που μπορούν να φιλοξενούν διάφορα είδη ατελειών που μεταβάλλουν πλήρως τις δομικές αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Ιδίως οι ατέλειες οι οποίες μεταβάλλουν το δομικό κομμάτι, θα μπορούσαν ακόμα να μεταβάλλουν την τοπολογία ή την κυρτότητα του συστήματος. Όμως, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια και ποσοτικά ο τύπος της ατέλειας που περιέχεται στα υλικά τύπου γραφενίου και οι ερευνητές δεν έχουν καταφέρει να τις εξαλείψουν συστηματικά. Ανάλογα με το είδος της ατέλειας της επιφάνειας η



Σχήμα 5. 1: Δομικές ατέλειες νανοδομών

χημική δραστηριότητα του γραφενίου μπορεί να είναι τελείως διαφορετική. Για παράδειγμα, η ύπαρξη δώδεκα πενταγώνων σε ένα γραφιτικό πλέγμα μπορεί να μετατρέψει ένα φουλερένιο και έτσι το επίπεδο πλέγμα γίνεται κυκλικό χωρίς όρια. Μια τέτοια σφαιρική δομή παρουσιάζει μια ηλεκτραρνητική επιφάνεια η οποία καταλήγει σε μια πολύ πλούσια χημεία. Παρομοίως η παρουσία επταγώνων και οκταγώνων μπορούν να παράξουν υλικά τύπου Schwarzite ή δίκτυα νανοσωλήνων με μικροπόρους όπου μπορούν να λάβουν χώρα

αντιδράσεις. Η ύπαρξη κενών επίσης αλλάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γραφιτικού συστήματος παράγοντας συστήματα 'αντίδοτου'. Στα φύλλα γραφίτη οι πιο κοινές ατέλειες είναι: κενά, ζευγάρια πενταγώνων-επταγώνων, βρόχοι, παρεμβολές. Ενώ τα ζευγάρια πενταγώνου-επταγώνου και οι βρόχοι προστατεύουν τη συνδεσιμότητα στο γραφένιο, οι παρεμβολές και τα κενά δεν το κάνουν.

Γενικά ατέλειες εντός αυτών των δομών μπορούν να διαχωριστούν σε πέντε διαφορετικές κατηγορίες (Σχήματα 5.1 και 5.2):

- a) Δομικές ατέλειες, όπου αναφέρονται στις ατέλειες που στρεβλώνουν σημαντικά την κυρτότητα του εξάγωνου ανθρακικού πλέγματος. Αυτές οι ατέλειες προκαλούνται συνήθως με την παρουσία μη εξαγωνικών δακτυλίων που περιτριγυρίζονται από εξαγωνικούς δακτύλιους.

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

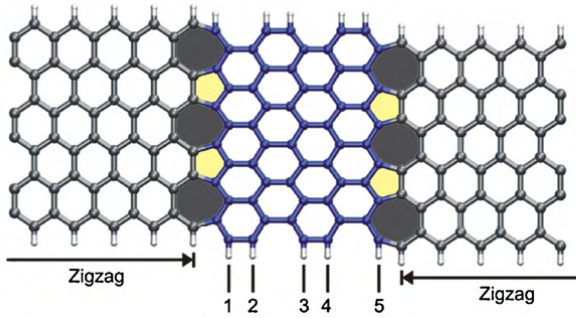
- c) Ατέλειες που προκαλούνται από προσμίξεις, προέρχονται από άτομα που αντικαθιστούν τον άνθρακα και είναι ενσωματωμένα στο γραφιτικό πλέγμα. Στην περίπτωση αυτή έχει αποδειχθεί ότι άτομα αζώτου (N) και βορίου (B) μπορούν να εισχωρήσουν στο εξάγωνο ομοιοπολικό

υβριδικό πλέγμα άνθρακα. Και στις δυο προσμίξεις η χημική δραστηριότητα της επιφάνειας του γραφενίου αυξάνεται στη μια περίπτωση διότι το N έχει ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω από τον άνθρακα και στην άλλη περίπτωση διότι το B έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από τον άνθρακα. Συνεπώς αυτού του τύπου οι ατέλειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να ρυθμίζουν τον τύπο της αγωγιμότητας στα υλικά αυτά, κυμαινόμενα από n-τύπου ανάταση (με υποκατάστατο πρόσμιξη αζώτου), σε p-τύπου αγωγιμότητα (με υποκατάστατο άτομα βορίου στο πλέγμα).

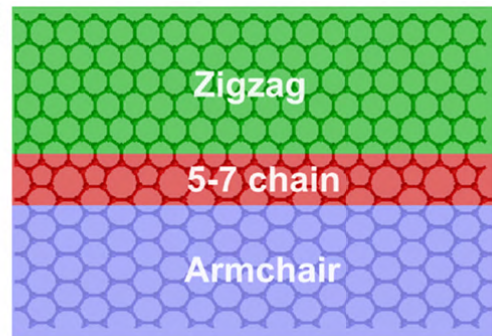
d) Ατέλειες λόγω μη ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα, προκαλούνται από την παρουσία υψηλής διαδραστικότητας ατόμων άνθρακα, όπως ταλαντευόμενους δεσμούς, αλυσίδες άνθρακα, παρεμβολές (ελεύθερα άτομα παγιδευμένα ανάμεσα σε δυο SWCNTs ή ανάμεσα σε δυο φύλλα γραφενίου), άκρες (ανοιχτοί νανοσωλήνες), προσμίξεις ατόμων άλλων στοιχείων και κενά. Αυτές οι ατέλειες παρατηρούνται συνήθως με ένα HRTEM, όταν το προσροφημένα άτομα σε αυτές τις διαδραστικές τοποθεσίες έχουν απομακρυνθεί από την ενέργεια δέσμης ηλεκτρονίων. Έχει αποδειχθεί ότι η δημιουργία τέτοιων ατελειών προωθούν το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών νανοσωλήνα και ενεργοποιούν την συνένωση νανοσωλήνων. Δεν έχει αποδειχθεί όμως ακόμα κάτι τέτοιο για το γραφένιο, και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα πάνω σε αυτό.

e) Αναδίπλωση υψηλής τάσης στο γραφένιο (σχηματισμός βρόχου), η οποία μπορεί να μειωθεί με την ανόπτηση δυο παρακείμενων στρωμάτων γραφενίου. Αυτοί οι τύποι βρόχων έχουν συχνά παρατηρηθεί σε θερμική ανόπτηση που συμβαίνει σε θερμοκρασίες πάνω από τους 1500°C, αλλά η χημική τους διαδραστικότητα και οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες δεν έχουν αποδειχθεί λεπτομερώς.

(a) Z-5-Z hybrid structure

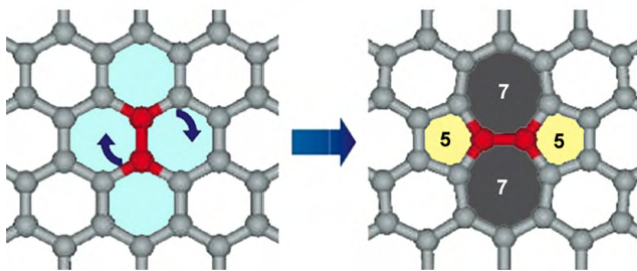


(b)



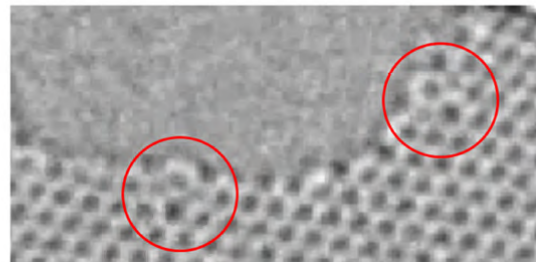
(c)

Stone-Thower-Wales Defect



(d)

AC-HRTEM of a 5-7-7-5 Defect

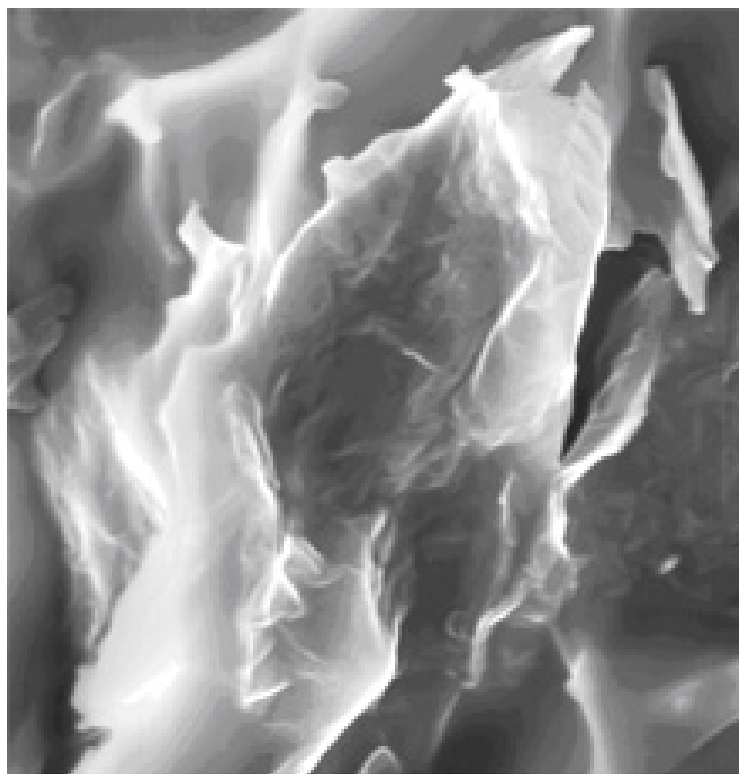


Σχήμα 5. 2: Ατέλειες με χρήσιμες ιδιότητες

6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

6.1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Απλώνοντας ένα μικρό ποσό γραφενίου σε κάποιο πολυμερές, οι ερευνητές έφτιαξαν σκληρά και ελαφρά υλικά. Η ηλεκτρική συμπεριφορά στα σύνθετα μπορεί να αντέξει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό,τι τα πολυμερή από μόνα τους (Εικόνα 6.1).



Εικόνα 6. 1: Άποψη, από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, σύνθετου πολυμερούς με φύλλα γραφενίου

Τα πολυμερή μπορούν να εγχυθούν με νανοσωλήνες άνθρακα για να φτιάξουν υλικά με παρεμφερείς ιδιότητες. Επίσης το γραφένιο ενδέχεται να έχει μικρότερη τοξικότητα από νανοσωλήνες άνθρακα. Μια δημοσίευση διαπίστωσε ότι μεγάλοι νανοσωλήνες άνθρακα προκαλούν τις ίδιες τοξικές αντιδράσεις σε ποντίκια, όπως αυτές του αμιάντου. Η ανησυχία είναι ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να μιμούνται τις ίνες αμιάντου, οι οποίες είναι αρκετά λεπτές για να διεισδύσουν στους πνεύμονες και να προκαλούν καρκίνο. Το γραφένιο, από την άλλη πλευρά, το οποίο είναι ένα νανόμετρο μόνο σε πάχος, είναι αρκετά μεγάλο στις δύο άλλες διαστάσεις, και δεν θα είναι σε θέση

να περάσει από τα εμπόδια του αίματος στον εγκέφαλο ή στα κύτταρα όπως αναφέρουν διακεκριμένες επιστημονικές ομάδες.

Τα πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου είναι ιδανικά για ελαφριές δεξαμενές βενζίνης και πλαστικά δοχεία που διατηρούν τη φρεσκάδα των τροφίμων για εβδομάδες. Θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να φτιάξουν ελαφρύτερα και με μικρότερη κατανάλωση καυσίμων αεροσκάφη και εξαρτήματα αυτοκινήτων, καθώς και ισχυρότερες ανεμογεννήτριες, ιατρικά εμφυτεύματα, και αθλητικό εξοπλισμό. Επιπλέον, είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να φτιαχτούν διαφανής αγωγιμες επιστρώσεις για ηλιακές κυψελίδες και οθόνες.

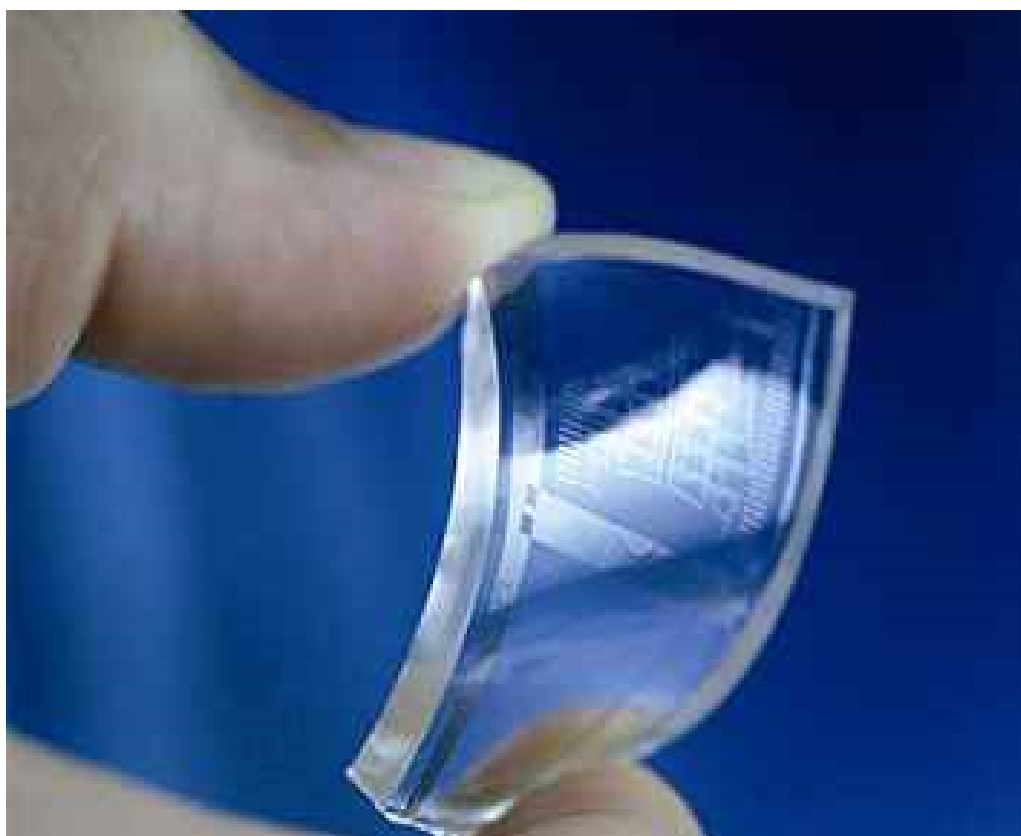
Η ανάπτυξη αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης προσπάθειας έρευνας για να δημιουργήσουν πολυμερή ενισχυμένα με νανοσωματίδια. Ίνες άνθρακα και ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για την ενίσχυση πολυμερών (π.χ. το fiberglass). Σε αντίθεση με τις ίνες, όμως, ένα πολύ μικρό ποσό των νανοσωματιδίων (λιγότερο από το 2% του όγκου του σύνθετου) είναι αρκετό για να κάνει το πολυμερές ισχυρότερο και ανθεκτικότερο στη θερμότητα. Επειδή χρησιμοποιείται λιγότερο υλικό πληρώσεως, το σύνθετο μπορεί να διατηρήσει την ικανότητα τανισμού και τη διαφάνεια το πολυμερούς.

Τα νανοσωματίδια από πηλό και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σημαντικά υλικά για χρήση σε πολυμερή σύνθετα. Αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν ήδη φτιάξει κάποια τμήματα κινητήρα από σύνθετα πηλού-νάιλον, τα οποία είναι ισχυρότερα και μπορεί να αντέξουν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό,τι μπορεί το νάιλον. Πολυμερή με έγχυση νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιούνται για να φτιαχτούν ρόπαλα του μπίτζμπολ και μπάστονια του γκολφ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μέρη του αυτοκινήτου, όπως λαβές και φτερά. Αλλά λόγω του υψηλού κόστους των νανοσωλήνων άνθρακα έχουν περιορισμένη χρήση.

Αναφέρεται ότι για όλες τις ιδιότητες που καταδεικνύονται τα φύλλα γραφενίου είναι ίδιες ή ανώτερες από τους νανοσωλήνες. Χρησιμοποιώντας τα ίδια πολυμερή, δημιουργήθηκαν δύο σύνθετα υλικά, που το πρώτο περιέχει 1% κατά βάρος των νανοσωλήνων άνθρακα, και το δεύτερο περιέχει το ίδιο ποσό γραφενίου. Προσθήκη γραφενίου στο πολυμερές το καθιστά 80% σκληρότερο, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα, λίγο περισσότερο από 50% πιο σκληρό. Το σύνθετο γραφένιο θα μπορούσε να αντέξει 30°C περισσότερο, σε σύγκριση με το σκέτο πολυμερές, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν αυξάνουν τη σταθερότητα της θερμοκρασίας.

6.2. ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΟΘΟΝΩΝ ΚΑΙ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

Το γραφένιο είναι εύκαμπτο και εξαιρετικά καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Θα μπορούσε λοιπόν να βρει χρήση σε εύκαμπτες οθόνες υπολογιστή (Εικόνα 6.2), σε μοριακά ηλεκτρονικά και σε νέες ασύρματες επικοινωνίες.



Εικόνα 6. 2: Εύκαμπτη οθόνη από σύνθετο πολυμερές με γραφένιο

Η κατασκευή υψηλής ποιότητας φύλλων γραφενίου είναι συνήθως μια αργή, επίπονη διαδικασία, όμως τελευταία αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν ανακαλύψει τρόπους για να φτιαχτούν κυκλώματα γραφενίου, χρησιμοποιώντας τεχνικές δανεισμένες από την κατασκευή μικροτσιπ, για μαζική παραγωγή.

Χρησιμοποιώντας τεχνικές που συναντάμε στην κατασκευή των τσιπ χαράσσονται ολοκληρωμένα κυκλώματα πάνω στην επιφάνεια νικελίου. Καθώς σχηματίζονται στρώματα γραφενίου, αυτά παίρνουν το σχήμα του κυκλώματος που θέλουμε.

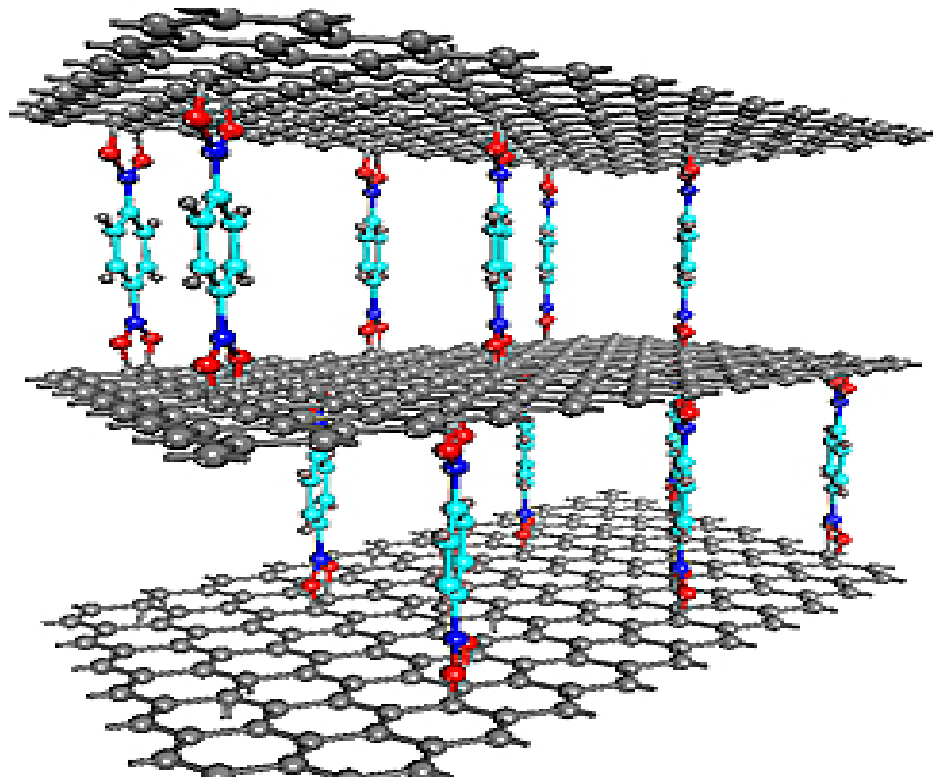
Ο Kim και οι συνάδελφοί του, έδειξαν ότι το γραφένιο που σχηματίζεται

από την απόθεση χημικού ατμού, διατηρεί εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες ακόμη και όταν λυγίζεται.

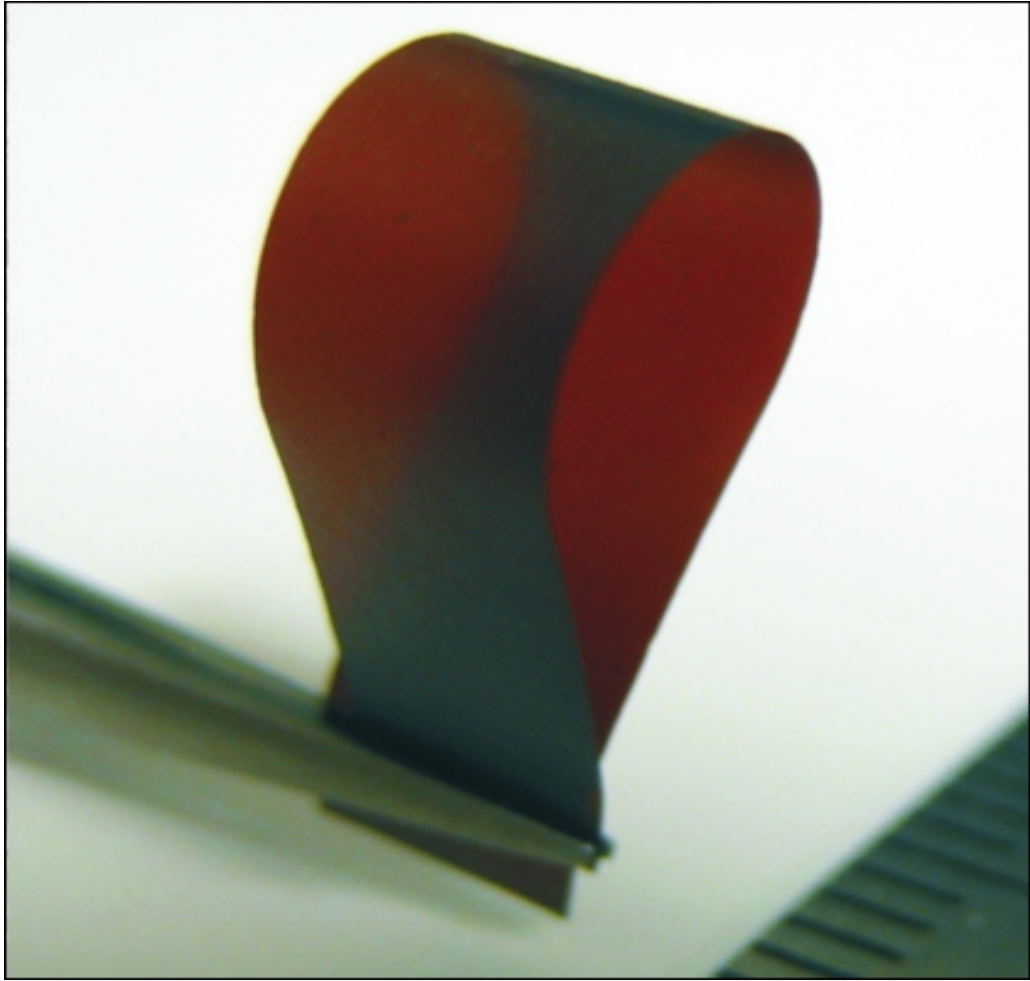
Τα τελικά φύλλα γραφενίου πάνω σε πολυμερές πλαστικό έχουν τόσο μικρό πάχος ώστε να παραμένουν διαφανή και να μπορούν να κάμπτονται ή να τεντώνονται, ανάλογα με το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή τους. Η νέα τεχνική θα μπορούσε να αξιοποιηθεί αρχικά για την ανάπτυξη ελαστικών οθονών, στις οποίες το γραφένιο θα υποκαθιστά το ακριβό και άκαμπτο οξείδιο τιτανίου-ίνδιου. Αργότερα, όταν θα υπάρχουν τεχνικές για την παραγωγή ποιοτικών φύλλων γραφενίου σε μεγάλες διαστάσεις, όπως προβλέπεται ο άνθρακας θα αρχίσει να αντικαθιστά το πυρίτιο σε όλες τις εφαρμογές της ηλεκτρονικής.

6.3. ΥΦΑΝΣΗ

Ένα νέο υλικό που δημιουργήθηκε, το οξείδιο του γραφενίου (Σχήμα 6.1), μπορεί να διπλωθεί, να ζαρωθεί και να τεντωθεί, παρόλο ότι έχει το ίδιο πάχος με το συνηθισμένο χαρτί (μόλις ένα χιλιοστό του χιλιοστού) είναι πολύ δύσκαμπτο και εξαιρετικά ανθεκτικό. Επιπλέον, θεωρείται ότι το υλικό αυτό που βασίζεται σε μια ένωση του άνθρακα μπορεί να προσαρμοστεί για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης και της μοριακής αποθήκευσης, σαν ιοντικού αγωγού και σαν υπερπυκνωτή.



Σχήμα 6. 1: Απεικόνιση οξειδίου του γραφενίου



Εικόνα 6. 3: Χαρτί από φύλλα γραφενίου

Εντούτοις, μια ομάδα από το Βορειοδυτικό Πανεπιστήμιο στο Σικάγο συμπεριλαμβανομένου και του Rodney Ruoff έχει ανακαλύψει ότι μεγάλες ποσότητες οξειδωμένου γραφενίου μπορούν να 'υφανθούν' μαζί, και να δημιουργήσουν έναν νέο τύπο 'χαρτιού' (Εικόνα 6.3) που είναι πιο δύσκαμπτο και ισχυρότερο από άλλα λεπτά υλικά. Συγκεκριμένα δημιούργησαν το νέο υλικό από επικαλυπτόμενα φύλλα οξειδίου του γραφενίου, ενωμένα όπως τα κεραμίδια μιας στέγης χάρη σε δεσμούς υδρογόνου. Επίσης, διπλώνεται σχετικά εύκολα αλλά σκίζεται πολύ δύσκολα.

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

Ο κανονικός γραφίτης έχει μια λεπτή δομή, που χρειάζεται μόνο μια

μικρή πλευρική δύναμη για να διασπαστεί σε κανονικά λεπτά στρώματα. Αντιθέτως, τα στρώματα στο οξειδίο του γραφενίου αναμειγνύονται το ένα με το άλλο και 'ρυτιδώνουν' σε μεγαλύτερες κλίμακες. Αυτό επιτρέπει στο φορτίο να κατανεμηθεί σε όλη τη δομή, γι αυτό και η δομή αυτή γίνεται πιο ισχυρή από το φύλλο του γραφίτη και το φύλλο από νανοσωλήνες άνθρακα.

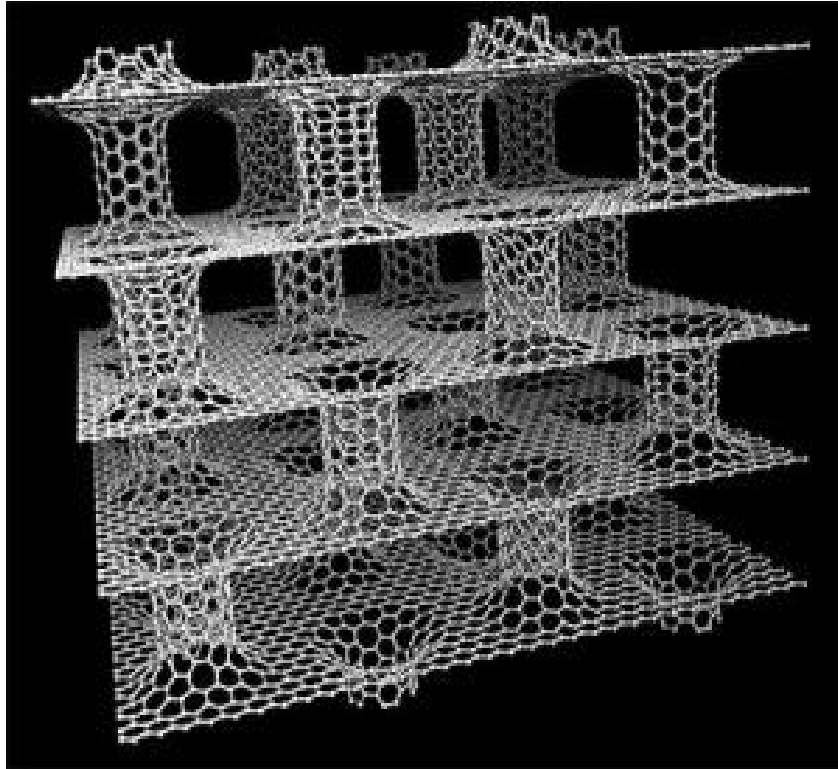
Η περιπλεγμένη δομή αφήνει, επίσης, μεμονωμένη μετατόπιση των στρωμάτων το ένα πάνω από το άλλο, έτσι ώστε τα συλλογικά στρώματα να γίνονται εύκαμπτα. Αλλά το πιο σπουδαίο είναι ότι το 'χαρτί' μπορεί χημικά να συντονιστεί με την αλλαγή της ποσότητας του οξυγόνου στα στρώματα. Η μείωση της περιεκτικότητας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

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

6.4. ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Μια ομάδα Ελλήνων ερευνητών σχεδίασε ένα νέο υλικό από φύλλα γραφενίου, με στόχο την αποθήκευση υδρογόνου, ανακάλυψη που μπορεί να επιταχύνει την ανάπτυξη οχημάτων, τα οποία χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως εναλλακτική πηγή ενέργειας. Το νέο υλικό σχεδόν πληρεί τις προδιαγραφές του υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, σχετικά με την αποθήκευση του υδρογόνου, που είναι εκρηκτικό αέριο.

Οι Κρητικοί ερευνητές Γιώργος Δημητρακάκης, Εμμανουήλ Τυλιανάκης και Γιώργος Φρουδάκης, σε εργασία τους, αναφέρουν ότι οι επιστήμονες, εδώ και καιρό, αναζητούν τρόπους για να χρησιμοποιήσουν νανοσωλήνες άνθρακα με στόχο την αποθήκευση υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμων των αυτοκινήτων. Στόχος των ερευνών είναι η χρήση αυτών των νανοσωλήνων, ως αποθηκευτικών χώρων στην επόμενη γενιά κυψελών καυσίμων.



Σχήμα 6. 2: Η νανοδομή από συνδυασμό φύλλων γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα για αποθήκευση υδρογόνου που δημιουργήθηκε από Έλληνες ερευνητές

Οι Έλληνες ερευνητές χρησιμοποίησαν ηλεκτρονικούς υπολογιστές για να σχεδιάσουν μια μοναδική δομή αποθήκευσης υδρογόνου, που αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου, τα οποία στη συνέχεια σταθεροποιούνται από κάθετες στήλες νανοσωλήνων άνθρακα (Σχήμα 6.2). Επίσης, πρόσθεσαν ιόντα λιθίου στο σχεδιασμό του νέου υλικού για να βελτιώσουν την αποθηκευτική του δυνατότητα.

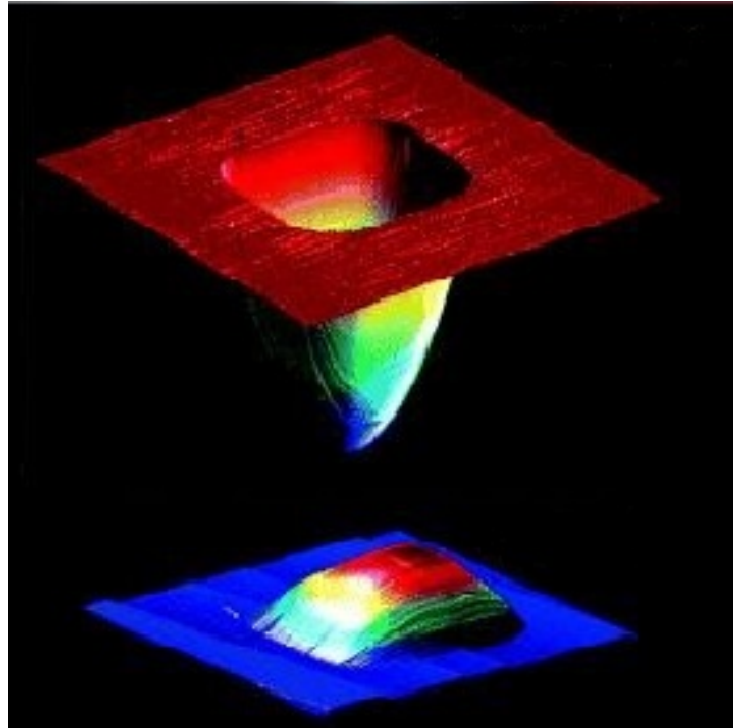
Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις των τριών επιστημόνων, το νέο υλικό (pillared graphene) μπορεί θεωρητικά να αποθηκεύσει μέχρι 41gr. υδρογόνου ανά λίτρο, σχεδόν καλύπτοντας τις αντίστοιχες προδιαγραφές του αμερικανικού υπουργείου Ενέργειας (45gr. ανά λίτρο) για εφαρμογές στις μεταφορές. Το επόμενο βήμα, κατά τους ερευνητές, θα είναι η κατασκευή του νέου υλικού και η δοκιμασία του στην πράξη.

6.5. ΛΕΠΤΟ ΜΠΑΛΟΝΙ ΑΝΘΡΑΚΑ

Χρησιμοποιώντας το γραφένιο, ερευνητές του Πανεπιστημίου Cornell στις ΗΠΑ δημιούργησαν μια μεμβράνη σαν μπαλόνι που έχει πάχος μόνο ένα

άτομο (Σχήμα 6.3), αλλά είναι αρκετά δυνατή ώστε να αντέχει σε εσωτερικές πιέσεις αρκετών ατμοσφαιρών.

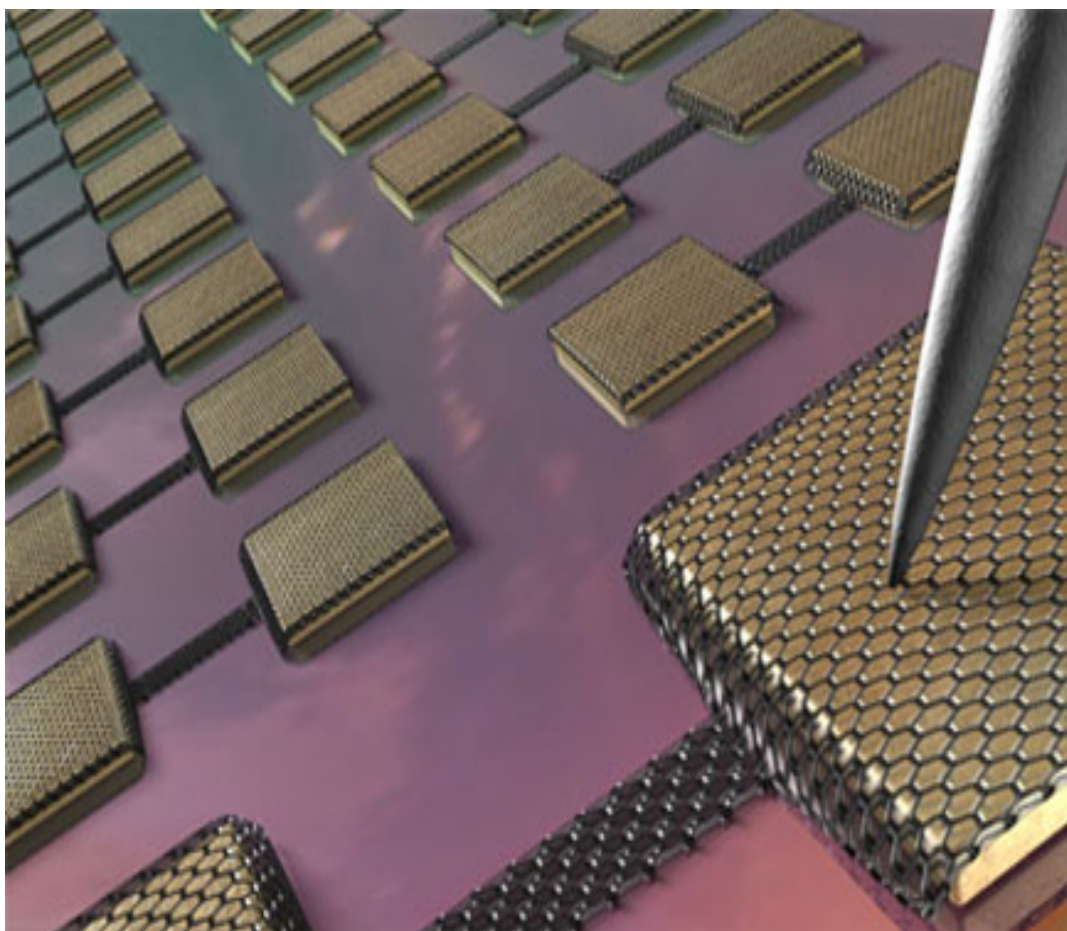
Σε αντίθεση με τα λαστιχένια μπαλόνια, τα οποία ο αέρας διαρρέει, έστω και με μικρή ταχύτητα, το μπαλόνι από γραφένιο είναι τόσο αδιαπέραστο ώστε συγκρατεί ακόμα και τα πολύ μικρά άτομα του αερίου ήλιου.



Σχήμα 6. 3: Μπαλόνι γραφενίου

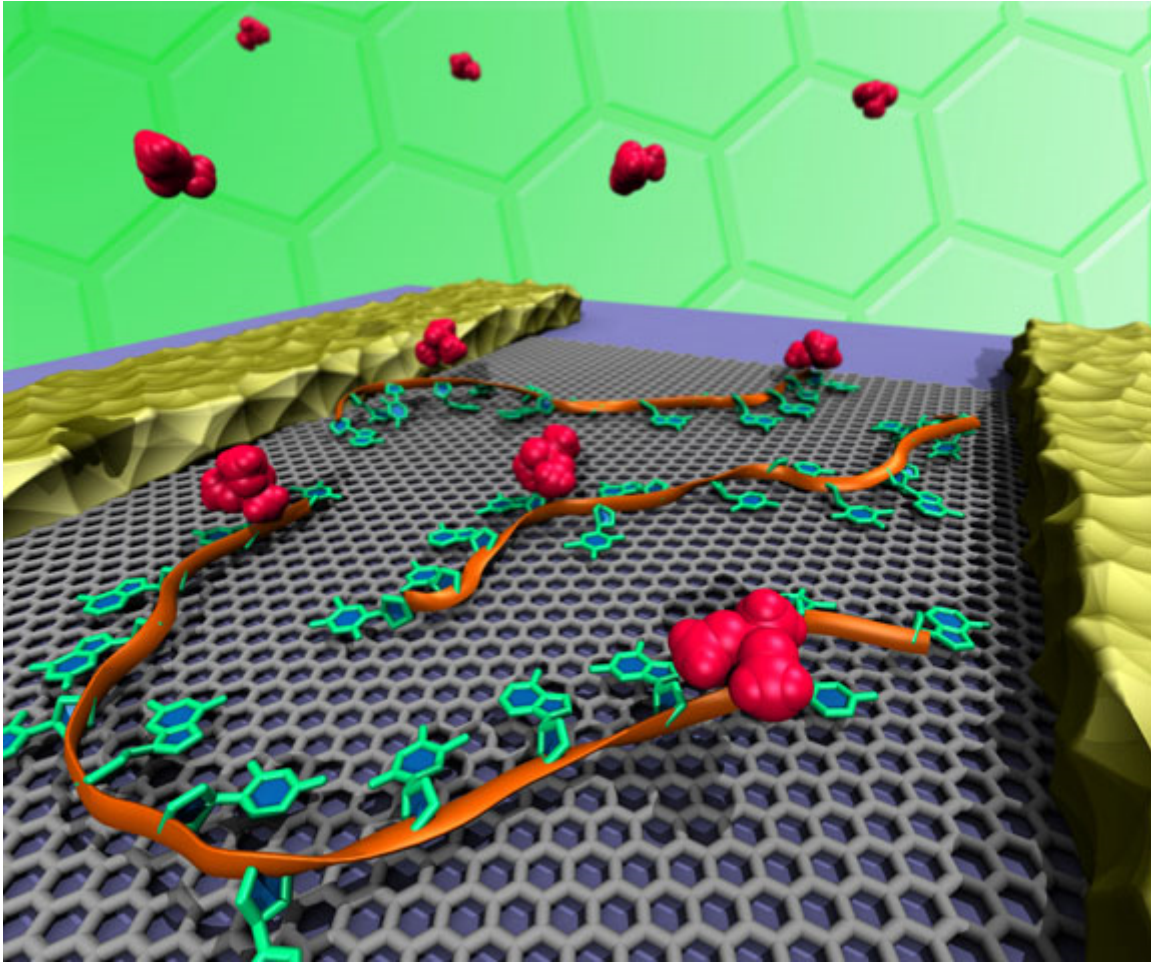
6.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το γραφένιο είναι ένα μοναδικό υλικό διότι παρουσιάζει μια εκπληκτική μεταφορά ηλεκτρονίων σε θερμοκρασίες δωματίου, όπου τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως σωματίδια χωρίς μάζα που δεν διασκορπίζονται. Συνεπώς οι επικείμενες εφαρμογές αυτών των υλικών είναι στα ηλεκτρονικά όπως με την κατασκευή υπερταχείων τρανζίστορ (Σχήμα 6.4) ικανά να λειτουργήσουν σε συχνότητες της τάξεως των terra-hertz (THz).



Σχήμα 6. 4: Τρανζίστορ γραφενίου με κατάλληλη διάταξη για την δημιουργία μικροσίπ

Η μικρή τους χωρητικότητα είναι επίσης σημαντική στην κατασκευή βιο-αισθητήρων ή χημικών αισθητήρων εξαιτίας του ότι απορρέουν χαμηλές τιμές σήματος για να διαδώσουν συχνότητα (Σχήμα 6.5). Όμως, λόγω του μεγάλου αριθμού των διαδραστικών ακμών των φύλλων γραφενίου, είναι αναμενόμενο ότι οι ικανότητες τους σαν αισθητήρες να είναι μεγαλειώδης. Επιπλέον, εφαρμόζοντας διαφορετικό περιστροφικό προσανατολισμό στις ακμές, το χάσμα ζωνών των νανοφύλλων μπορεί να είναι ελεγχόμενο, κι έτσι έχουμε τη δυνατότητα κατασκευής καινοτόμων και ταχύτερων ηλεκτρονικών νανοσυσκευών με εξαιρετικές ικανότητες ως αισθητήρες. Πρέπει να γίνει έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση οδηγούμενη και από τη θεωρητική αλλά και από την πειραματική σκοπιά αν και ήδη υπάρχουν κάποια ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Ο Lin και η ομάδα του έδειξαν πως η παραγωγή γραφενίου σε κλίμακα πλακιδίων (κυκλωμάτων) υπό κάποιες συνθήκες είναι πιθανή και τέτοια κυκλώματα έχουν πεδίο συχνοτήτων 100 GHz.



Σχήμα 6. 5: Βιοαισθητήρας γραφενίου

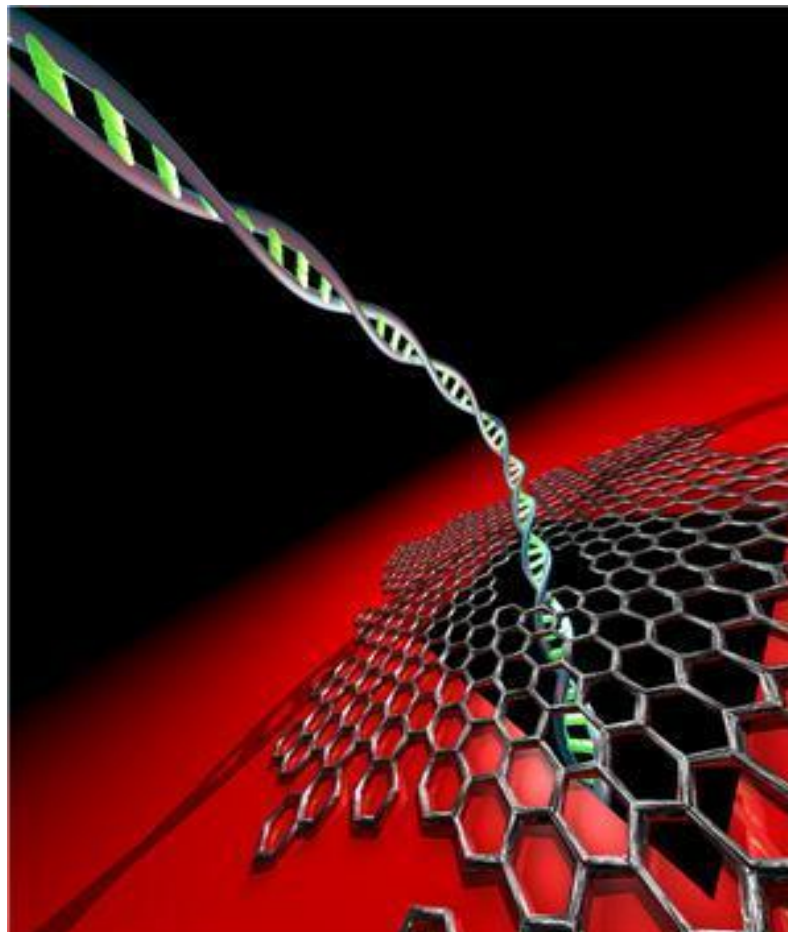
Εκτός από τα τρανζίστορ, τα φύλλα γραφενίου θα μπορούσαν να έχουν εφαρμογές σε νανο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα. Ένα παράδειγμα από αυτά είχε αναφερθεί από το Wei και την ομάδα του, όπου παρήγαγαν ένα νανο-ηλεκτρομηχανικό διακόπτη από φύλλο γραφενίου λίγων στρωμάτων με καλή αναστρεπτικότητα το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρονική δίοδος.

Από την πλευρά της επιστήμης των υλικών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα πλήρωσης στην κατασκευή ισχυρών σύνθετων πολυμερών, υψηλής αγωγιμότητας διαφανή φιλμ, υψηλής θερμικής αγωγιμότητας πολυμερή και άλλα σύνθετα με διαφορετικά μέταλλα και κεραμικά. Η παρουσία ατελειών και προσμίξεων, είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν ως σημεία κατάλυσης για ειδικά βιο-μόρια ‘προσκόλλησης’, φάρμακα, βαρέα μέταλλα, και άλλα είδη.

Μια άλλη εφαρμογή του γραφενίου είναι ως το λεπτότερο δυνατό φιλμ στήριξης για HRTEM, αυτό έχει δείξει ότι επιτρέπει, για παράδειγμα, την παρατήρηση των μεμονωμένων προσμίξεων ατόμων άλλων στοιχείων πάνω στο γραφένιο και ατομική αναλυτική απεικόνιση των μαλακών και σκληρών διεπαφών. Αυτά τα πλέγματα από φιλμ γραφενίου μπορούν εύκολα να

φτιαχτούν σε ένα εργαστήριο μεταφέροντας νιφάδες γραφενίου πάνω σε πλέγματα TEM και έχουν αρχίσει να είναι εμπορικά διαθέσιμα. Επίσης τα φιλμ γραφενίου λίγων στρωμάτων προσφέρουν κι αυτά πλεονεκτήματα στα TEM.

Υπάρχουν πολυάριθμες προκλήσεις που πρέπει να επιτευχθούν. Από αυτή την άποψη, ο όγκος παραγωγής φύλλων γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί με το 'κόψιμο' νανοσωλήνων άνθρακα αλλά πρέπει να πραγματοποιηθούν περαιτέρω έρευνες για αυτό. Ακόμα, οι μόλις αναδυόμενες επιστήμες, της Χημείας των Ακμών και της Φυσικής των Νανοϋλικών μπορούν να οδηγήσουν σε : (α) νέες αντιδράσεις κατάλυσης , (β) κατασκευές αισθητήρων, (γ) την παραγωγή τρανζίστορ επίδρασης πεδίου , (δ) την παραγωγή ηλεκτροδίων για μπαταρίες Li-ion , (ε) τη συναρμολόγηση φίλτρων βαρέων μετάλλων , (ζ) την κατασκευή υψηλής αγωγιμότητας διάφανων πολυμερικών συνθέτων και άλλων συνθέτων με μέταλλα και κεραμικά , (η) διανομείς φαρμάκων κ.α.. Όμως χρειάζεται η ανάπτυξη της μηχανικής ελέγχου των ατελειών προκειμένου να ρυθμίζονται ομαλά οι χημικές, ηλεκτρονικές, μηχανικές, μαγνητικές και θερμικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου.



Σχήμα 6. 6: Πορώδες γραφένιο που συμβάλει στον έλεγχο αλυσίδας DNA

Το πορώδες γραφένιο ή χημικά ενεργοποιημένο γραφένιο με ‘τρύπες’, που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως antidots, πρέπει επίσης να μελετηθεί λεπτομερώς. Αυτό το ‘πορώδες’ υλικό, είναι πιθανόν, να έχει εφαρμογή στην κατάλυση, στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων, στους αισθητήρες και άλλες χρήσεις (Σχήμα 6.6). Το πορώδες γραφένιο με ελεγχόμενη παθητικότητα των ταλαντευόμενων δεσμών στους πόρους έχει προβλεφθεί ότι είναι μια πολύ επιλεκτική μεμβράνη διαχωρισμού αερίου. Στο πλαίσιο αυτό, οι θεωρητικοί μελετητές μπορούν να εστιάσουν στην χρησιμοποίηση των φύλλων γραφενίου ως κατασκευαστικών δομικών μπλοκ για να δημιουργήσουν πιο περίπλοκα δύο διαστάσεων και τριών διαστάσεων δίκτυα, τα οποία θα έχουν σίγουρα σαν αποτέλεσμα νέα πορώδη υλικά με πρωτοφανείς μηχανικές, χημικές, μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.

7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

7.1. ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η δικτυωτή κυψέλη του γραφενίου, η οποία θεωρείται ότι έχει πάχος $t = 0.34\text{nm}$ στην συγκεκριμένη ανάλυση, χαρακτηρίζεται από μία επαναλαμβανόμενη στοιχειώδη κυψελίδα η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 7.1. Η στοιχειώδης αυτή κυψελίδα ορίζεται γεωμετρικά από τα διανύσματα \mathbf{r}_1 και \mathbf{r}_2 με το παρακάτω μέτρο:

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

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

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

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

$$\mathbf{r}_1 = r_0[3/2 \quad \sqrt{3}/2 \quad 0]^T \quad (7.3)$$

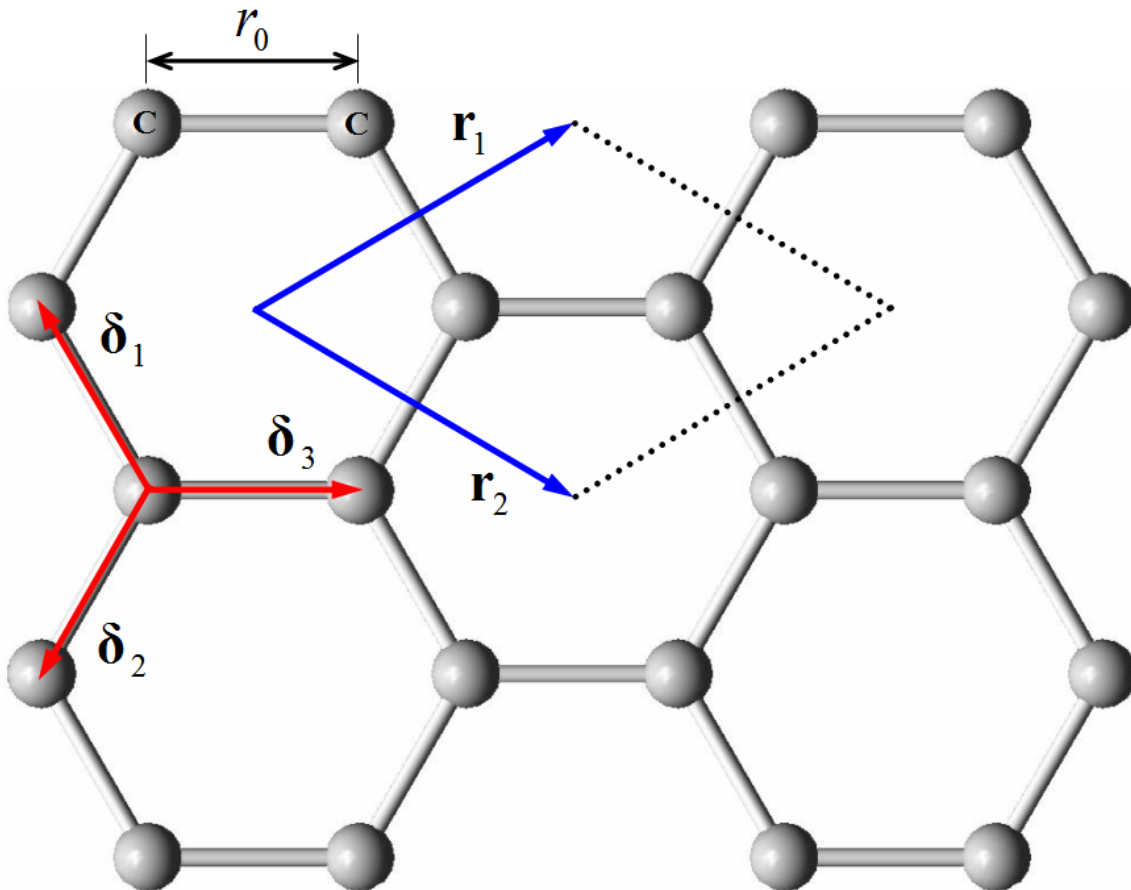
$$\mathbf{r}_2 = r_0[3/2 \quad -\sqrt{3}/2 \quad 0]^T \quad (7.4)$$

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

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

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

$$\boldsymbol{\delta}_3 = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/3 \quad (7.7)$$



Σχήμα 7. 1: Γεωμετρικός ορισμός γραφενίου

7.2. ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ

Η συνολική δυναμική ενέργεια των ΦΓ λόγω των διατομικών τους αλληλεπιδράσεων, υποθέτοντας μικρές παραμορφώσεις και υιοθετώντας της πιο απλές αρμονικές μορφές, δίνεται από την συνάρτηση [18]:

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

όπου το U_r εκφράζει την ενέργεια λόγω του εφελκυσμού των δεσμών, το U_θ

εκφράζει την ενέργεια λόγω κάμψης της γωνίας των δεσμών και το U_τ την ενέργεια λόγω στρέψης γωνίας των δεσμών και την περιστροφή τους εκτός επιπέδου. Οι παραπάνω ενέργειες δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις, αντίστοιχα [19]:

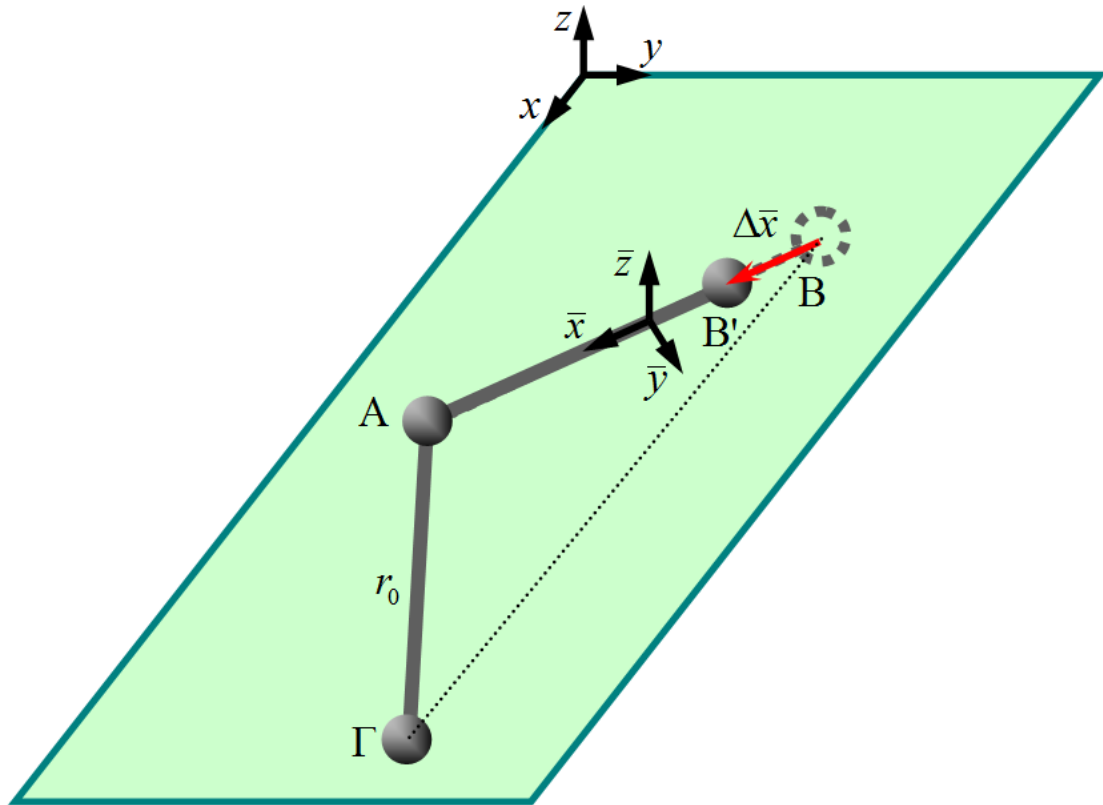
$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (7.9)$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta \theta)^2 \quad (7.10)$$

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

όπου k_r , k_θ και k_τ είναι οι σταθερές δύναμης ένεκα του εφελκυσμού των δεσμών, της κάμψης της γωνίας των δεσμών, της στρέψης της γωνίας των δεσμών, αντίστοιχα και Δr , $\Delta \theta$ και $\Delta \phi$ εκφράζουν τη μεταβολή του μήκους του δεσμού, την μεταβολή της γωνίας κάμψης των δεσμού και τη μεταβολή της γωνίας στρέψης των δεσμών, αντίστοιχα. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι $k_r = 652 \text{ nN nm}^{-1}$, $k_\theta = 0.876 \text{ nN nm rad}^{-2}$ και $k_\tau = 0.278 \text{ nN nm rad}^{-2}$ [20].

Ας υποθέσουμε ότι η νανοδομή C-C-C του Σχήματος 7.2 βρίσκεται σε ισορροπία. Οι αρχικές θέσεις των ατόμων του άνθρακα δηλώνονται με τα γράμματα A, B και Γ και ορίζονται στο γενικό καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (x,y,z). Οι αποστάσεις AB και AΓ είναι προφανώς ίσες με r_0 . Το Σχήμα 7.2α παρουσιάζει τον εφελκυσμό του ενός δεσμού που οδηγεί σε παραμόρφωση της C-C-C νανοδομής από το αρχικό της σχήμα ABΓ στο παραμορφωμένο AB'Γ.



Σχήμα 7.2α: Εφελκυσμός των δεσμών (Bond Stretching) των ατόμων του άνθρακα από τα οποία αποτελείται ένα φύλλο γραφενίου

Να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι όλες οι θέσεις των ατόμων άνθρακα παραμένουν στο επίπεδο xy παρά την παραμόρφωση. Η συγκεκριμένη παραμόρφωση θα μπορούσε να εκφραστεί σε ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2α. Ο άξονας \bar{x} του συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων συμπίπτει με την γραμμή όπου ενώνει τις αρχικές θέσεις άνθρακα A και B. Η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην ναοδομή δίνεται από την Εξίσωση (7.9) η οποία μπορεί να ξαναγραφτεί με βάση το προαναφερθέν σύστημα συντεταγμένων ως:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta \bar{x})^2 \quad (7.12)$$

όπου $\Delta \bar{x}$ είναι η μετατόπιση του σημείου B' κατά μήκος του άξονα \bar{x} .

Τώρα ας υποθέσουμε ότι η ναοδομή C-C-C υποβάλλεται σε μία παραμόρφωση της γωνίας των δεσμών από τη μορφή ABΓ στη μορφή AB'Γ όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2β. Να σημειωθεί ότι ο παραμορφωμένος δεσμός παραμένει στο επίπεδο xy και διατηρεί το μήκος του r_0 . Αυτή η κάμψη της

γωνίας των δεσμών μπορεί να εκφραστεί σε ένα νέο σύστημα τοπικών συντεταγμένων $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ όπως φαίνεται στο σχήμα 2β. Ο άξονας \tilde{x} του συγκεκριμένου συστήματος συμπίπτει με την γραμμή που ενώνει τις αρχικές θέσεις των αντικριστών ατόμων άνθρακα Β και Γ ενώ ο \tilde{y} άξονας είναι κάθετος στο επίπεδο ΑΒΓ. Για μικρές τάσεις η γωνιακή μεταβολή των δεσμών είναι:

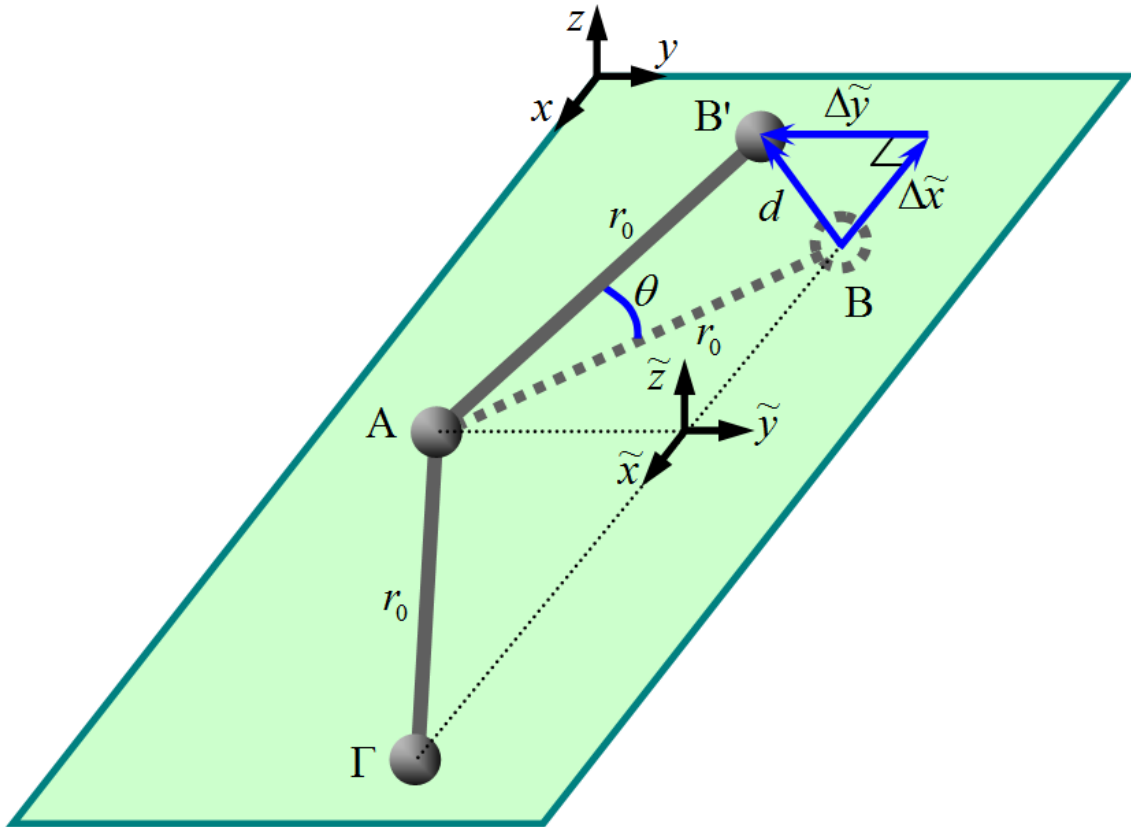
$$\Delta\theta = \frac{d}{r_0} \quad (7.13)$$

ή

$$\Delta\theta = \frac{\sqrt{(\Delta\tilde{x})^2 + (\Delta\tilde{y})^2}}{r_0} \quad (7.14)$$

όπου d είναι η απόσταση ΒΒ'. Οι όροι $\Delta\tilde{x}$ και $\Delta\tilde{y}$ υποδηλώνουν την μετατόπιση της θέσης Β κατά μήκος των αξόνων \tilde{x} και \tilde{y} , αντίστοιχα. Η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην νανοδομή δίνεται από την Εξίσωση (7.10). Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση (7.14) και σύμφωνα με το τοπικό σύστημα συντεταγμένων $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ μπορεί να πάρει την μορφή:

$$U_\theta = \frac{1}{2} \frac{k_\theta}{r_0^2} (\Delta\tilde{x})^2 + \frac{1}{2} \frac{k_\theta}{r_0^2} (\Delta\tilde{y})^2 \quad (7.15)$$



Σχήμα 7.2β: Κάμψη γωνίας των δεσμών (Bond Angle Bending) των ατόμων του άνθρακα από τα οποία αποτελείται ένα φύλλο γραφενίου

Τελικά ας υποθέσουμε την παραμόρφωση της γωνίας στρέψης των δεσμών της νανοδομής C-C-C η οποία οδηγεί στην μορφή AB'Γ που φαίνεται στο Σχήμα 7.2γ. Να τονισθεί στο σημείο αυτό ότι η νέα θέση B' του άνθρακα δεν ανήκει στο επίπεδο xy και ότι οι παραμορφωμένοι δεσμοί διατηρούν το αρχικό τους μήκος r_0 . Με βάση το τοπικό σύστημα συντεταγμένων και την υπόθεση μικρών μετατοπίσεων η μεταβολή της γωνίας στρέψης των δεσμών δύναται να εκφραστεί ως εξής:

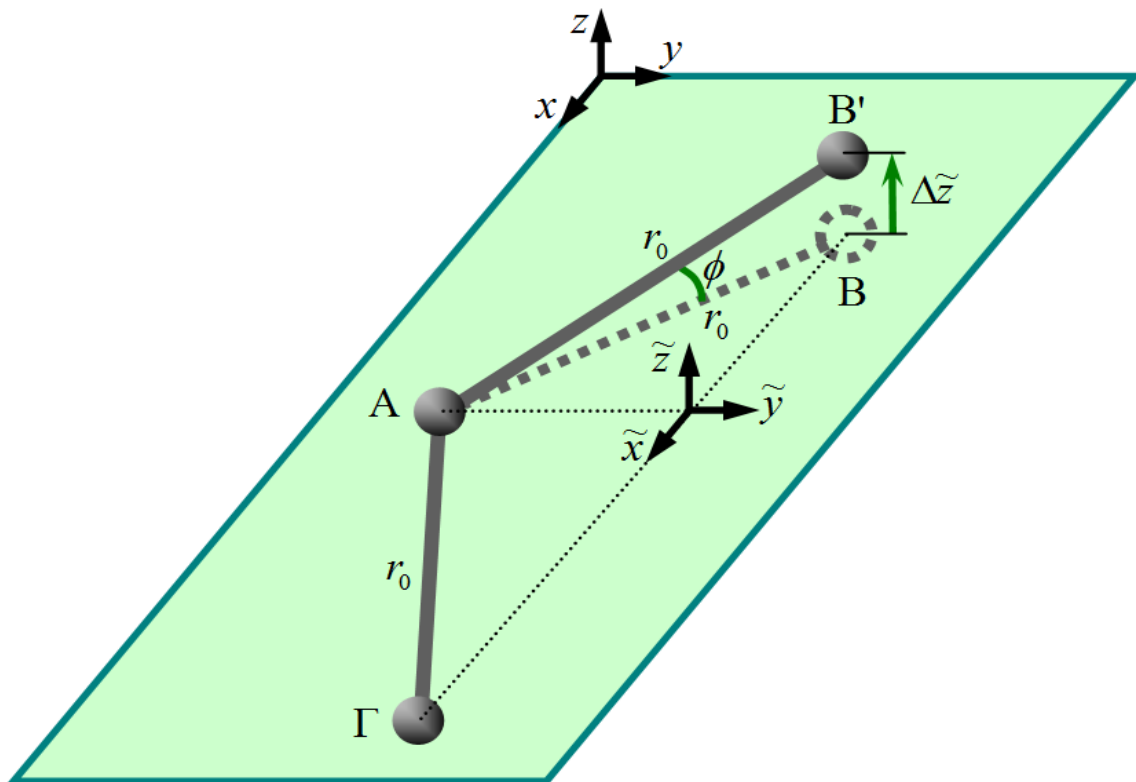
$$\Delta\phi = \frac{\Delta\tilde{z}}{r_0} \quad (7.16)$$

όπου $\Delta\tilde{z}$ είναι η μετατόπιση της θέσης B κατά μήκος του άξονα \tilde{z} . Για αυτού του τύπου την παραμόρφωση, η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην νανοδομή δίνεται από την Εξίσωση (7.11) η οποία μπορεί να εκφραστεί, λαμβάνοντας υπ' όψιν το τοπικό σύστημα συντεταγμένων $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ ως:

$$U_\phi = \frac{1}{2} \frac{k_\tau}{r_0^2} (\Delta\tilde{z})^2 \quad (7.17)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις (7.12), (7.15) και (7.17) στην Εξίσωση (7.8), προκύπτει η θεμελιώδης εξίσωση ενός ΦΓ, η οποία εμπεριέχει πολυάριθμες νανοδομές C-C-C:

$$U = \sum \frac{1}{2} k_r (\Delta\bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\theta}{r_0^2} (\Delta\tilde{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\theta}{r_0^2} (\Delta\tilde{y})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_\tau}{r_0^2} (\Delta\tilde{z})^2 \quad (7.18)$$



Σχήμα 7.2γ: Στρέψη γωνίας των δεσμών (Bond Angle Twisting) των ατόμων του άνθρακα από τα οποία αποτελείται ένα φύλλο γραφενίου

Είναι προφανές ότι οι δεύτερες παράγωγοι όλων των όρων δυναμικών ενεργειών που παρουσιάζονται στην παραπάνω εξίσωση δίνουν αντίστοιχους συντελεστές δυσκαμψίας σύμφωνα με την θεωρία του Castigliano.

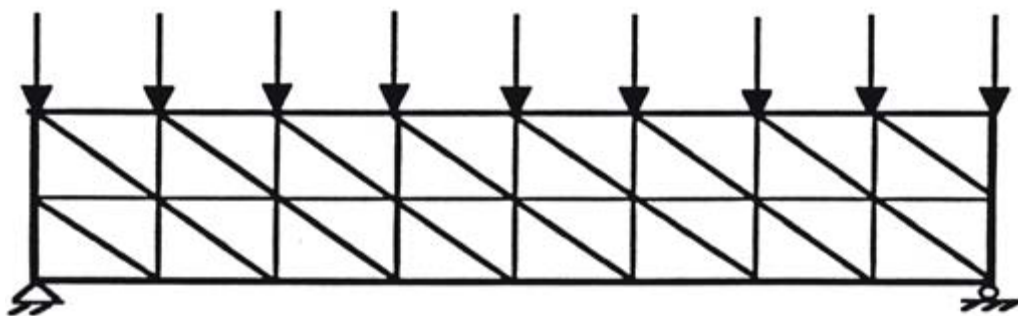
7.3. Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

7.3.1. Γενικά

Στο σημείο αυτό θα δοθεί μία εισαγωγή στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (ΜΠΣ) και στη χρήση της στην ανάλυση και το σχεδιασμό των λεπτότοιχων κατασκευών. Η μέθοδος αυτή 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 για μη-γραμμικά προβλήματα, λυγισμό, δυναμική συμπεριφορά κ.ά. Η μέθοδος χρησιμοποιείται γενικότερα σε προβλήματα που επιδέχονται μεταβολική διατύπωση της μηχανικής του υλικού μέσου.

Η σχετική βιβλιογραφία είναι εκτενέστατη, και συνεχώς αυξάνεται με την πρόταση νέων τεχνικών αλλά και εφαρμογών. Στο παρόν κείμενο η περιγραφή θα περιορισθεί στη μελέτη λεπτότοιχων κατασκευών και θα καλύψει τις βασικές αρχές της μεθόδου και τη θεωρία της μητρικής άλγεβρας.

Το χαρακτηριστικό της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων είναι η χρήση δισδιάστατων και τρισδιάστατων στοιχείων για την προσομοίωση συνεχών μέσων. Μια από τις πρώτες δημοσιεύσεις στις οποίες παρουσιάστηκε η ιδέα αυτή είναι των Turner, Clough, Martin, και Topp (1956), ορισμένα όμως χαρακτηριστικά της είχαν ήδη περιγραφεί από τους Courant (1943), Hrenikoff (1941), McHenry (1943) και άλλους. 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.

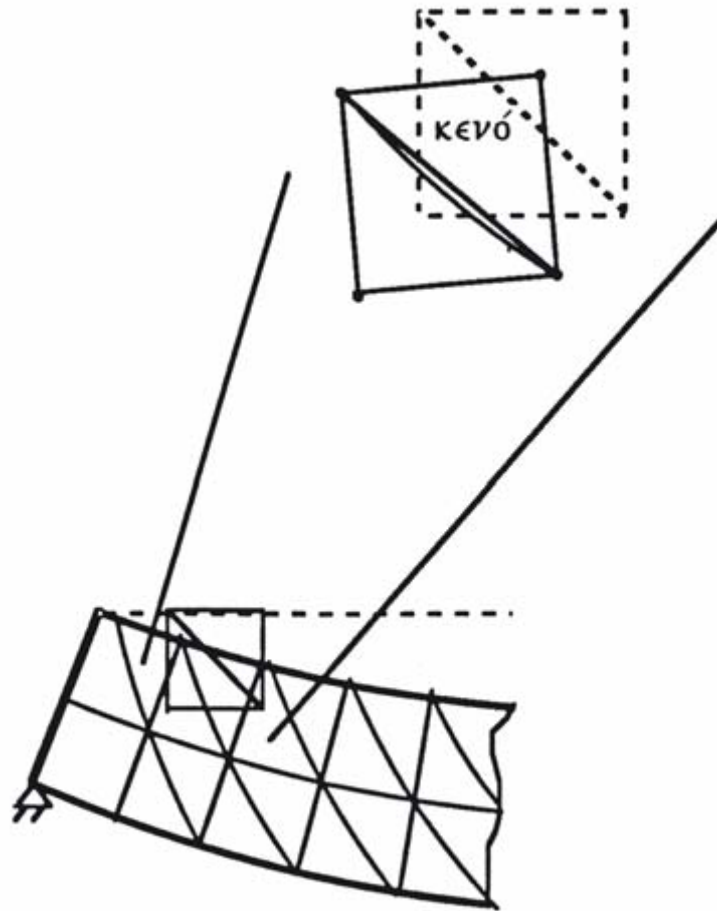


Σχήμα 7.3: Χρήση τριγωνικών στοιχείων για τη διακριτοποίηση αμφιέριστης δοκού υπό καμπτική φόρτιση

7.3.2. Βασικές έννοιες της μεθόδου

Η βασική έννοια της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων είναι, όπως και στη μητρική ανάλυση, η δυνατότητα προσομοίωσης της πραγματικής κατασκευής με συστατικά στοιχεία τα οποία συνδέονται σε ένα πεπερασμένο αριθμό κόμβων. Η μεθοδολογία αυτή αποτελεί φυσιολογική προσομοίωση των πλαισίων, καθώς αυτά αποτελούνται από δοκούς που είναι συνδεδεμένες στα άκρα τους. 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 (πλευρών) τους. Τα τεχνητά αυτά στοιχεία, ή *πεπερασμένα στοιχεία* είναι συνήθως τετράπλευρα ή τριγωνικά και οι κόμβοι συνήθως βρίσκονται στα άκρα. Το Σχήμα 7.3 δείχνει τον κορμό δοκού υποδιαιρεμένο σε τριγωνικά στοιχεία. Για να γίνει χρήση μητρικών μεθόδων απαιτείται να προσομοιωθεί η συνεχής κατασκευή με ένα πεπερασμένο αριθμό διακριτών μεταβλητών. Οι μεταβλητές αυτές είναι οι μετατοπίσεις των κόμβων και σε ορισμένες περιπτώσεις και οι παράγωγοί τους. Εάν περιλαμβάνονται και οι παράγωγοι γίνεται λόγος για *βαθμούς ελευθερίας* αντί για *μετατοπίσεις κόμβων*. 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.

Με αυτό τον τρόπο οι μόνοι άγνωστοι είναι οι μετατοπίσεις στους κόμβους και το πρόβλημα μετατρέπεται από συνεχές σε διακριτό. Παρ' όλο που μπορεί να υπάρχει μεγάλος αριθμός κομβικών μετατοπίσεων ο αριθμός τους είναι πεπερασμένος. Το πρόβλημα εκφράζεται τότε ως ένα σύνολο (σύστημα) γραμμικών εξισώσεων οι οποίες επιλύονται με αριθμητικές (μητρικές) μεθόδους.



Σχήμα 7.4: Παραμόρφωση στοιχείων

Για να επιτευχθεί ακριβής λύση ενός συγκεκριμένου προβλήματος στη διακριτοποιημένη μορφή του, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι συνθήκες ισορροπίας και γεωμετρικής συμβατότητας στο εσωτερικό των στοιχείων αλλά και στα σύνορά τους. Οι απαιτήσεις αυτές ανάγονται στην ικανοποίηση τεσσάρων συνθηκών. Ας θεωρηθεί, για παράδειγμα, η συμβατότητα μεταξύ των στοιχείων. Σε μία συνεχή κατασκευή όπως το έλασμα του Σχήματος 7.4 ισχύει συνέχεια των μετατοπίσεων στα κοινά όρια των στοιχείων. Συνεπώς στο αριθμητικό μοντέλο (πεπερασμένα στοιχεία) δεν επαρκεί να ικανοποιείται η συνθήκη της συνέχειας των μετατοπίσεων στους κόμβους και μόνο.

Εάν δηλαδή δεν διατυπωθούν περιορισμοί στις μετατοπίσεις κατά μήκος των ορίων των στοιχείων το θεωρητικό μοντέλο της κατασκευής θα είναι περισσότερο εύκαμπτο επειδή θα δημιουργηθούν κενά, όπως δείχνει το Σχήμα 7.4 . Ένας τρόπος να περιορισθεί το σφάλμα είναι να χρησιμοποιηθούν μικρότερα και περισσότερα στοιχεία διότι έτσι θα δημιουργηθούν περισσότεροι κόμβοι και συνεπώς περισσότερα σημεία στα οποία θα ικανοποιείται η συμβατότητα.

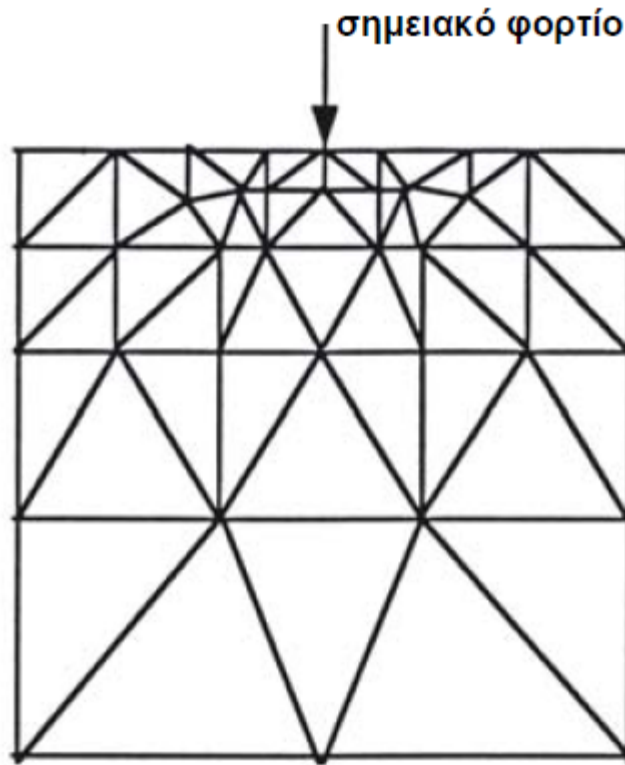
Μία διακριτή προσομοίωση δεν μπορεί όμως να αποδώσει με απόλυτη ακρίβεια την συμπεριφορά ενός συνεχούς μέσου, ανεξαρτήτως του αριθμού των διακριτών μεταβλητών που χρησιμοποιούνται. Υπάρχει δηλαδή πάντοτε ένα σφάλμα, το οποίο όμως μπορεί να περιορισθεί και να γίνει αμελητέο και τοπικό. Δεν είναι συνεπώς δυνατόν να ικανοποιηθούν όλες οι προαναφερθείσες συνθήκες με απόλυτη ακρίβεια, έστω και αν γίνει χρήση μεγάλου αριθμού στοιχείων. Είναι όμως δυνατό, με σωστή επιλογή των ιδιοτήτων των στοιχείων και κατάλληλη διακριτοποίηση, να περιορισθεί το αριθμητικό σφάλμα. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των στοιχείων αποτελεί ένα από τα βασικότερα στάδια διατύπωσης μιας λύσης. Θα πρέπει τότε να γίνεται αυτό έτσι ώστε να ικανοποιούνται επαρκώς οι συνθήκες συμβατότητας χωρίς να χρειασθεί να γίνει χρήση υπερβολικά μικρών στοιχείων.

Η συμπεριφορά των στοιχείων καθορίζεται από συναρτήσεις οι οποίες ορίζουν τον τρόπο μεταβολής των τάσεων ή των μετατοπίσεων στο εσωτερικό τους. Με άλλα λόγια, προκαθορίζεται ο τρόπος συμπεριφοράς των διαφόρων μεταβλητών. Το αποτέλεσμα είναι ότι, παρ όλο που οι συνθήκες ισορροπίας και συμβατότητας ικανοποιούνται μόνο στους κόμβους, η προδιαγεγραμμένη συμπεριφορά στο εσωτερικό κάθε στοιχείου εξασφαλίζει ότι η συμβατότητα ικανοποιείται επαρκώς στο εσωτερικό και στα σύνορά τους.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι απαιτείται προσοχή κατά την υποδιαίρεση (διακριτοποίηση) της κατασκευής, καθώς επίσης και κατά την επιλογή της συνάρτησης που περιγράφει τη συμπεριφορά στο εσωτερικό του κάθε στοιχείου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ακρίβεια της μεθόδου αυξάνεται όταν αυξάνεται ο αριθμός των στοιχείων, ή καλύτερα, των κόμβων. Όσο αυξάνεται όμως ο αριθμός των στοιχείων, τόσο αυξάνονται ο χρόνος υπολογισμού και το κόστος.

Σε πολλές περιπτώσεις η βαθμιαία μεταβολή του μεγέθους των στοιχείων χρησιμοποιείται για να αποκτηθεί ακριβέστερη εικόνα της τοπικής συμπεριφοράς (σε συγκεντρώσεις τάσεων, σε ανοίγματα, κοντά στο σημείο εφαρμογής του εξωτερικού φορτίου, κλπ). Η βαθμιαία μεταβολή του μεγέθους των στοιχείων είναι ένας εφικτός τρόπος ελάττωσης του κόστους χωρίς να μειωθεί ακρίβεια της λύσης του προβλήματος. Λόγω όμως της μεγάλης ποικιλίας κατασκευών και φορτίσεων δεν είναι δυνατό να δοθεί γενικός κανόνας σχετικά με τον αριθμό ή το μέγεθος των στοιχείων ή τον τρόπο διακριτοποίησης που απαιτούνται για επαρκή ακρίβεια. Σε κάθε περίπτωση ο τρόπος διακριτοποίησης πρέπει να βασίζεται στην εμπειρία συμπεριφοράς και μελέτης παρόμοιων κατασκευών. Εάν αυτό δεν είναι εφικτό πρέπει να επιλυθεί σειρά προβλημάτων με διαφορετικές διακριτοποιήσεις και να υπολογισθεί ο βαθμός σύγκλισης στην ακριβή λύση. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται η ακρίβεια της λύσης για το συγκεκριμένο πρόβλημα (Σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.5: Βαθμιαία ελάττωση του μεγέθους των στοιχείων

7.3.3. Πεπερασμένα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν

Για την παρουσίαση των δυναμικών όρων της Εξίσωσης (7.18) χρησιμοποιήθηκαν τριών ειδών τρισδιάστατα, δίκουμβα, πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου, με τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο και συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων.

Πρώτον, στοιχεία ελατηρίου, που ονομάζονται εφεξής cc, χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της αλληλεπίδρασης του εφέλκυσμού των δεσμών (Σχήμα 7.7). Εφαρμόζοντας την συμβατική διατύπωση μετατόπισης, η εξίσωση ισορροπίας τους στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων τους $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ μπορεί να γραφτεί ως:

$$\mathbf{K}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{cc} \mathbf{u}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{cc} = \mathbf{f}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{cc} \quad (7.19)$$

όπου το $\mathbf{K}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{cc}$ υποδηλώνει το μητρώο δυσκαμψίας του στοιχείου, το $\mathbf{u}_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}^{cc}$ το γενικό

διάνυσμα μετατόπισης και το \mathbf{f}_{xyz}^{cc} το γενικό διάνυσμα δύναμης. Το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το γενικό διάνυσμα μετατόπισης δύναμης, είναι αντίστοιχα:

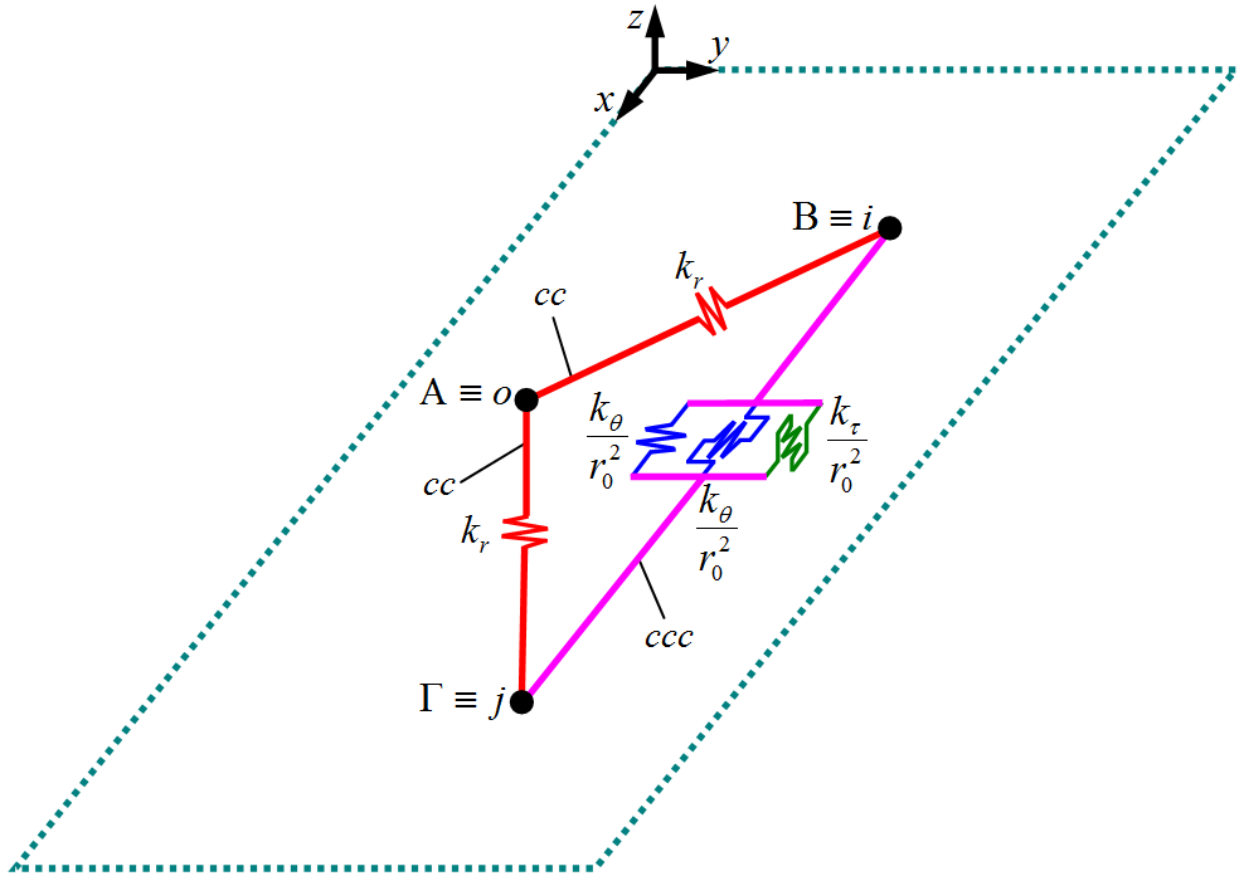
$$\mathbf{K}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{xyz}^{cc} & -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} \\ -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} & \mathbf{k}_{xyz}^{cc} \end{bmatrix} \quad (7.20)$$

$$\mathbf{u}_{xyz}^e = \left[u_{\bar{x}o}^e \quad u_{\bar{y}o}^e \quad u_{\bar{z}o}^e \quad u_{\bar{x}i}^e \quad u_{\bar{y}i}^e \quad u_{\bar{z}i}^e \right]^T \quad (7.21)$$

$$\mathbf{f}_{xyz}^e = \left[f_{\bar{x}o}^e \quad f_{\bar{y}o}^e \quad f_{\bar{z}o}^e \quad f_{\bar{x}i}^e \quad f_{\bar{y}i}^e \quad f_{\bar{z}i}^e \right]^T \quad (7.22)$$

όπου o και i είναι οι δύο κόμβοι των στοιχείων cc και:

$$\mathbf{k}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} k_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.23)$$



Σχήμα 7.6: Προσομοίωση διατομικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων άνθρακα ενός φύλλου γραφενίου (Σχήματα 7.2 α, β και γ) με πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου

Δεύτερον, στοιχεία ελατηρίου, που εφεξής ονομάζονται *ccc*, χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της κάμψης της γωνίας των δεσμών αλλά και των στρεπτικών αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 7.6). Η εξίσωση ισορροπίας των συγκεκριμένων στοιχείων στο τοπικό τους σύστημα συντεταγμένων (\tilde{x} , \tilde{y} , \tilde{z}) είναι:

$$\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \quad (24)$$

Όπου το $\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$ υποδηλώνει το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το $\mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$ το γενικό διάνυσμα μετατόπισης και το $\mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$ το γενικό διάνυσμα δύναμης των στοιχείων. Το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το διάνυσμα μετατόπισης και δύναμης, είναι αντίστοιχα:

$$\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} & -\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \\ -\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} & \mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \end{bmatrix} \quad (25)$$

$$\mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \left[u_{\tilde{x}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{y}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{z}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{x}j}^{ccc} \quad u_{\tilde{y}j}^{ccc} \quad u_{\tilde{z}j}^{ccc} \right]^T \quad (26)$$

$$\mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \left[f_{\tilde{x}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{y}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{z}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{x}j}^{ccc} \quad f_{\tilde{y}j}^{ccc} \quad f_{\tilde{z}j}^{ccc} \right]^T \quad (27)$$

όπου i και j είναι οι δύο κόμβοι των στοιχείων ccc και:

$$\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \frac{1}{r_0^2} \begin{bmatrix} k_\theta & 0 & 0 \\ 0 & k_\theta & 0 \\ 0 & 0 & k_\tau \end{bmatrix} \quad (28)$$

7.4. ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

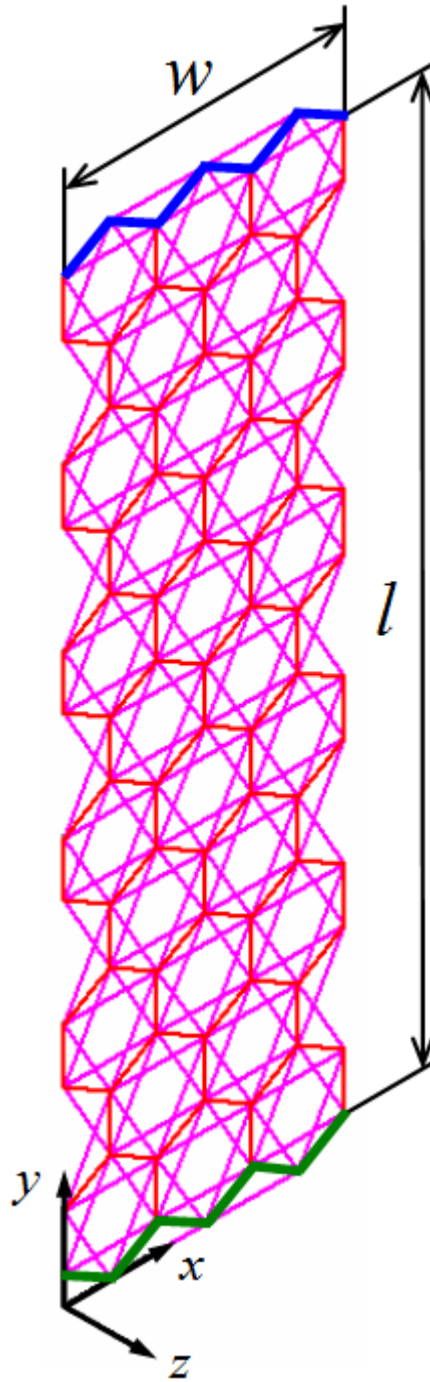
Προκειμένου να προβλέψουμε τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των ΦΓ γραφενίου, θα πρέπει να γίνει μία γραμμική στατική ανάλυση. Έτσι, το σύστημα των γραμμικών εξισώσεων κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας τις μητρικές Εξισώσεις ισορροπίας (7.19) και (7.24) όλων των στοιχείων cc και ccc του γραφενίου εκφρασμένες στο παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων (x,y,z) . Έπειτα όλες οι γραμμικές εξισώσεις συναρμολογούνται σύμφωνα με τις απαιτήσεις κομβικής συμβατότητας ώστε να προκύψει το παρακάτω σύστημα των εξισώσεων:

$$\mathbf{KU} = \mathbf{F} \quad (7.29)$$

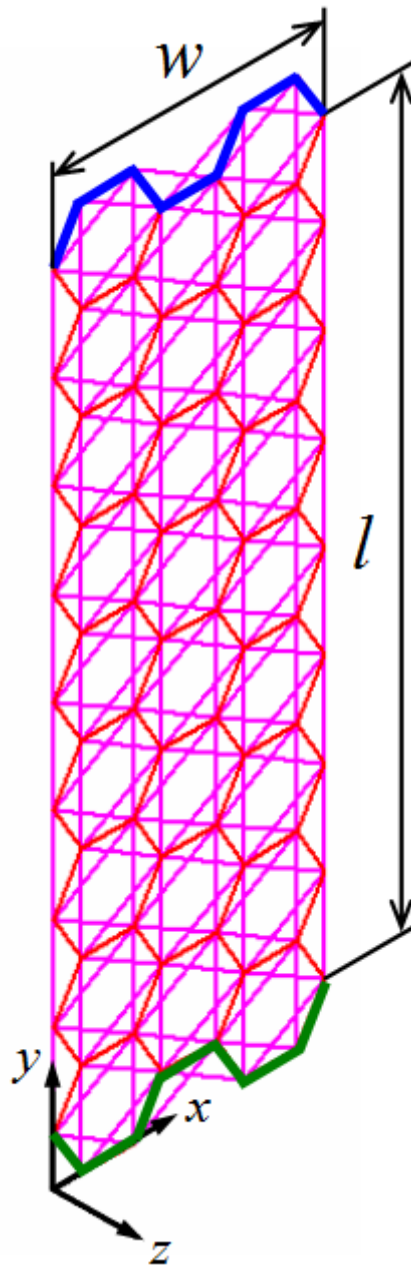
όπου \mathbf{K} , \mathbf{U} και \mathbf{F} είναι το συναρμολογημένο γενικό μητρώο δυσκαμψίας, το διάνυσμα μετατόπισης και το διάνυσμα δύναμης του γραφενίου, αντίστοιχα. Η Εξίσωση (7.29) μπορεί να λυθεί μέσω τυπικών αριθμητικών τεχνικών απαλοιφής (Gauss, LU decomposition κ.α.) λαμβάνοντας υπ' όψιν της επιβαλλόμενες συνοριακές συνθήκες.

8. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής αναπτύχθηκαν πολυάριθμα μοντέλα zigzag ΦΓ και armchair ΦΓ διαφορετικού μεγέθους σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο δομικής μηχανικής η οποία βασίζεται στη χρήση στοιχείων ελατηρίου. Δύο αντιπροσωπευτικά μοντέλα zigzag ΦΓ και armchair ΦΓ απεικονίζονται στα Σχήματα 8.1 και 8.2 αντίστοιχα. Οι συνοριακές συνθήκες επιβλήθηκαν στις έντονα σημειωμένες επάνω και κάτω ακμές των zigzag ΦΓ και armchair ΦΓ, όπως ακριβώς απεικονίζεται στα Σχήματα 8.1 και 8.2, αντίστοιχα. Για όλες τις περιπτώσεις που δοκιμάστηκαν, όλοι οι βαθμοί ελευθερίας των κόμβων που ανήκουν στο κάτω άκρο των ΦΓ δεσμεύθηκαν πλήρως ενώ στους κόμβους του πάνω άκρου εφαρμόστηκαν διάφορες συνθήκες φόρτισης ανάλογα με την προς μελέτη ιδιότητα. Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 ορίζεται μήκος l και το πλάτος w των ΦΓ, διαστάσεις που αποτελούν και τις βασικές παραμέτρους της μελέτης. Και οι δύο διαστάσεις επιλέχθηκαν να ποικίλουν ανάμεσα 0-11nm με σκοπό να ελεγχθεί η μηχανική ελαστική απόκριση σχετικά στενών ΦΓ. Ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας, το μέτρο διάτμησης, το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης και ο λόγος Poisson, προβλέφθηκαν αριθμητικά για μια ποικιλία ΦΓ. Έγινε επίσης η προσπάθεια προσαρμογής (Fitting) των αριθμητικών αποτελεσμάτων με κατάλληλες μη γραμμικές συναρτήσεις με σκοπό να παρουσιασθούν αναλυτικές εκφράσεις πρόβλεψης των ελαστικών ιδιοτήτων των ΦΓ κατάλληλες για μήκος ή/και πλάτος φύλλου από 1 έως 10nm.



Σχήμα 8. 1: Μοντέλο ενός αντιπροσωπευτικού φύλλου γραφενίου τύπου zigzag (ορίζεται το μήκος l και το πλάτος w)



Σχήμα 8. 2: Μοντέλο ενός αντιπροσωπευτικού φύλλου γραφενίου τύπου armchair (ορίζεται το μήκος l και το πλάτος w)

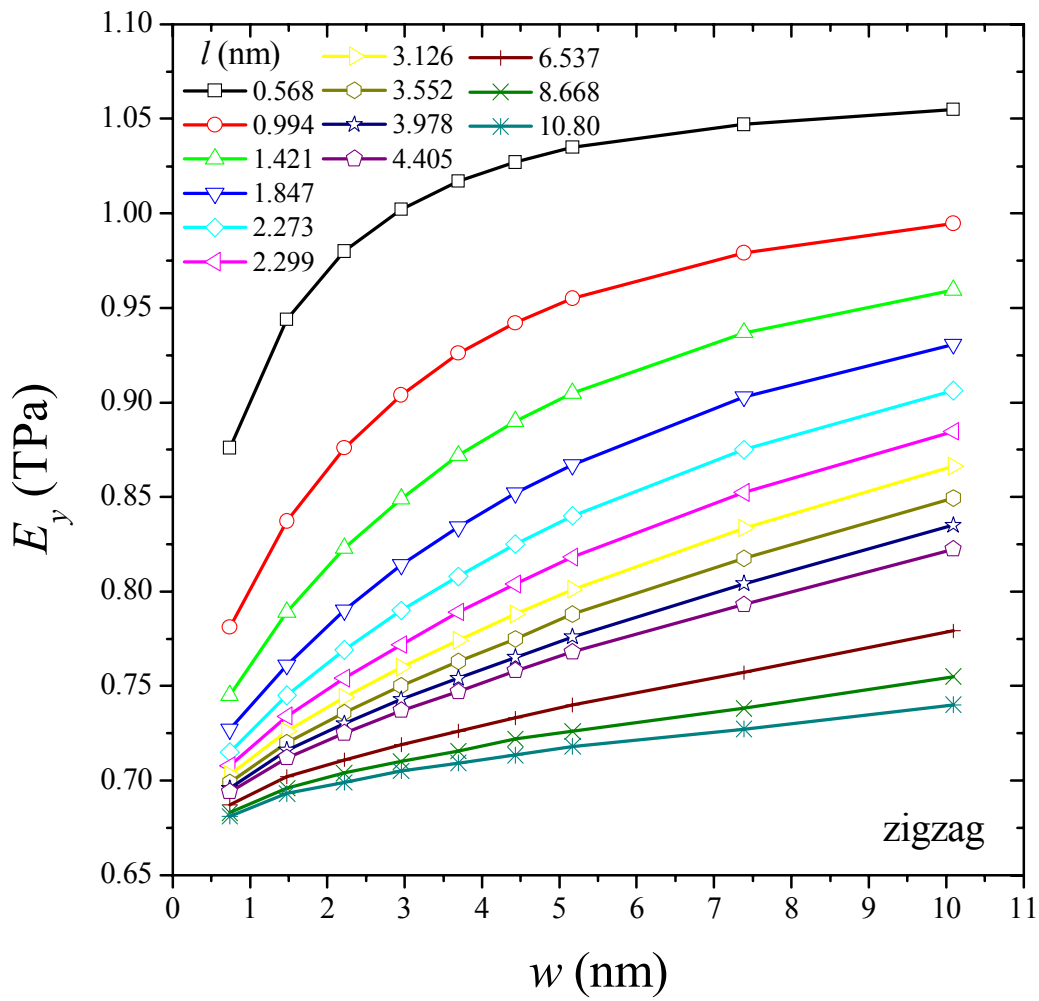
8.1. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Με σκοπό τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των ΦΓ κατά μήκος του y άξονα, εφαρμόστηκε μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση u_y κατά τον άξονα y σε όλους τους κόμβους του επάνω άκρου. Έπειτα το μέτρο ελαστικότητας E_y των ΦΓ υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

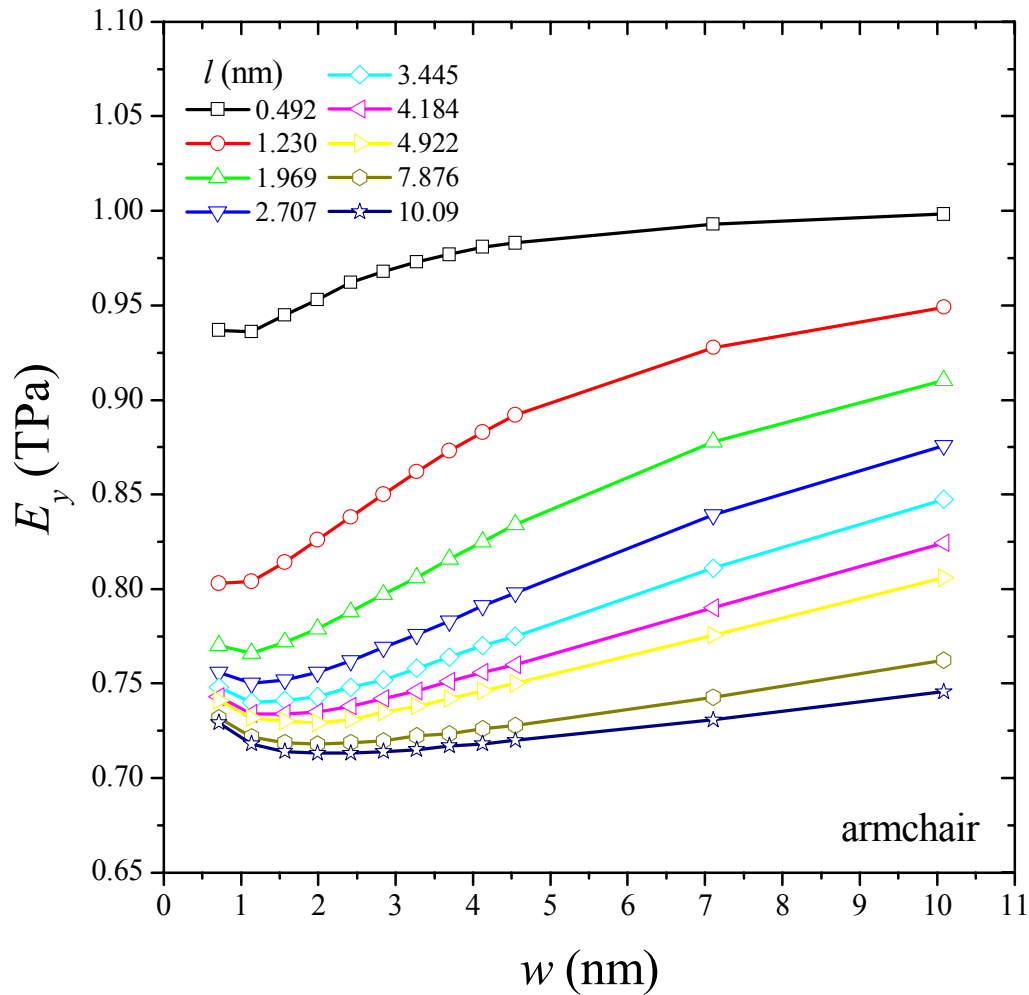
$$E_y = \frac{\sum_{i=1}^q f_y^i}{\frac{wt}{l}} \quad (8.1)$$

όπου f_y^i 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 ΦΓ.

Το Σχήμα 8.3α και β παρουσιάζει τη μεταβολή του E_y ενός zigzag ΦΓ και ενός armchair ΦΓ σε σχέση με μήκος και το πλάτος τους, αντίστοιχα. Όσο μεγαλύτερο το μήκος του ΦΓ τόσο μικρότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας. Το μέτρο ελαστικότητας E_y των zigzag ΦΓ τείνει να αυξηθεί καθώς αυξάνεται το πλάτος. Για μικρά μήκη, το E_y τείνει να συγκλίνει σε μία σταθερή τιμή καθώς το πλάτος αυξάνεται. Γενικά τα ίδια συμπεράσματα εξάγονται και για τα armchair ΦΓ με την διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή του E_y μικραίνει καθώς το πλάτος μεγαλώνει μέχρι τα 1.5nm. Συγκρίνοντας τις μεταβολές του E_y του zigzag ΦΓ και του armchair ΦΓ, συμπεραίνουμε ότι γενικά η zigzag μορφή οδηγεί σε μικρότερες τιμές E_y για πλάτη μικρότερων των 3nm σε σχέση με την μορφή armchair ενώ το αντίθετο συμβαίνει για πλάτος μεγαλύτερο των 3nm.



Σχήμα 8.3α: Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του



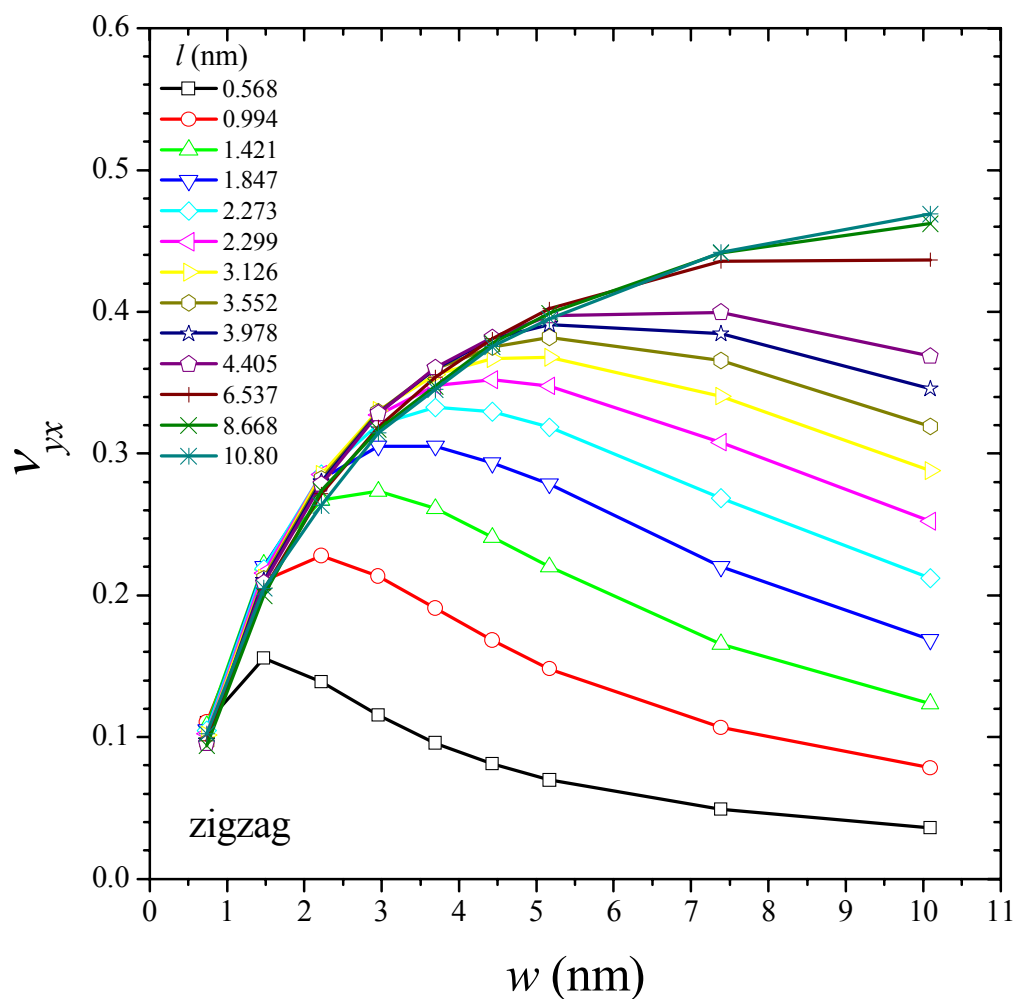
Σχήμα 8.3β: Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας ενός armchair ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του

Με βάση τις παραπάνω συνοριακές συνθήκες, ο λόγος Poisson ν_{yz} υπολογίστηκε ως:

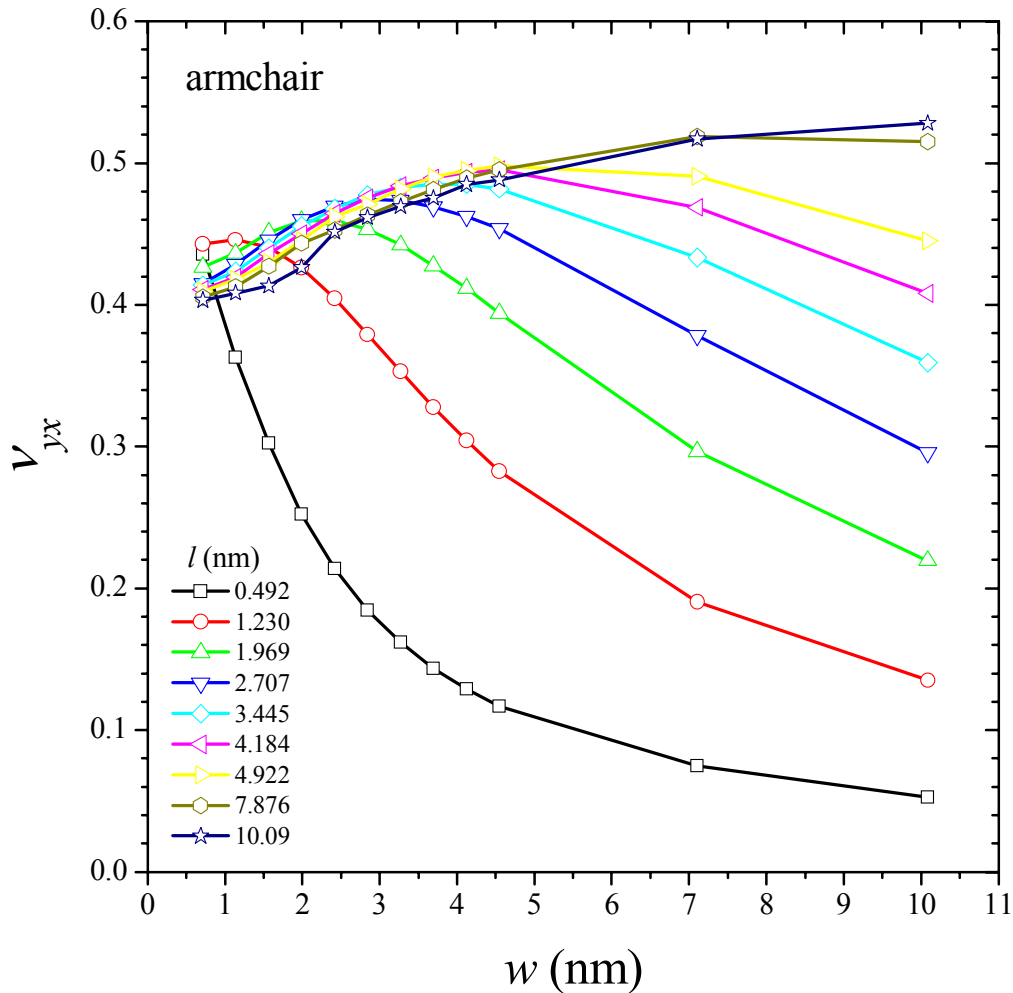
$$\nu_{yz} = \frac{\frac{\Delta w}{w}}{\frac{u_y}{l}} \quad (8.2)$$

όπου Δw είναι η μείωση πλάτους που ανακύπτει στο επάνω άκρο.

Το Σχήμα 8.4α και β απεικονίζει την μεταβολή του ν_{yx} ενός zigzag ΦΓ και ενός armchair ΦΓ σε σχέση με το μήκος και το πλάτος τους, αντίστοιχα. Γενικά, ο λόγος Poisson ν_{yx} του zigzag ΦΓ όπως και του armchair ΦΓ τείνουν να έχουν υψηλότερες τιμές καθώς το μήκος τους αυξάνεται. Επιπλέον, η μεταβολή του ν_{yx} σε σχέση με το πλάτος μπορεί να είναι αύξουσα ή και φθίνουσα ανάλογα με την τιμή του μήκους, και για τους δύο τύπους ΦΓ. Γενικά, τα armchair ΦΓ προσφέρουν υψηλότερη τιμή του λόγου Poisson.



Σχήμα 8.4α: Μεταβολή λόγου Poisson ενός zigzag ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του



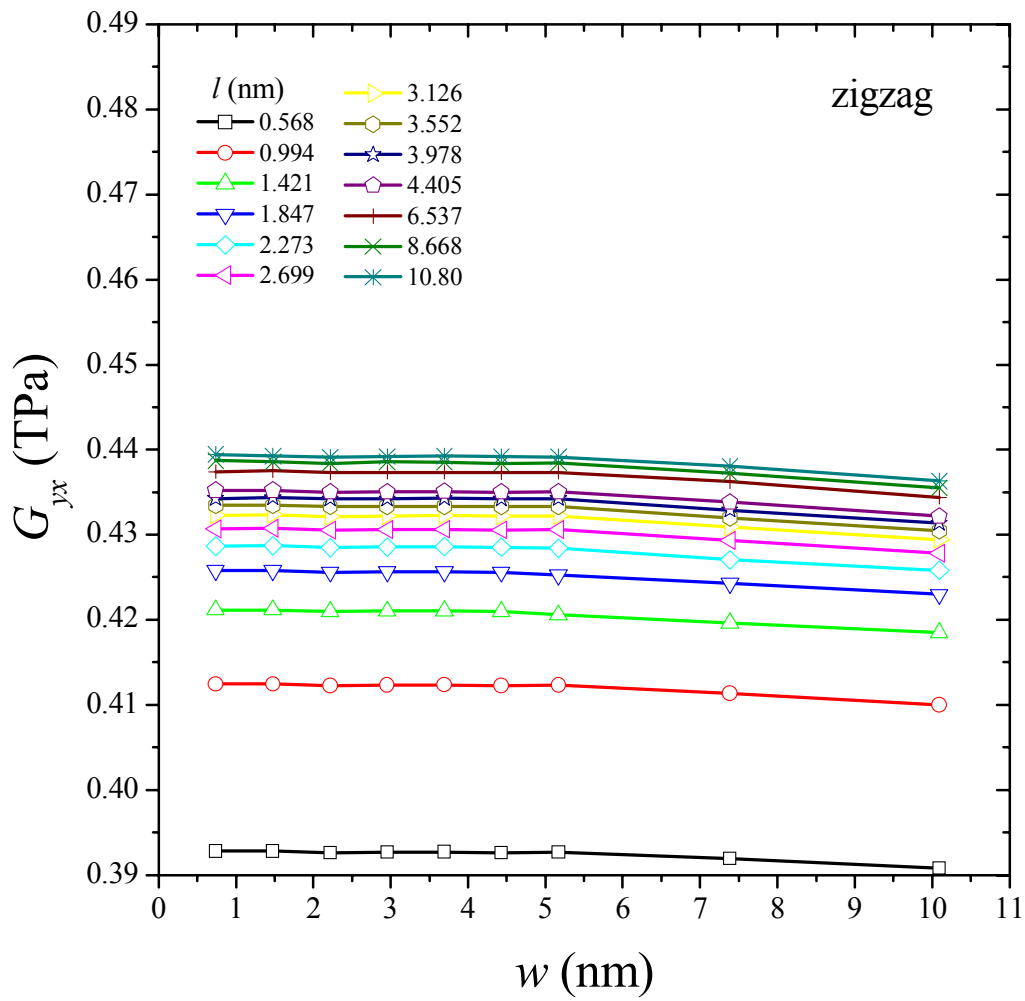
Σχήμα 8.4β: Μεταβολή λόγου Poisson armchair ενός ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του

Προκειμένου να υπολογίσουμε το μέτρο διάτμησης G_{yx} των ΦΓ, εφαρμόστηκε μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση u_x στον άξονα x κάθε κόμβου που ανήκει στο επάνω άκρο. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι κόμβοι δεσμεύθηκαν κατά μήκος του άξονα y έτσι ώστε οι πάνω και οι κάτω άκρες να παραμείνουν πάντα παράλληλες. Έπειτα το μέτρο διάτμησης υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

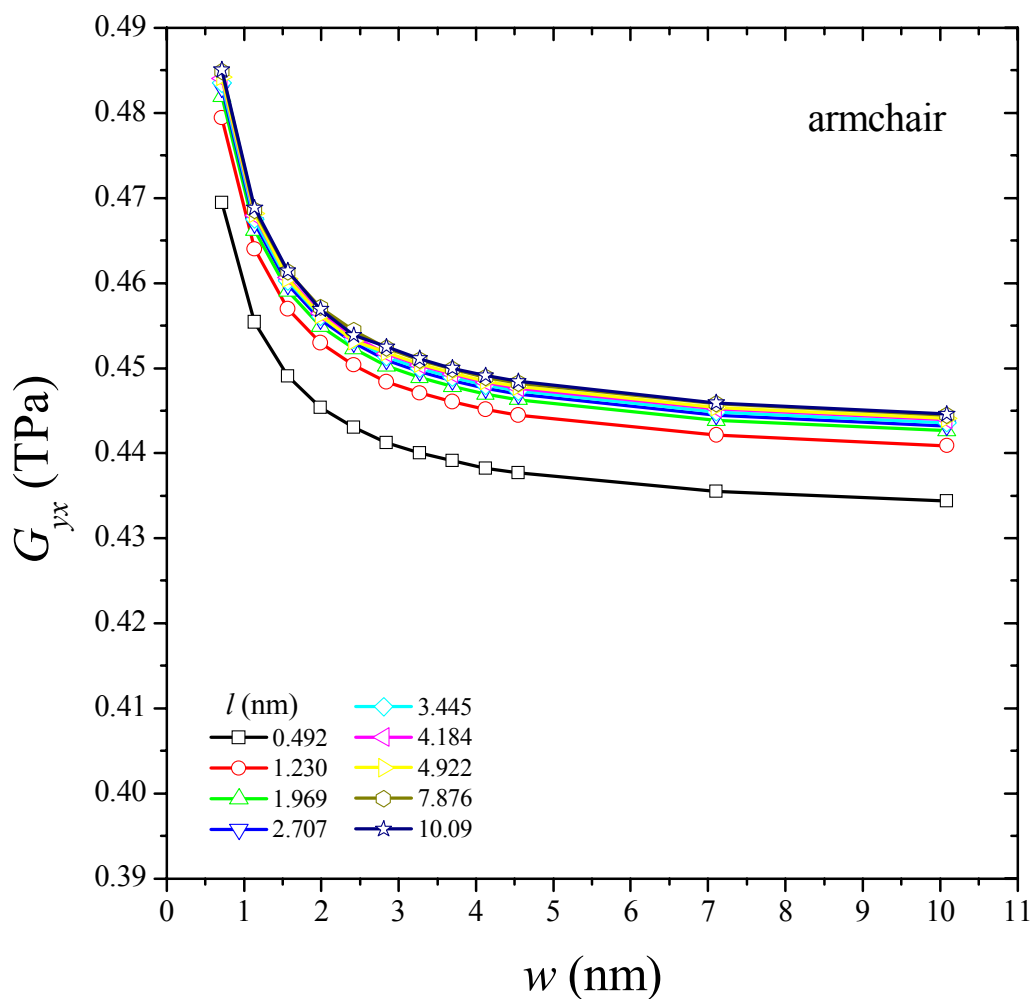
$$G_{yx} = \frac{\sum_{i=1}^q {}^i f_x}{\frac{wt}{\frac{u_x}{l}}} \quad (8.3)$$

όπου ${}^i f_x$ είναι η αντίδραση κατά μήκος του άξονα x του κόμβου i που ανήκει στο κάτω πακτωμένο άκρο του ΦΓ.

Το σχήμα 8.5α και β απεικονίζει την συμπεριφορά του G_{yx} ενός zigzag ΦΓ και ενός armchair ΦΓ σε σχέση με τις διαστάσεις τους, αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι το G_{yx} και των δύο τύπων ΦΓ αυξάνεται καθώς το μήκος παίρνει μεγαλύτερες τιμές. Το G_{yx} του zigzag ΦΓ παρουσιάζει μία φθίνουσα συμπεριφορά σε σχέση με το πλάτος ενώ το G_{yx} του armchair ΦΓ είναι σχεδόν σταθερό αλλά με αμελητέα φθίνουσα συμπεριφορά. Είναι φανερό ότι το armchair ΦΓ παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκαμψία σε διάτμηση κατά μήκος του x άξονα.



Σχήμα 8.5α: Μεταβολή μέτρου διάτμησης ενός zigzag ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του



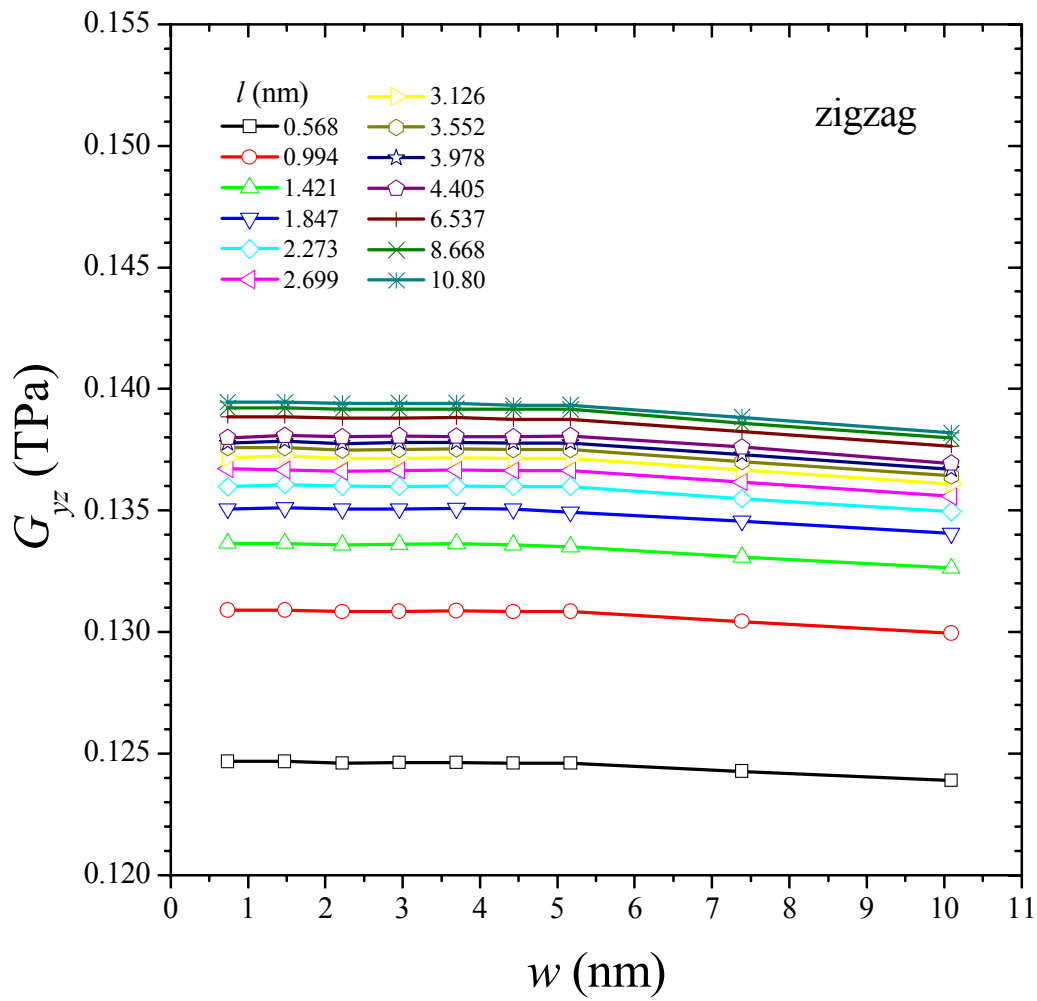
Σχήμα 8.5β: Μεταβολή μέτρου διάτμησης ενός armchair ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του

Τελικά, υποθέτοντας ότι το επίπεδο yz των ΦΓ παραμένουν παράλληλα όταν τα επάνω άκρα τους φορτίζονται κατά μήκος του άξονα z , δύναται να ορισθεί ένα εγκάρσιο μέτρο διάτμησης G_{yz} . Προφανώς, μια τέτοια ιδιότητα δυσκαμψίας είναι αποκλειστικά ελεγχόμενη από την αλληλεπίδραση της στρέψης γωνίας των δεσμών. Δύναται δε να υπολογιστεί εφαρμόζοντας μία ομοιόμορφη κομβική μετατόπιση u_z κατά μήκος του άξονα z σε κάθε κόμβο που ανήκει στο επάνω άκρο χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

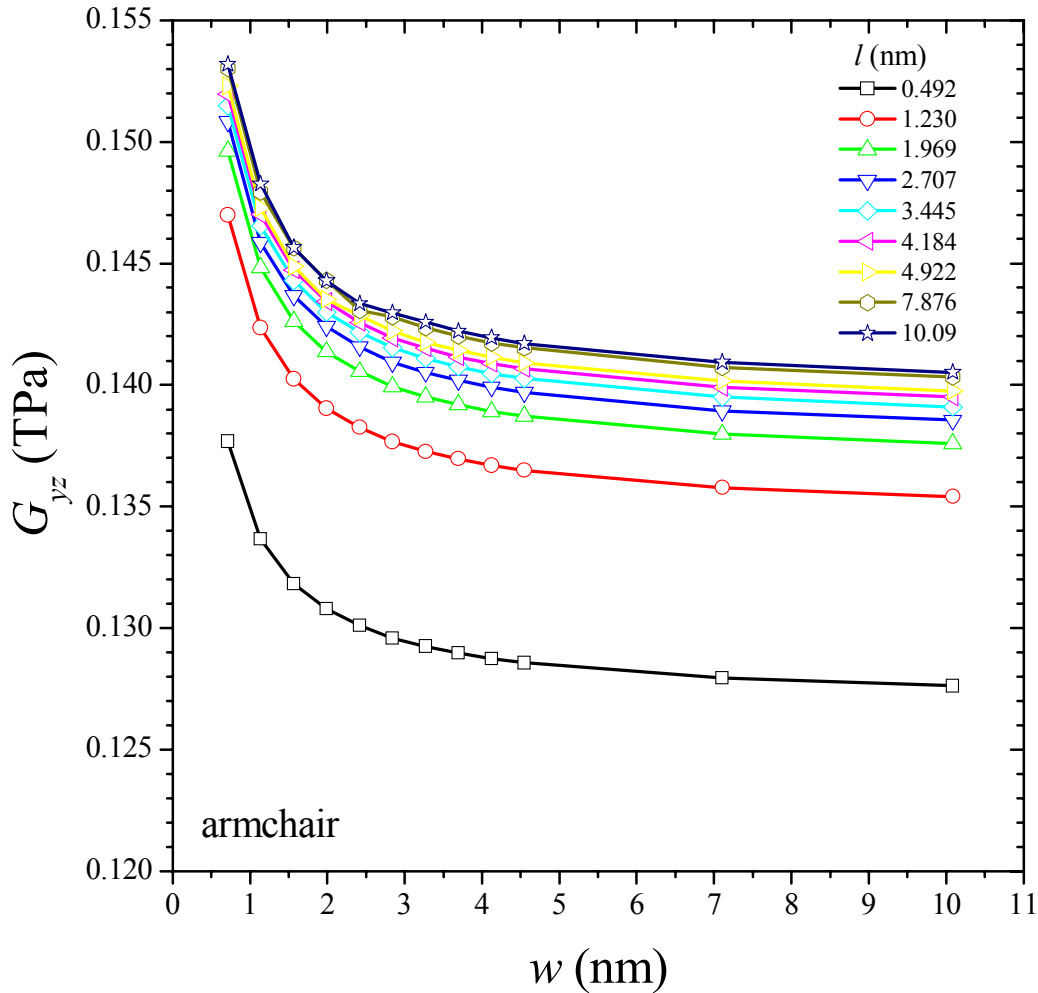
$$G_{yz} = \frac{\sum_{i=1}^q {}^i f_z}{\frac{u_z}{l}} \quad (8.4)$$

όπου ${}^i f_z$ είναι η αντίδραση κατά μήκος του άξονα z του κόμβου i του κάτω πακτωμένου άκρου του ΦΓ.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρούσα ανάλυση επιδεικνύει ότι τα ΦΓ παραμένουν επίπεδα μετά την παραμόρφωση τους λόγω της συγκεκριμένης φόρτισης. Το Σχήμα 8.6α και β δείχνει την συμπεριφορά του G_{yz} ενός zigzag ΦΓ και ενός armchair ΦΓ σε σχέση με το μέγεθος τους, αντίστοιχα. Γίνεται φανερό ότι το G_{yz} είναι υψηλότερο όταν το μήκος μεγαλώνει και για τους δύο τύπους ΦΓ. Σε αντίθεση, η φθίνουσα συμπεριφορά του G_{yz} σε σχέση με το πλάτος είναι πιο έντονη στην περίπτωση του armchair ΦΓ. Σαν γενικό συμπέρασμα, το armchair ΦΓ προσφέρει υψηλότερη δυσκαμψία σε εγκάρσια διάτμηση.



Σχήμα 8.6α: Μεταβολή εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του



Σχήμα 8.6β: Μεταβολή εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair ΦΓ σε σχέση με το μήκος και πλάτος του

Ο Πίνακας 8.1, περιλαμβάνει μερικές ποιοτικές συγκρίσεις των προβλεπόμενων μέσων τιμών E_y , G_{yx} και ν_{yx} των zigzag ΦΓ και armchair ΦΓ με αντίστοιχες από την Βιβλιογραφία. Παρατηρείται μία καλή συμφωνία μεταξύ των παρόντων εκτιμήσεων και αυτών που παρουσιάστηκαν στις μελέτες [5,6,10,17] όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας. Συγκρίσιμη πρόβλεψη όσον αφορά το λόγο Poisson μπορεί να βρεθεί στην μελέτη [6]. Η παρούσα μέθοδος οδηγεί σε υψηλότερες τιμές μέτρου διάτμησης σε σχέση με άλλες θεωρητικές μεθόδους λόγω τις διαφορετικής προσομοίωσης των αλληλεπιδράσεων κάμψης

γωνίας των δεσμών.

Πίνακας 8. 1: Μέσες τιμές υπολογισμένων ιδιοτήτων σε σύγκριση με άλλα αντίστοιχα αποτελέσματα που είναι διαθέσιμα στην διεθνή βιβλιογραφία

	Μελέτη	t (nm)	E_y (TPa)	G_{yx} (TPa)	ν_{yx}
	Προτεινόμενη μέθοδος	0.340	0.80	0.440	0.334
	Μηχανική συνεχούς μέσου [6]	0.340	0.71	–	0.397
	Μηχανική συνεχούς μέσου [7]	0.334	1.05	–	0.186
	Μηχανική συνεχούς μέσου [8]	–	1.11	–	–
	Μοριακή δυναμική [9]	0.335	1.09	–	–
	Μοριακή δυναμική [10]	–	0.71	–	–
Θεωρητική	Μοριακή δυναμική [11]	0.335	1.20	–	–
	Μοριακή δυναμική [12]	0.335	1.01	–	–
	Δομική μηχανική με δοκούς [13]	0.340	0.98	–	–
	Δομική μηχανική με δοκούς [14]	0.330	1.04	–	–
	Δομική μηχανική με ελατήρια [15]	0.340	0.95	–	–
	Δομική μηχανική με ελατήρια [16]	0.340	1.35	0.287	0.626
	Δομική μηχανική με ελατήρια [17]	0.340	0.74	–	–
Πειραματική	Ατομικό μικροσκόπιο δύναμης [4]	–	1.00	–	–
	Ατομικό μικροσκόπιο δύναμης [5]	–	0.70	–	–

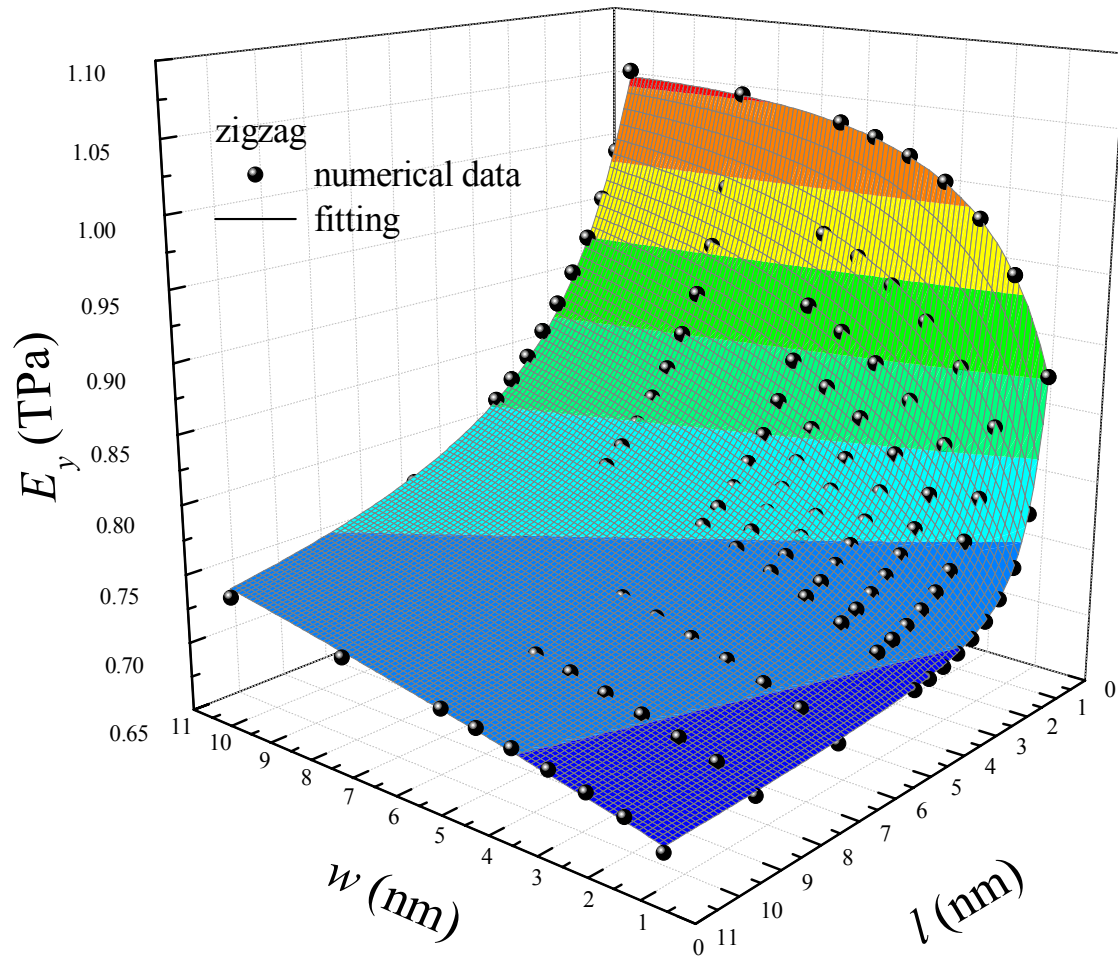
8.2. ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Όλες οι αριθμητικά προβλεπόμενες μεταβολές των ιδιοτήτων σε σχέση με το μέγεθος ενός ΦΓ μπορεί να προσαρμοστούν πολύ ικανοποιητικά από την ακόλουθη μη γραμμική συνάρτηση σειράς Taylor:

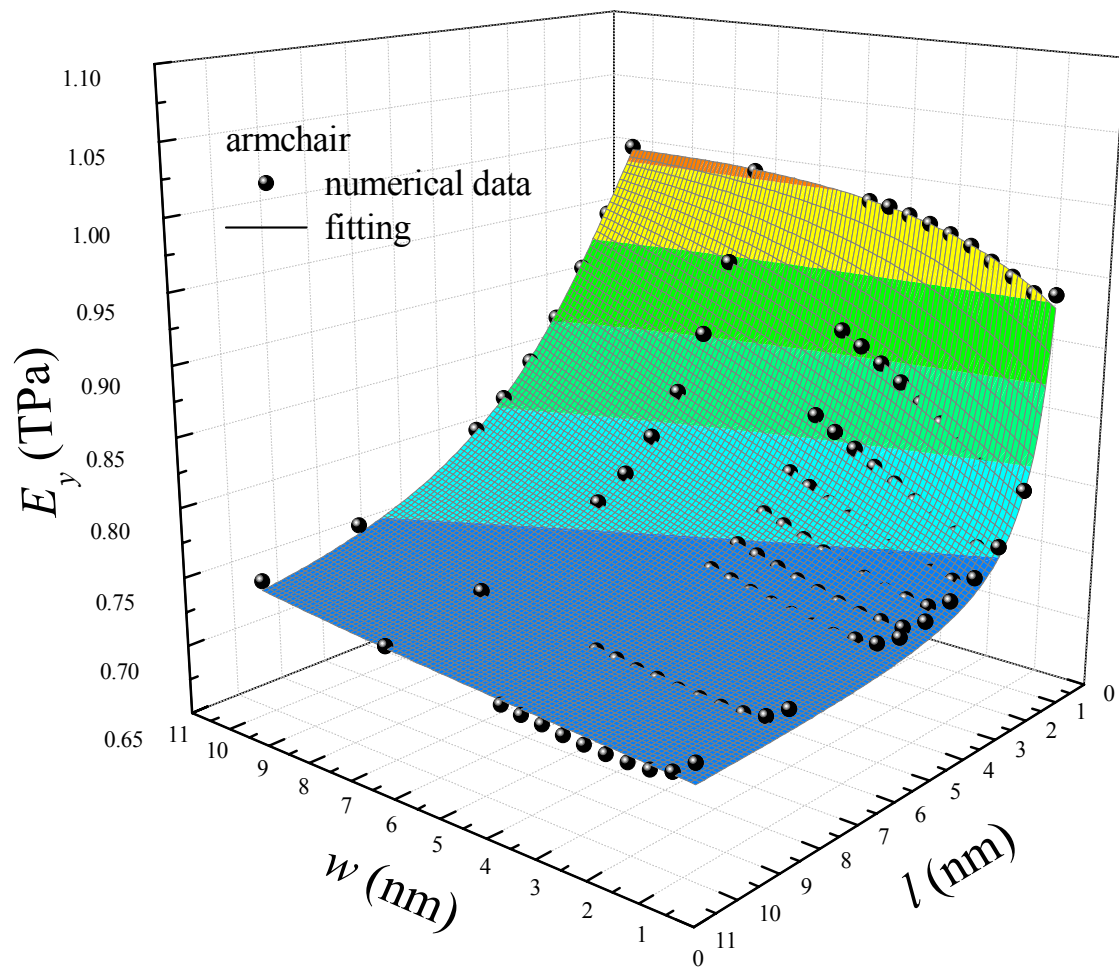
$$P(w,l) = \frac{P_0 + a_{01}w + b_{01}l + b_{02}l^2 + c_{02}wl}{1 + a_1w + b_1l + a_2w^2 + b_2l^2 + c_2wl} \quad (8.5)$$

όπου $P(w,l)$ είναι η συνάρτηση ιδιοτήτων υλικού που εξαρτάται από το μέγεθος. Οι διαστάσεις l και w είναι εκφρασμένες σε nm. Οι παράμετροι P_0 , a_{01} , b_{01} , b_{02} , c_{02} , a_1 , a_2 , b_1 , b_2 και c_2 είναι σταθερές οι οποίες πρέπει να

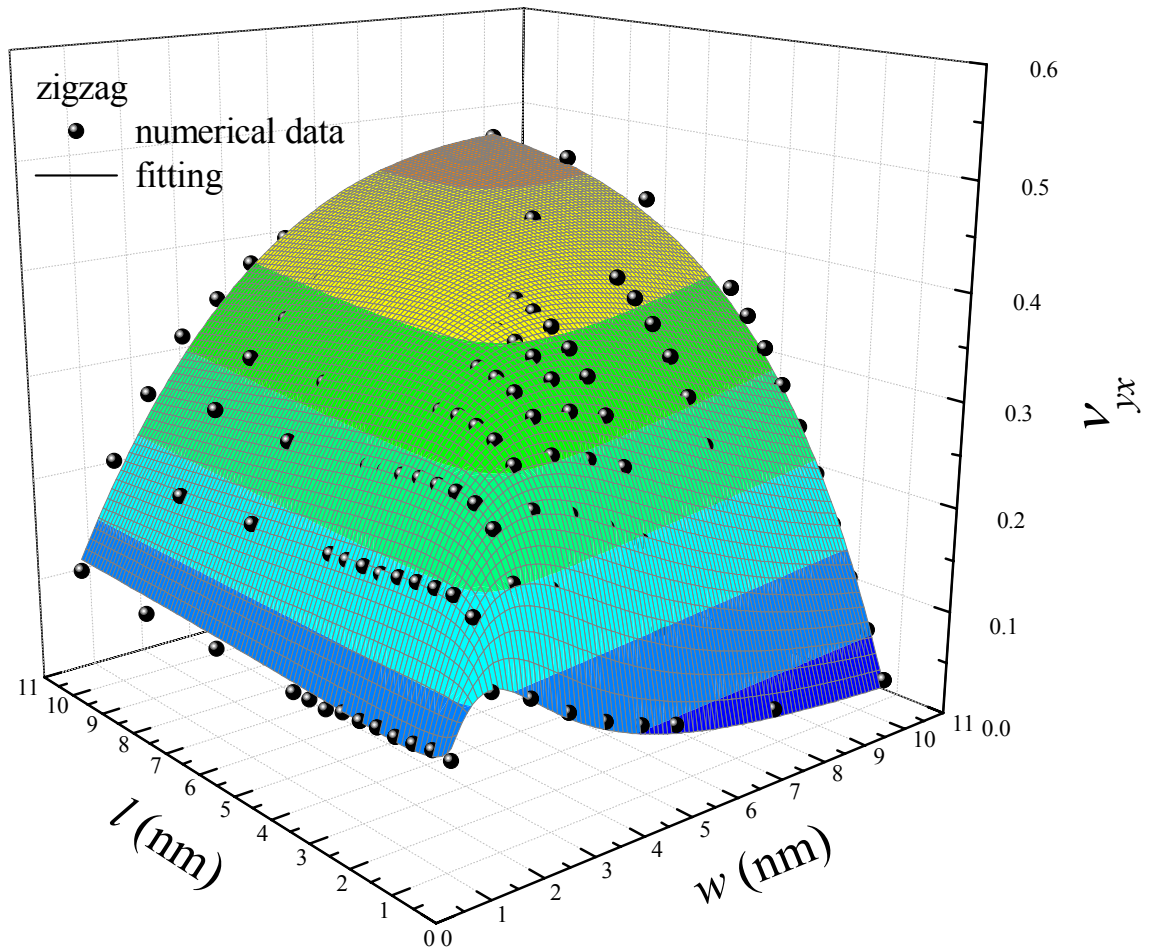
καθορισθούν μέσω της προσαρμογής. Στα Σχήματα 8.7α, 8.8α, 8.9α και 8.10α φαίνονται τα αποτελέσματα μη γραμμικής προσαρμογής των ιδιοτήτων E_y , ν_{yx} , G_{yx} και G_{yz} από την συνάρτηση (8.5) για την περίπτωση ενός zigzag ΦΓ. Στα Σχήματα 8.7β, 8.8β, 8.9β και 8.10β απεικονίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα μη γραμμικής προσαρμογής για την περίπτωση ενός zigzag ΦΓ.



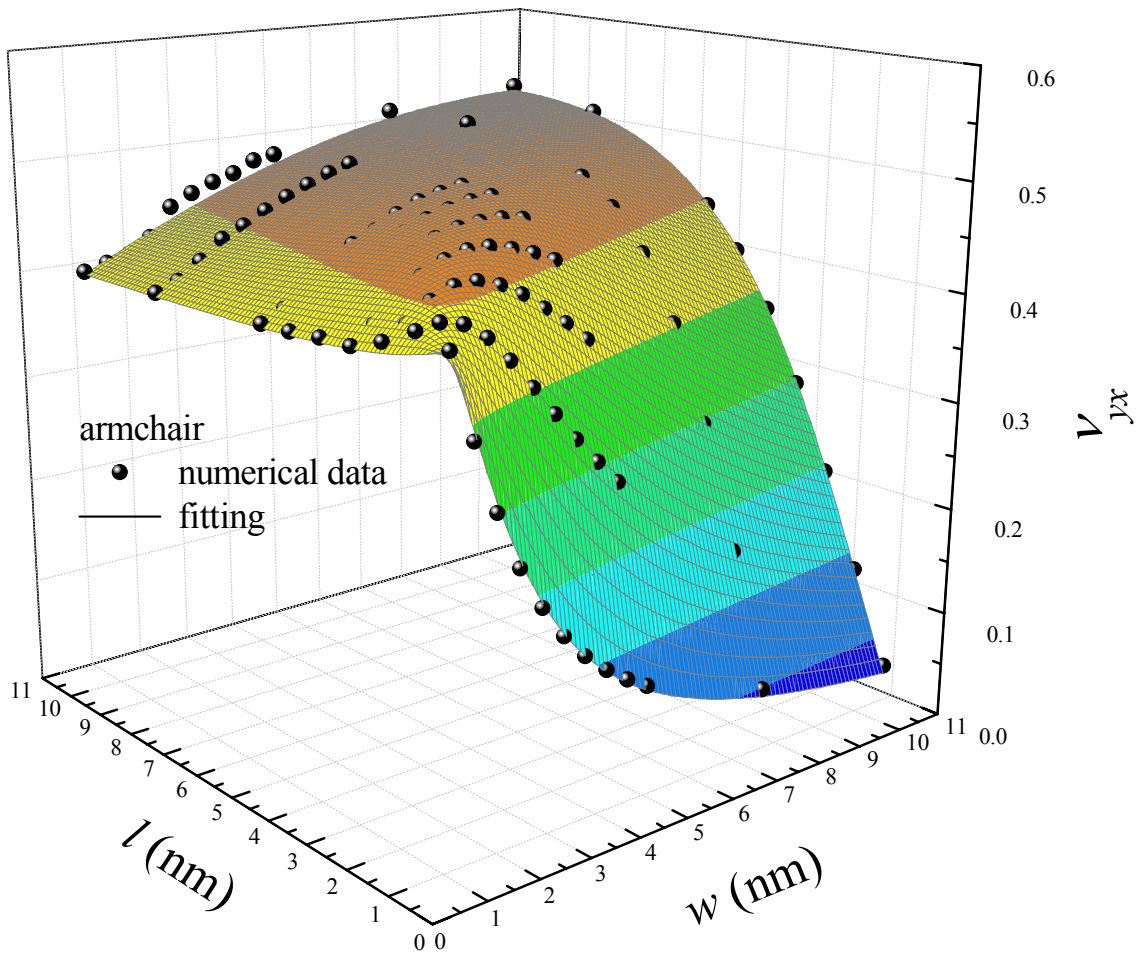
Σχήμα 8.7α: Προσαρμογή διακύμανσης μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag ΦΓ



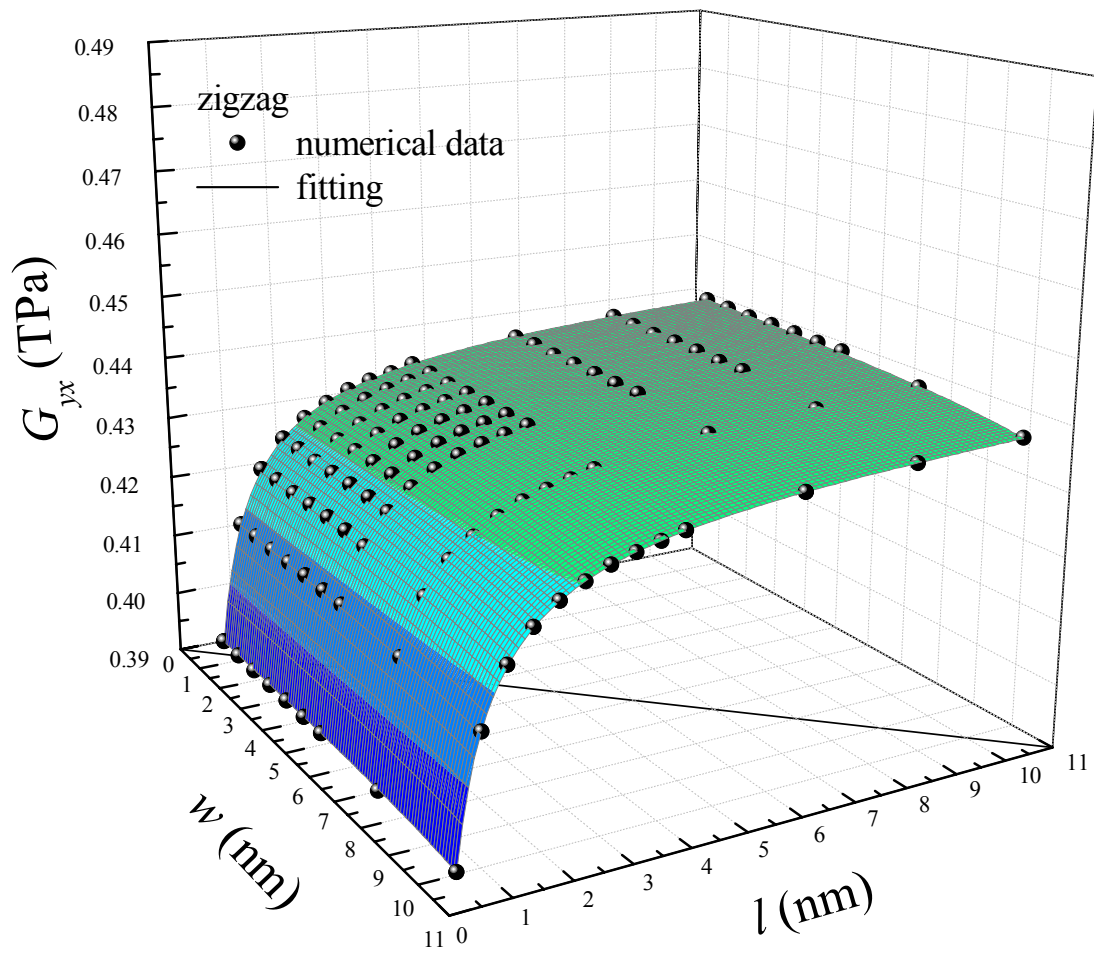
Σχήμα 8.7β: Προσαρμογή διακύμανσης μέτρου ελαστικότητας ενός armchair ΦΓ



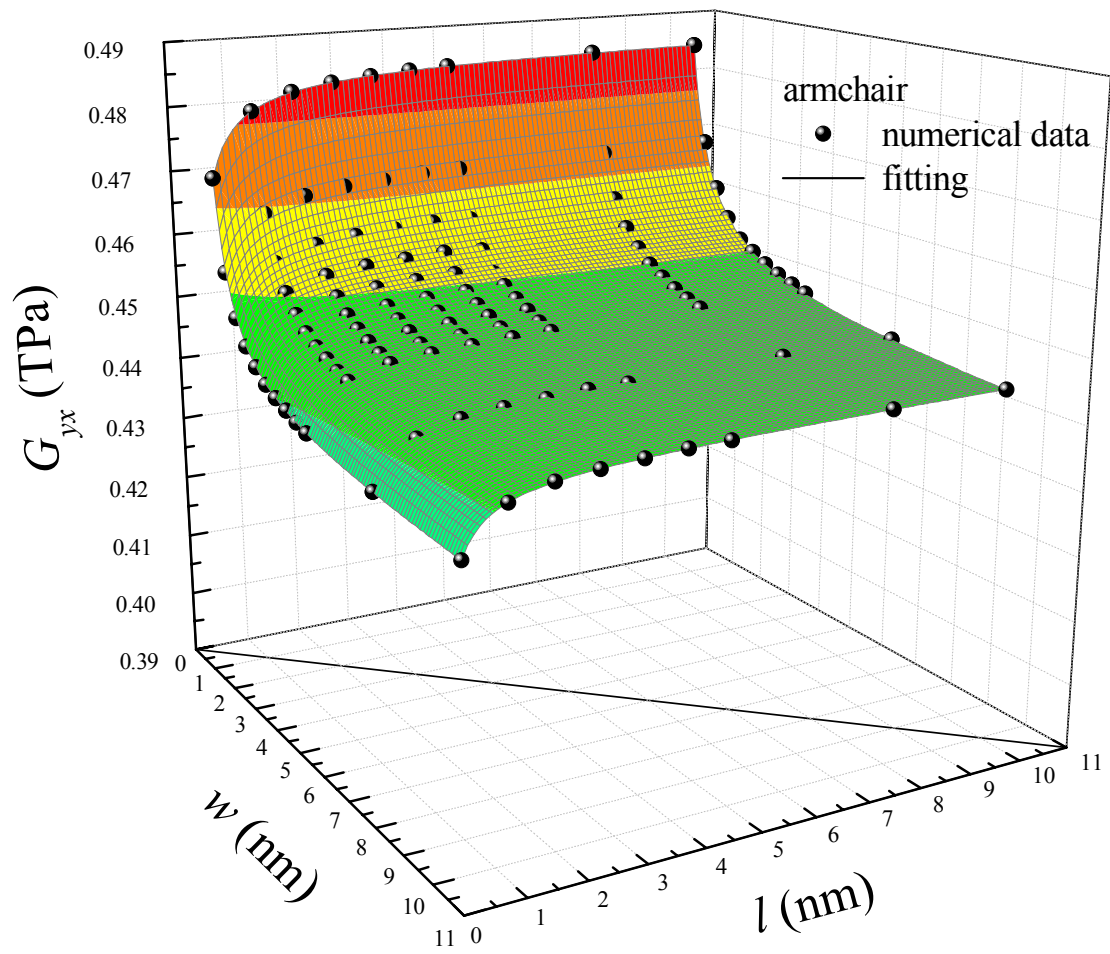
Σχήμα 8.8α: Προσαρμογή διακύμανσης λόγου Poisson ενός zigzag ΦΓ



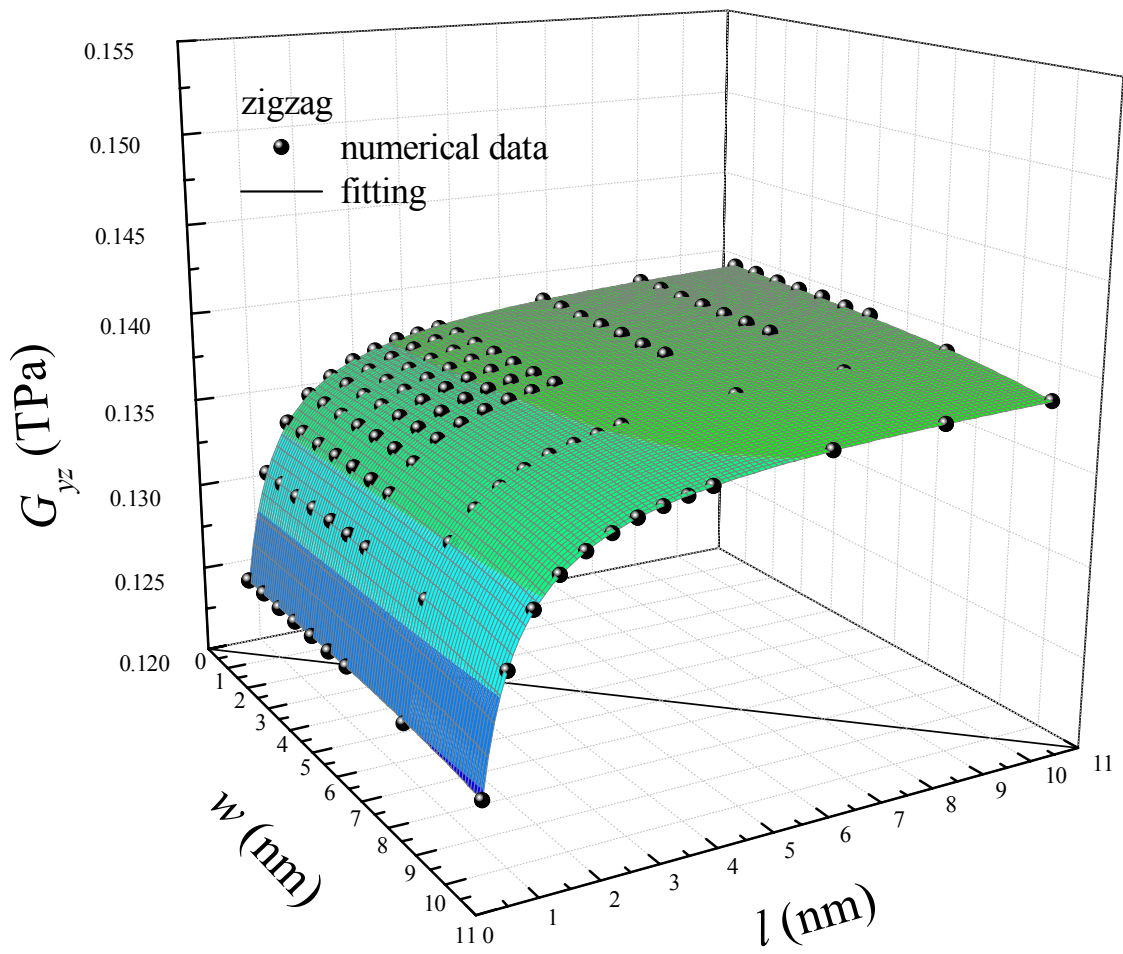
Σχήμα 8.8β: Προσαρμογή διακύμανσης λόγου Poisson ενός armchair ΦΓ



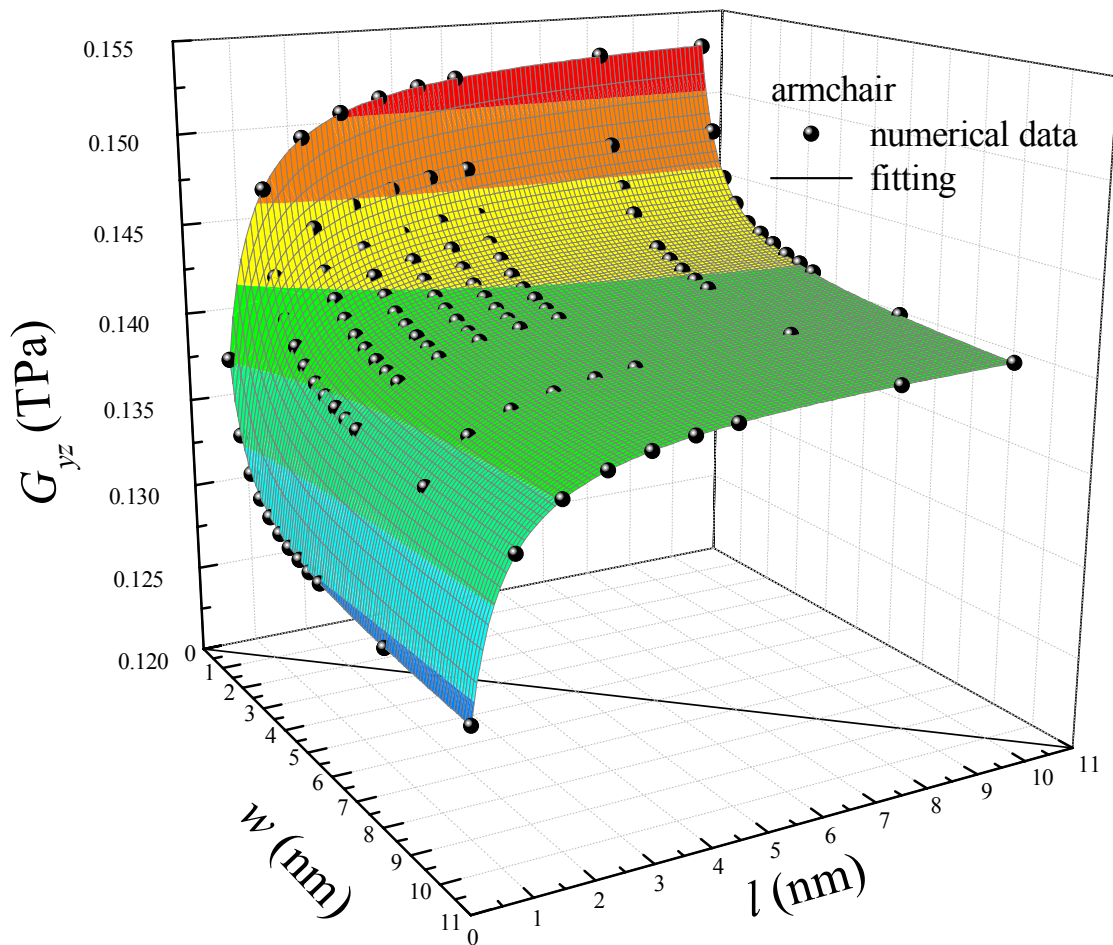
Σχήμα 8.9α: Προσαρμογή διακύμανσης μέτρου διάτμησης ενός zigzag ΦΓ



Σχήμα 8.9β: Προσαρμογή διακύμανσης μέτρου διάτμησης ενός armchair ΦΓ



Σχήμα 8.10α: Προσαρμογή διακύμανσης εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag ΦΓ

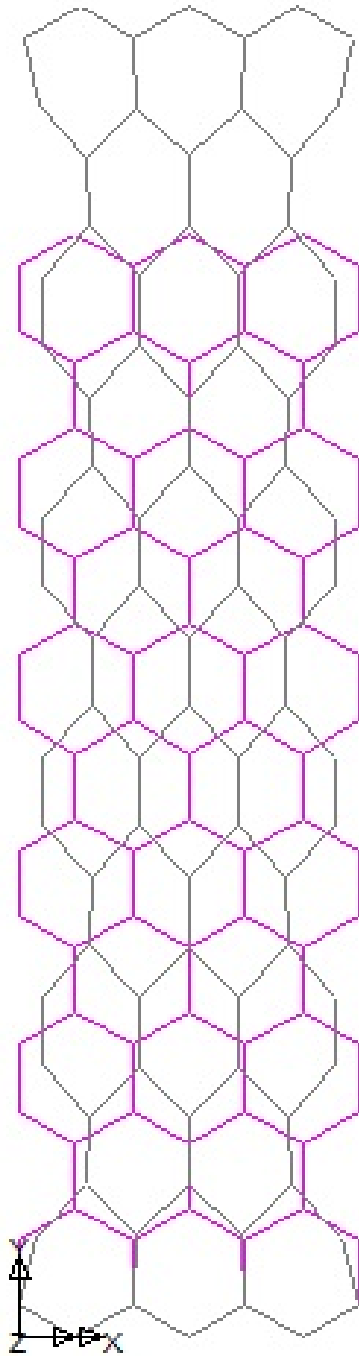


Σχήμα 8.10β: Προσαρμογή εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair ΦΓ

Ο Πίνακας 8.2 εμπεριέχει τις τιμές των σταθερών προσαρμογής που ανακύπτουν για κάθε περίπτωση προκειμένου να καταστούν εφικτές αναλυτικές προβλέψεις όσον αφορά τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες ΦΓ μήκους και πλάτους που ποικίλει μεταξύ 1 και 10nm. Αυτός ο Πίνακας περιέχει επίσης και τον συντελεστή αποφασιστικότητας R^2 που ανακύπτει για κάθε περίπτωση προκειμένου να αποδειχθεί η επιτυχία της προσαρμογής.

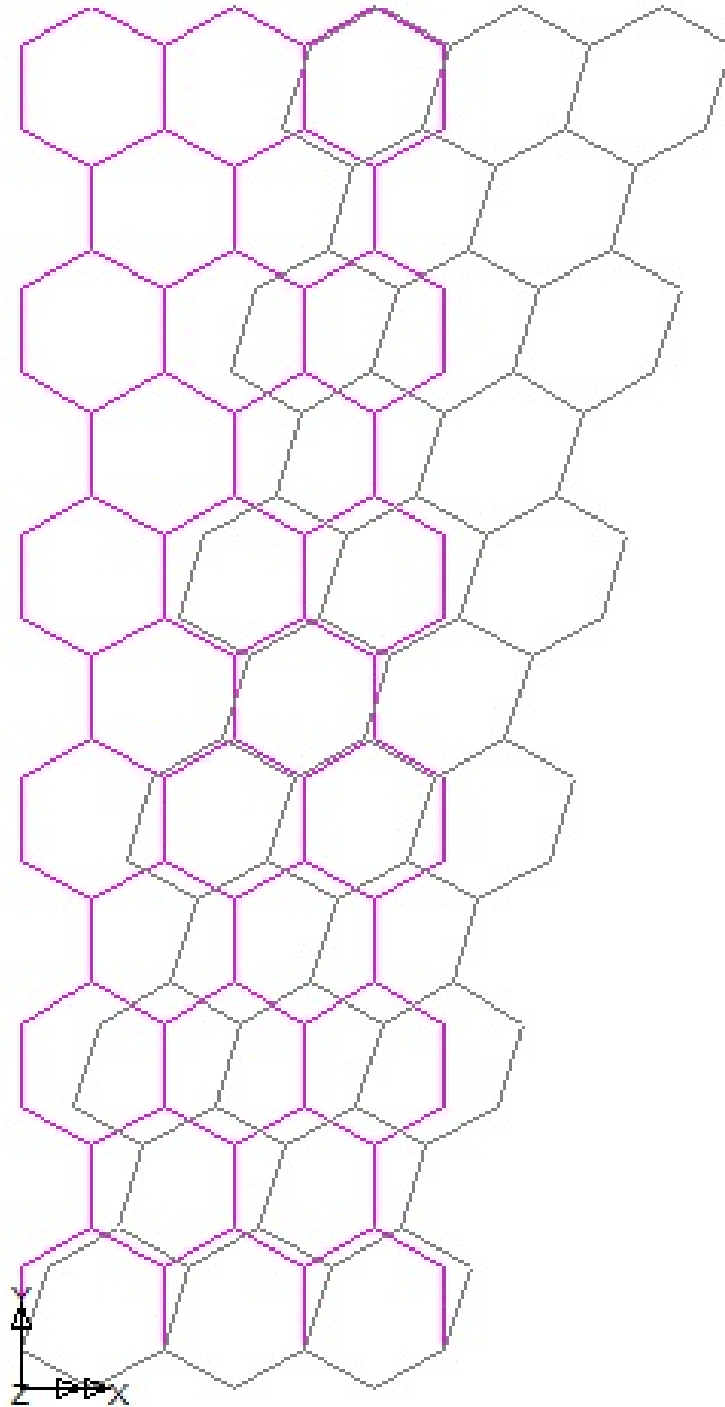
Πίνακας 8. 2: Σταθερές προσαρμογής διακυμάνσεων των ιδιοτήτων και αντίστοιχοι συντελεστές αποφασιστικότητας

	E_y (TPa)		ν_{yx}		G_{yx} (TPa)		G_{yz} (TPa)	
	Zigzag ΦΓ	Armchair ΦΓ	Zigzag ΦΓ	Armchair ΦΓ	Zigzag ΦΓ	Armchair ΦΓ	Zigzag ΦΓ	Armchair ΦΓ
P_0	676.55157	2.98177	1.36991E43	6.95865E8	0.02912	0.28934	-1.25226E-4	0.00566
a_{01}	13639.45148	3.0327	-1.85647E43	-2.6266E8	-0.00185	-1.06429	6.12609E-4	0.37066
b_{01}	-2532.00036	13.54521	-2.2415E43	7.57751E8	5.69985	2.11308	1.95171	2.54442
b_{02}	58245.8194	0.89281	3.14409E42	2.53337E9	-0.00683	-0.01637	-0.01202	-0.11335
c_{02}	19171.30563	-1.19722	4.79381E43	1.82889E9	-0.40547	28.106	-0.13359	26.05041
a_1	11755.71859	3.04164	-6.12445E43	6.7494E8	-0.07224	-1.68816	-0.06674	12.6868
a_2	63.71607	0.01148	3.29593E43	1.6456E9	1.28598E-4	-0.00177	2.72741E-4	-0.00416
b_1	-4704.26121	19.52984	1.29206E44	4.27654E9	12.88038	0.25339	13.89434	4.6109
b_2	85895.57063	1.22542	2.37882E43	6.41723E9	-0.01558	-0.03184	-0.08611	-0.73659
c_2	17874.50604	-1.6336	3.72362E43	-1.18539E8	-0.91356	63.58308	-0.94779	185.64206
R^2	0.99936	0.99563	0.99405	0.9968	0.99978	0.99989	0.99964	0.99989



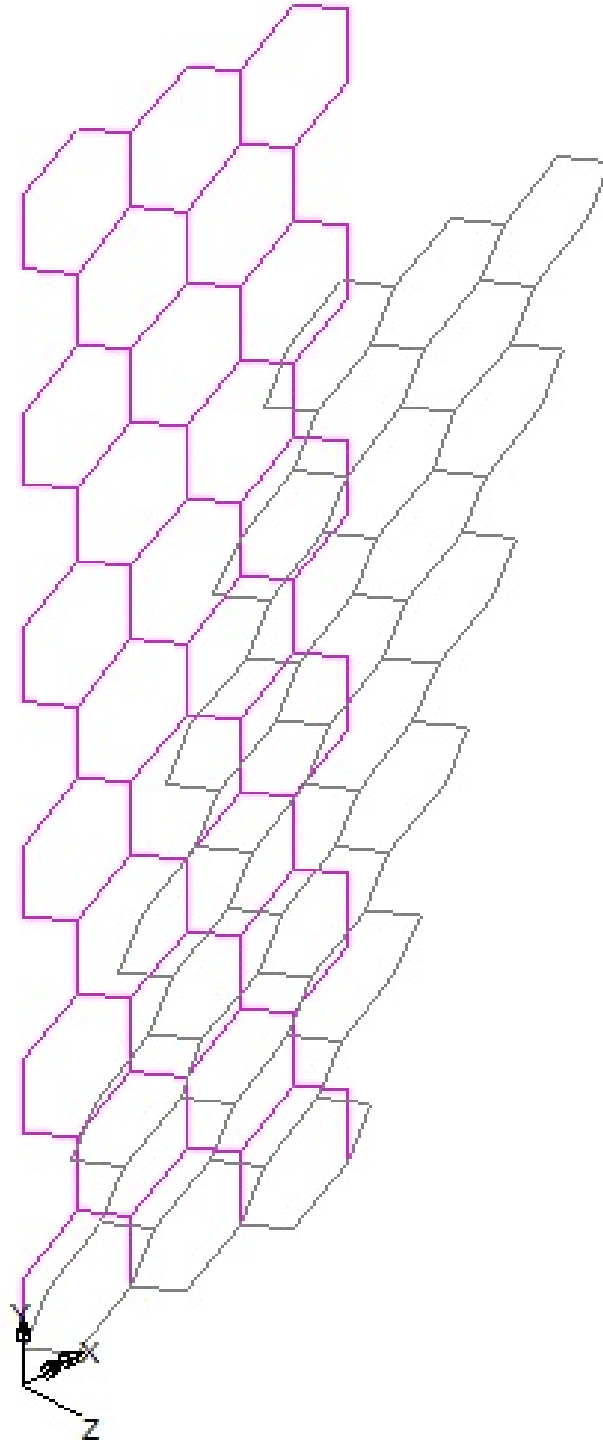
Σχήμα 8.11: Παραμόρφωση zigzag ΦΓ υπό εφελκυσμό

Στο Σχήμα 8.11 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου zigzag με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_y που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το μέτρο ελαστικότητας E_y και το λόγο Poisson ν_{xy} όλων των μοντέλων.



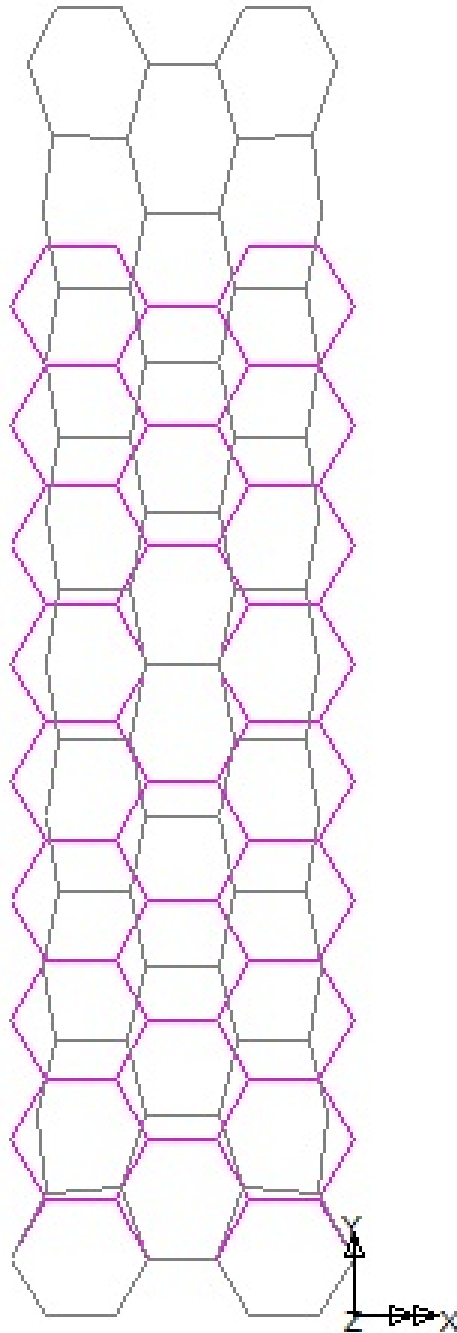
Σχήμα 8.12: Παραμόρφωση zigzag ΦΓ υπό διάτμηση

Στο Σχήμα 8.12 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου zigzag με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_x που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το μέτρο διάτμησης G_{yx} όλων των μοντέλων.



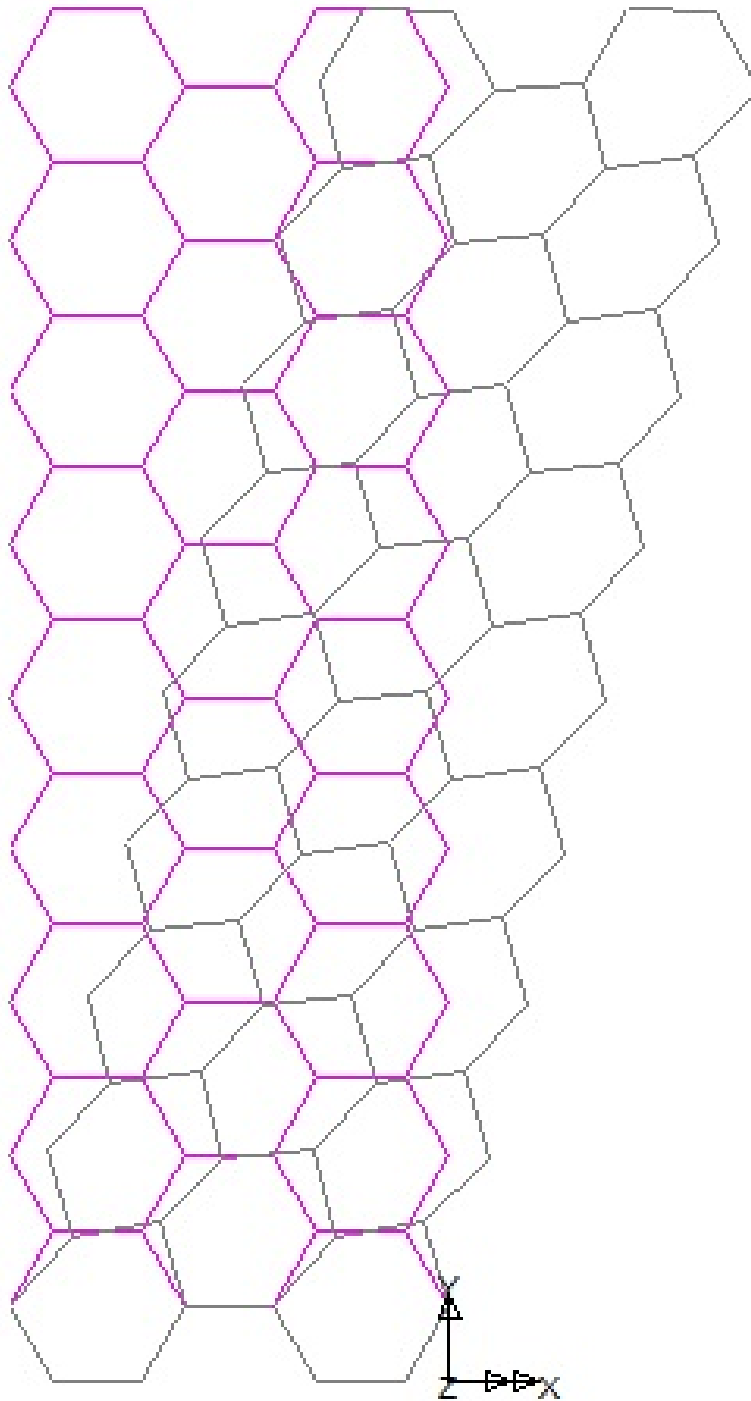
Σχήμα 8.13: Παραμόρφωση zigzag ΦΓ υπό εγκάρσια διάτμηση

Στο Σχήμα 8.13 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου zigzag με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_z που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης G_{yz} όλων των μοντέλων.



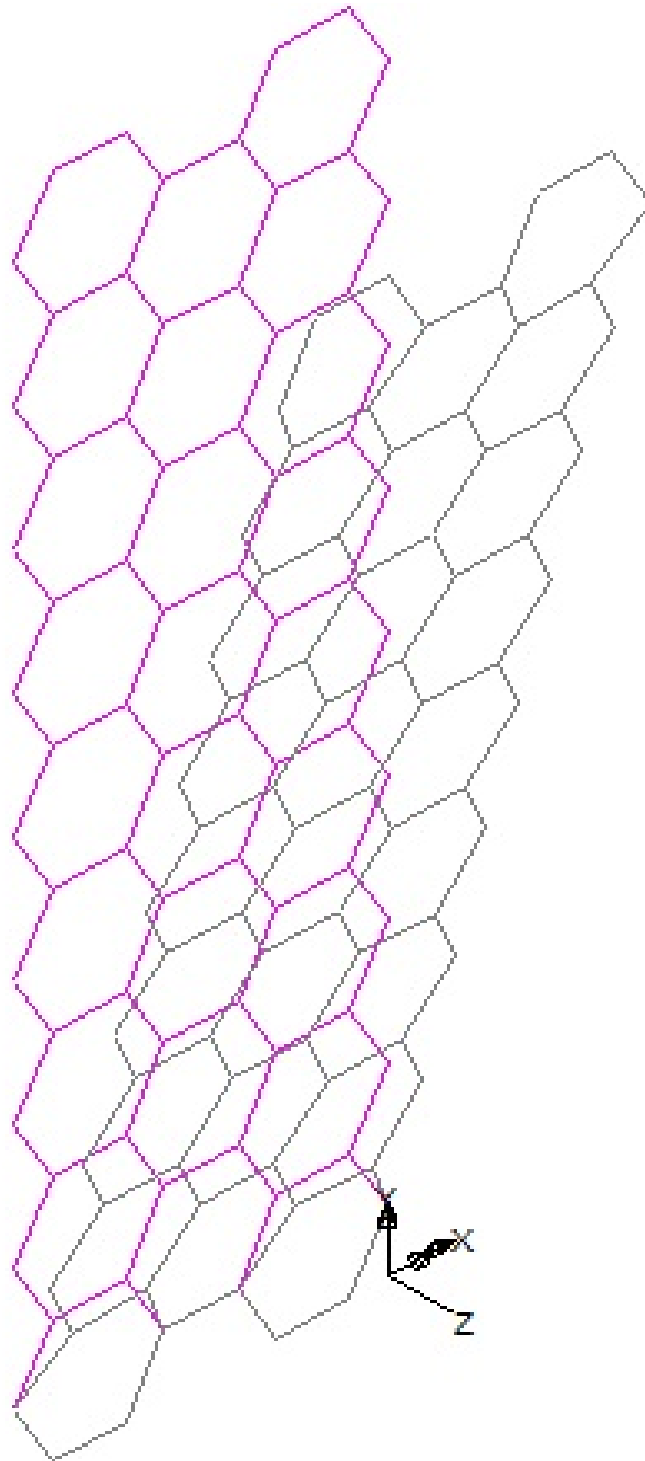
Σχήμα 8.14: Παραμόρφωση armchair ΦΓ υπό εφελκυσμό

Στο Σχήμα 8.14 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου armchair με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_y που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το μέτρο ελαστικότητας E_y και το λόγο Poisson ν_{xy} όλων των μοντέλων.



Σχήμα 8.15: Παραμόρφωση armchair ΦΓ υπό διάτμηση

Στο Σχήμα 8.15 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου armchair με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_x που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το μέτρο διάτμησης G_{yx} όλων των μοντέλων.



Σχήμα 8.16: Παραμόρφωση armchair ΦΓ υπό εγκάρσια διάτμηση

Στο Σχήμα 8.16 απεικονίζεται μοντέλο φύλλου γραφενίου τύπου armchair με την παραμόρφωση που απέκτησε λόγω της δύναμης F_z που θέσαμε στις δύο επάνω σειρές κόμβων ενώ είχαμε πακτώσει τις δύο κάτω σειρές. Κατά αυτό τον τρόπο υπολογίσαμε το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης G_{yz} όλων των μοντέλων.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την προσομοίωση της γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς των ΦΓ αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος δομικής μηχανικής, βασισμένη στην χρήση τρισδιάστατων, ευθύγραμμων, πεπερασμένων στοιχείων τύπου ελατηρίου, τριών βαθμών ελευθερίας ανά κόμβο. Τα προτερήματα της προτεινόμενης μεθόδου είναι η αξιόπιστη προσομοίωση των στρεπτικών και καμπτικών διατομικών αλληλεπιδράσεων, η απλότητα όσον αφορά την προεπεξεργασία του μοντέλου και το μικρό υπολογιστικό της κόστος. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών αποκρίσεων μονότοιχων νανοσωλήνων άνθρακα και φουλερενίων. Μελετήθηκε αριθμητικά ένας μεγάλος αριθμός στενών zigzag ΦΓ και armchair ΦΓ διαφορετικών μηκών και πλατών. Οι εξαρτώμενες από το μέγεθος συμπεριφορές των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων των ΦΓ προσαρμόστηκαν με μη γραμμικές συναρτήσεις.

Χρησιμοποιώντας την συγκεκριμένη μέθοδο προέκυψαν αρκετά γενικά συμπεράσματα για μικρού μεγέθους ΦΓ.

- Οι ελαστικές ιδιότητες των ΦΓ είναι στενά εξαρτώμενες από το μέγεθος τους, για διαστάσεις μικρότερες των 10nm.
- Τα ΦΓ παρουσιάζουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας για μικρότερα μήκη και υψηλότερα πλάτη.
- Τα ΦΓ παρουσιάζουν αυξημένο λόγο Poisson για υψηλότερα μήκη και υψηλότερα πλάτη.
- Τα ΦΓ παρουσιάζουν αυξημένο μέτρο διάτμησης και εγκάρσιο μέτρο διάτμησης για υψηλότερες τιμές μήκους και μικρότερες τιμές πλάτους.
- Τα zigzag ΦΓ παρουσιάζουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα armchair ΦΓ λαμβάνοντας υπ' όψιν υψηλές τιμές πλάτους.
- Τα armchair ΦΓ παρουσιάζουν αυξημένο λόγο Poisson, μέτρο διάτμησης και εγκάρσιο μέτρο διάτμησης σε σχέση με τα zigzag ΦΓ.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί η μέθοδος και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη πτυχιακή θεωρούνται πρωτότυπα και για το λόγο αυτό έχουν είδη υποβληθεί για δημοσίευση σε διεθνές περιοδικό με κριτές, με τους εξής συγγραφείς και τίτλο:

G.I. Giannopoulos, I.A. Liosatos, A.K. Moukanidis

Parametric study of elastic mechanical properties of graphene nanoribbons by a new structural mechanics approach.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- [1] M. Terrones, A.R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, Florentino Lopez-Urias, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez-Macias, A.L. Elvas, E. Munoz-Sandoval, A.G. Cano-Marquez, J.-C. Charlier, H. Terrones, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today* 5 (2010) 351–372.
- [2] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science* 319 (2008) 1229–1232.
- [3] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* 458 (2009) 872–876.
- [4] M. Arroyo, T. Belytschko, Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy–Born rule, *Physical Review B* 69 (2004) 115415.
- [5] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.
- [6] R. Rasuli, A. Irajizad, M.M. Ahadian, Mechanical properties of graphene cantilever from atomic force microscopy and density functional theory, *Nanotechnology* 21 (2010) 185503.
- [7] F. Liu, P. Ming, J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Physical Review B* 76 (2007) 064120.
- [8] G.V. Lier, C.V. Alsenoy, V.V. Doren, P. Geerlings, Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene, *Chemical Physics Letters*, 326 (2000) 181–185.

- [9] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, Y. Chen, Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics, *Physica B* 405 (2010) 1301–1306.
- [10] Z. Xu, Graphene Nano-Ribbons Under Tension, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6 (2009) 625–628.
- [11] H. Bu, Y. Chen, M. Zou, H. Yia, K. Bi, Z. Ni, Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons, *Physics Letters A* 373 (2009) 3359–3362.
- [12] H. Zhao, K. Min, N.R. Aluru, Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension, *Nanoletters* 9(8) (2009) 3012–3015.
- [13] F. Yiming, X. Xiaoxian, Analysis of material mechanical properties for single-walled carbon nanotubes, *Acta Mechanica Solida Sinica* 18(1) (2005) 46–51.
- [14] M.M. Shokrieh, R. Rafiee, Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach, *Materials and Design* 31 (2010) 790–795.
- [15] M. Meo, M. Rossi, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1597–1605.
- [16] S.K. Georgantinos, G.I. Giannopoulos, N.K. Anifantis, Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures, *Materials & Design*, 31(10) (2010) 4646–4654.
- [17] S.K. Georgantinos, G.I. Giannopoulos, D.E. Katsareas, P.A. Kakavas, N.K. Anifantis, Size-dependent non-linear mechanical properties of graphene nanoribbons, *Computational Materials Science* 50 (2011) 2057–2062.
- [18] 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

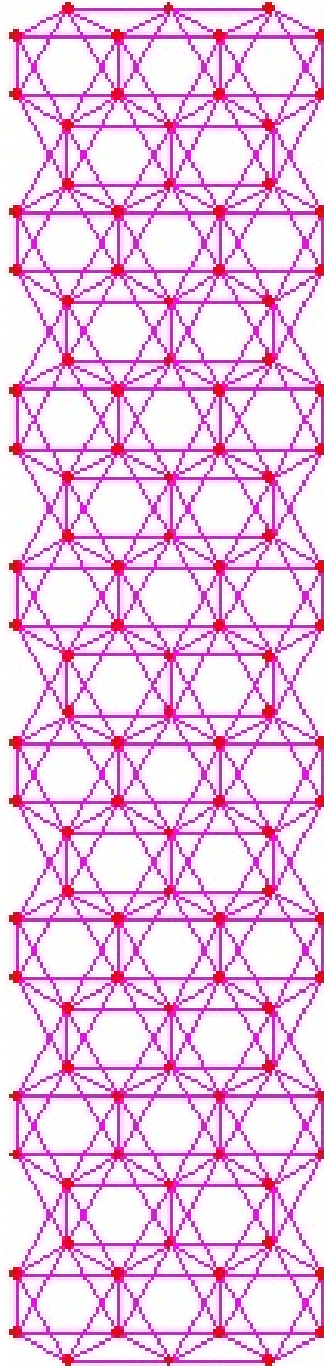
- dynamics simulations, *Journal of American Chemical Society* 114 (1992) 10024–10035.
- [19] B.R. Gelin, *Molecular modeling of polymer structures and properties*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publishers, 1994.
- [20] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz Jr., D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules, *Journal of American Chemical Society* 117 (1995) 5179–5197.
- [21] Τρακάκης Γεώργιος, *Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών*, Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών».

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο Παράρτημα παρατίθενται μερικά από τα εκατοντάδες μοντέλα τα οποία δημιουργήσαμε ώστε να πάρουμε σαφή αποτελέσματα για τις μηχανικές ελαστικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου. Οι ιδιότητες αυτές ήταν άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθος των εκάστοτε φύλλων γραφενίου και για αυτό το λόγο τα μοντέλα που επιλέξαμε να παρουσιάσουμε σε αυτό το μέρος της εργασίας μας καλύπτουν όλο το φάσμα των διαστάσεων w και l που χρησιμοποιήσαμε για να βγάλουμε τα τελικά μας συμπεράσματα. Τα μοντέλα αυτά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα μοντέλα τύπου zigzag και τα μοντέλα τύπου armchair. Στα μοντέλα αυτά φαίνονται τα στοιχεία που προσομοιώνουν τους δεσμούς άνθρακα σχηματίζοντας τα γνωστά εξάγωνα ενός πλέγματος γραφενίου ενώ φαίνονται και τα βοηθητικά στοιχεία που χρησιμοποιήσαμε προκειμένου να προβλέψουμε τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου.

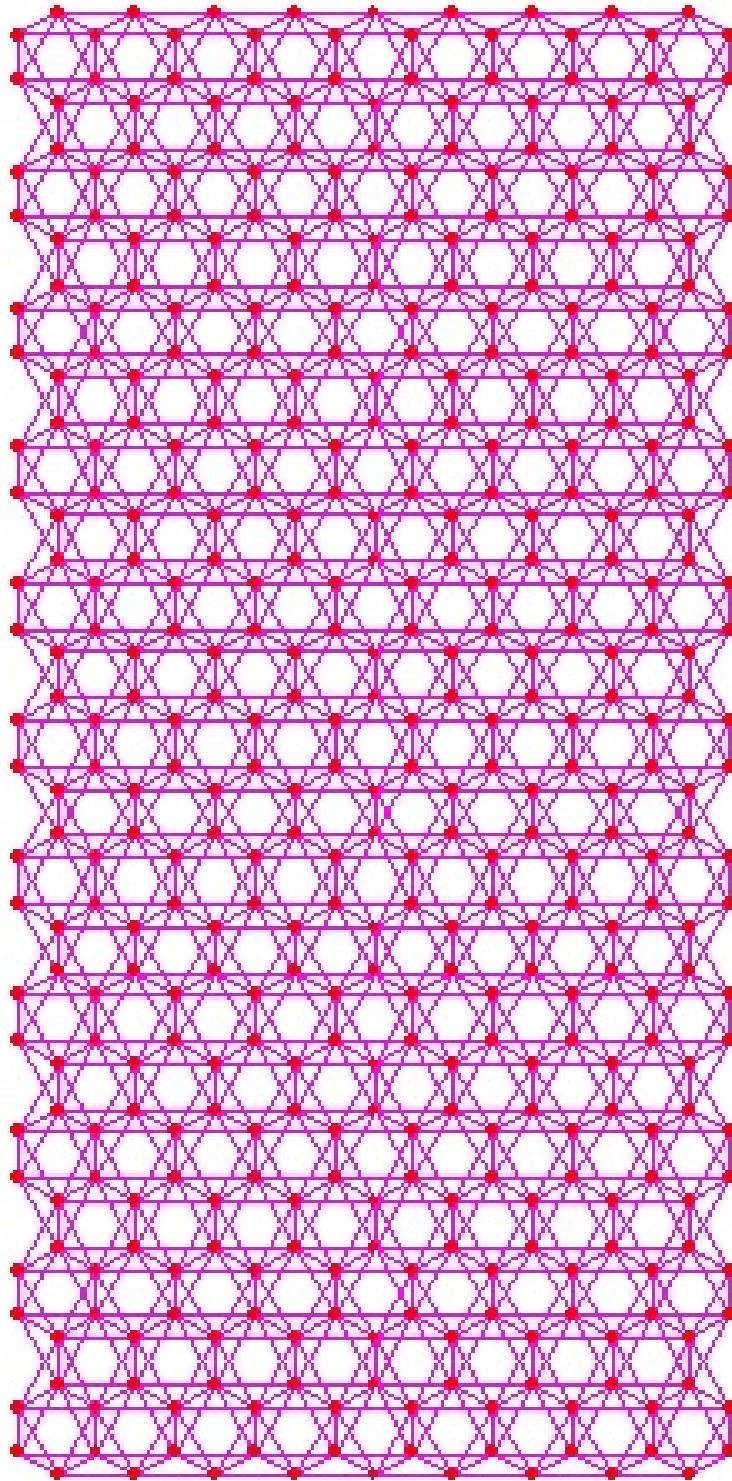
ΜΟΝΤΕΛΑ ΖΙΓΖΑΓ

Λωρίδες γραφενίου μεγάλου μήκους l :



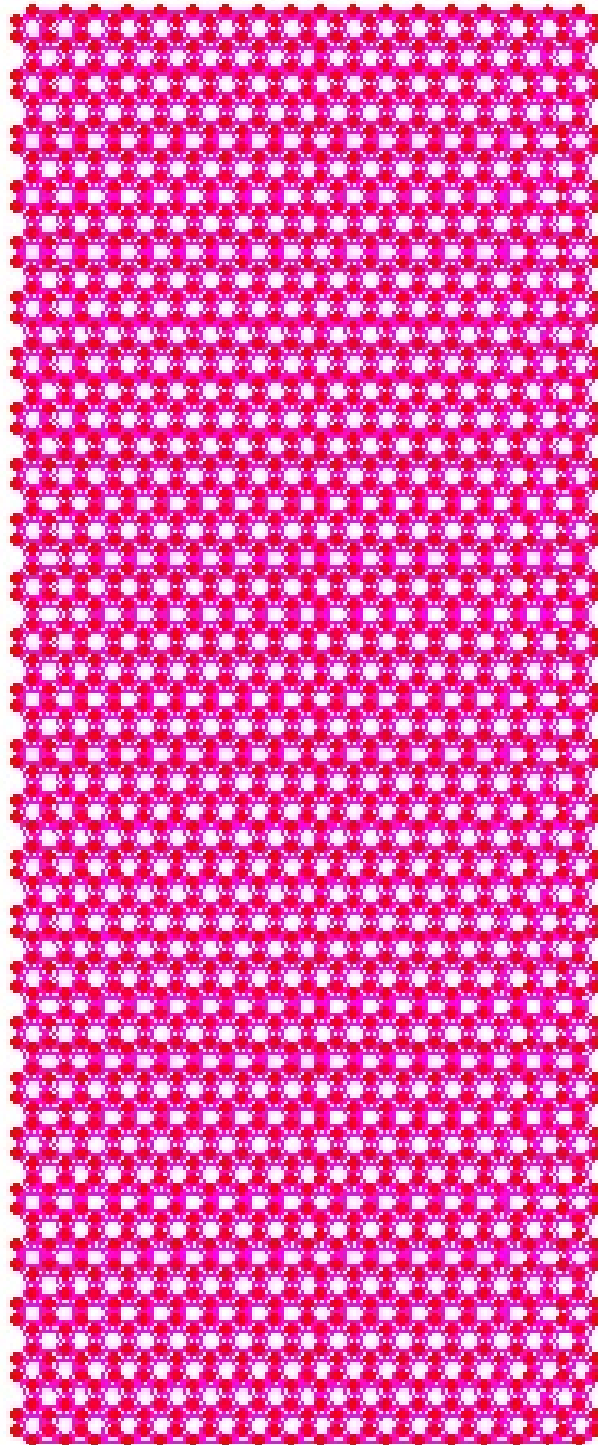
Σχήμα 1

$w = 0.738 \text{ nm}$, $l = 3.126 \text{ nm}$



Σχήμα 2

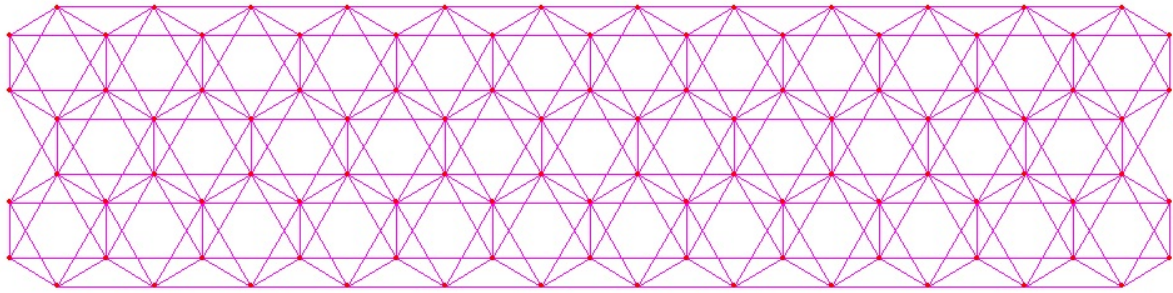
$w = 2.215 \text{ nm}$, $l = 4.405 \text{ nm}$



Σχήμα 3

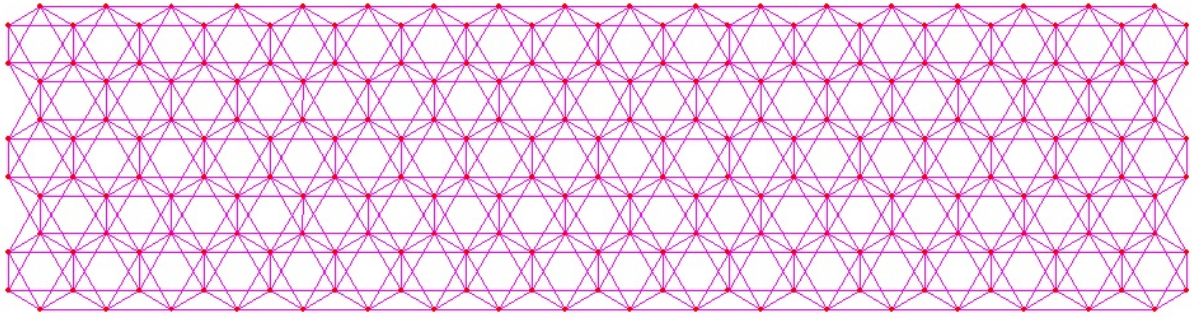
$w = 4.43 \text{ nm}$, $l = 10.8 \text{ nm}$

Λωρίδες γραφενίου μεγάλου πλάτους w :



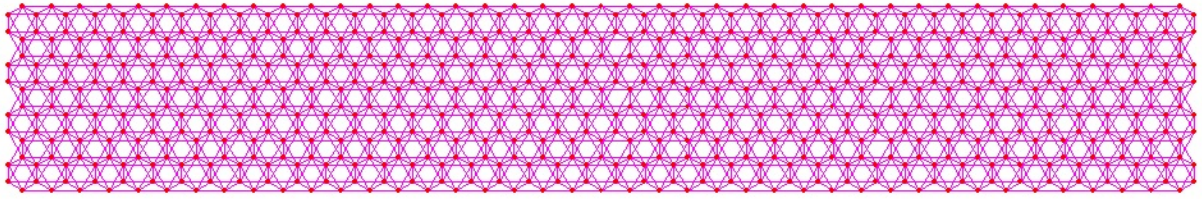
Σχήμα 4

$$w = 2.953 \text{ nm} , l = 0.568 \text{ nm}$$



Σχήμα 5

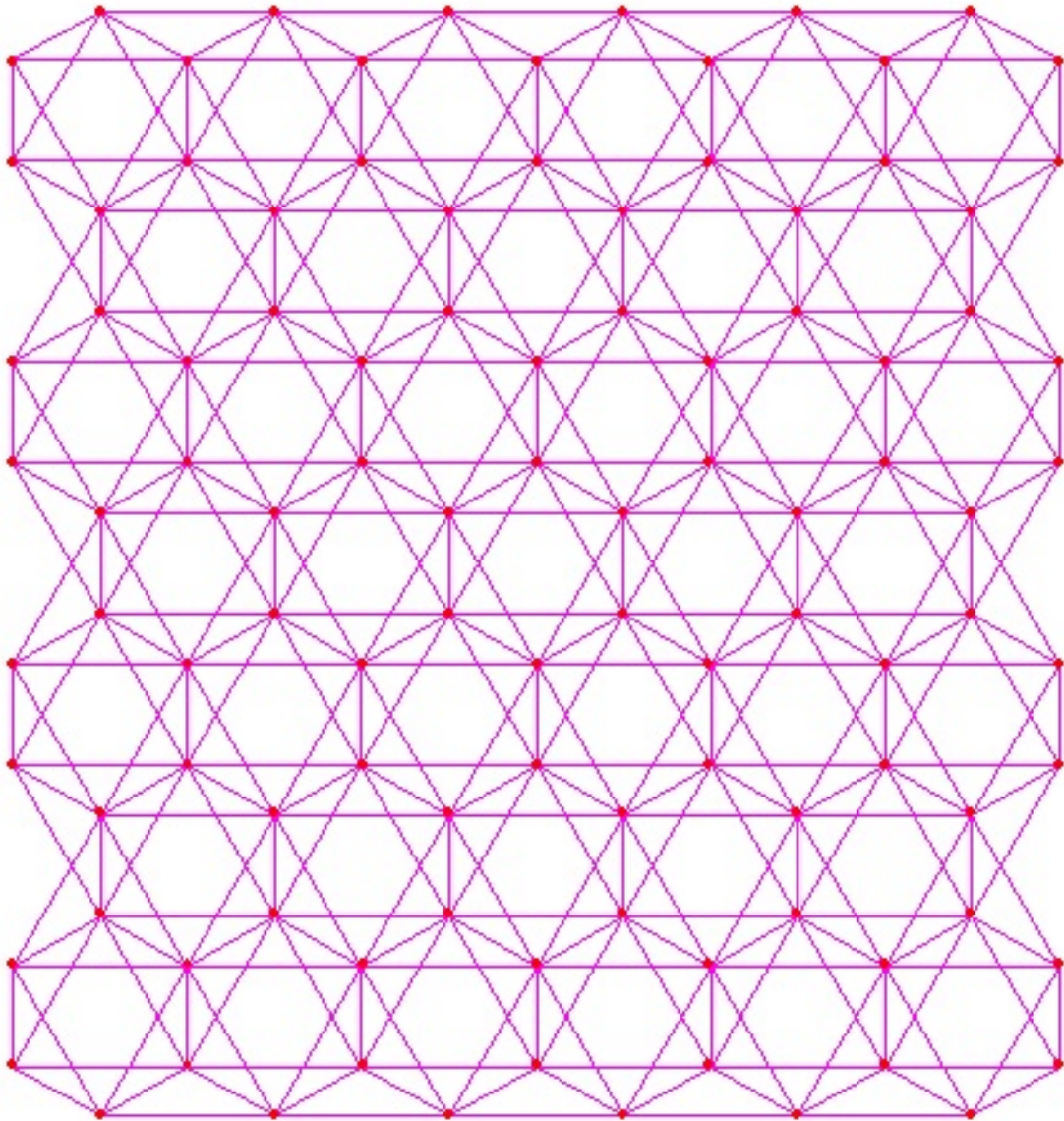
$w = 4.43 \text{ nm}$, $l = 0.994 \text{ nm}$



Σχήμα 6

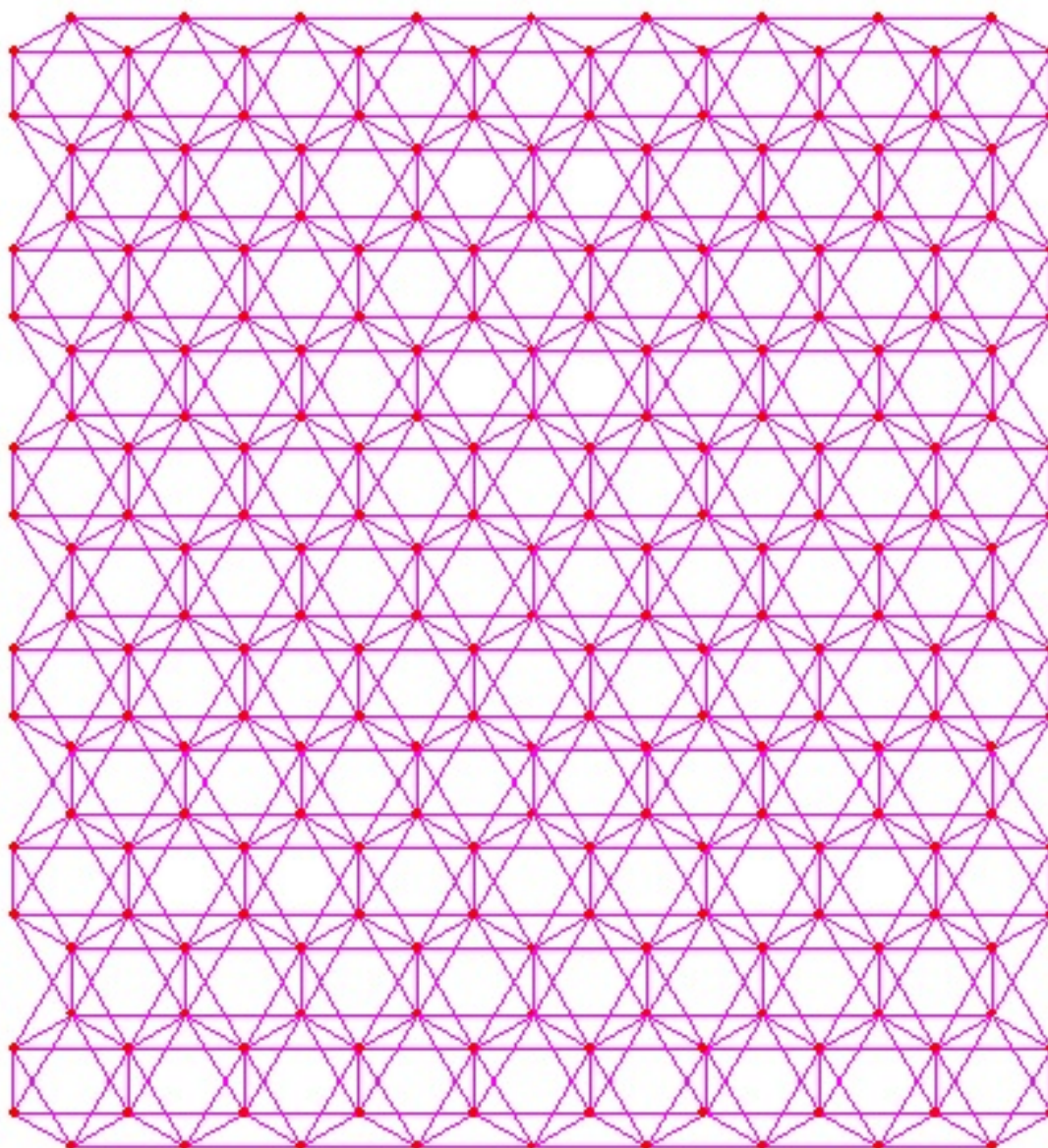
$$w = 10.09 \text{ nm} , l = 1.421 \text{ nm}$$

Τετράγωνα φύλλα γραφενίου:



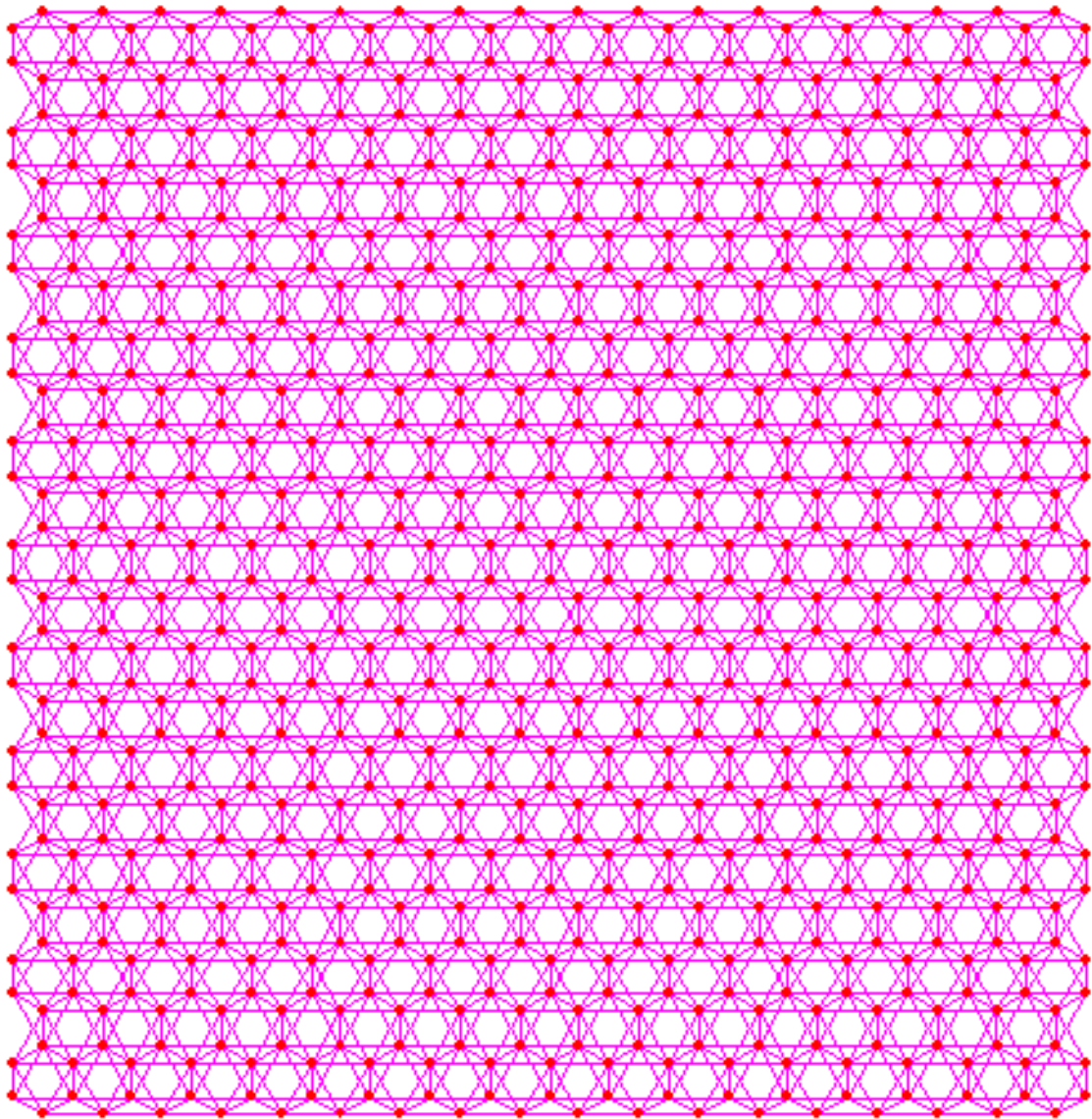
Σχήμα 7

$w = 1.476 \text{ nm}$, $l = 1.421 \text{ nm}$



Σχήμα 8

$w = 2.215 \text{ nm}$, $l = 2.273 \text{ nm}$

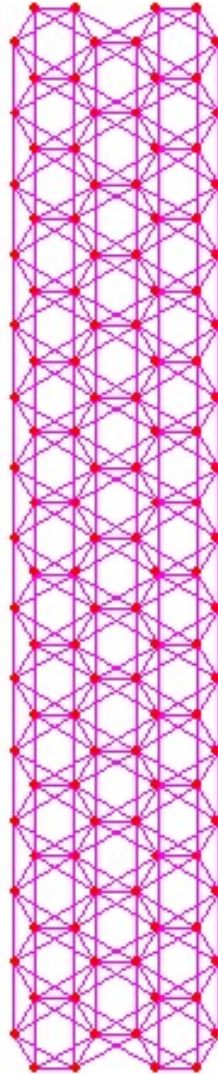


Σχήμα 9

$w = 4.43 \text{ nm}$, $l = 4.405 \text{ nm}$

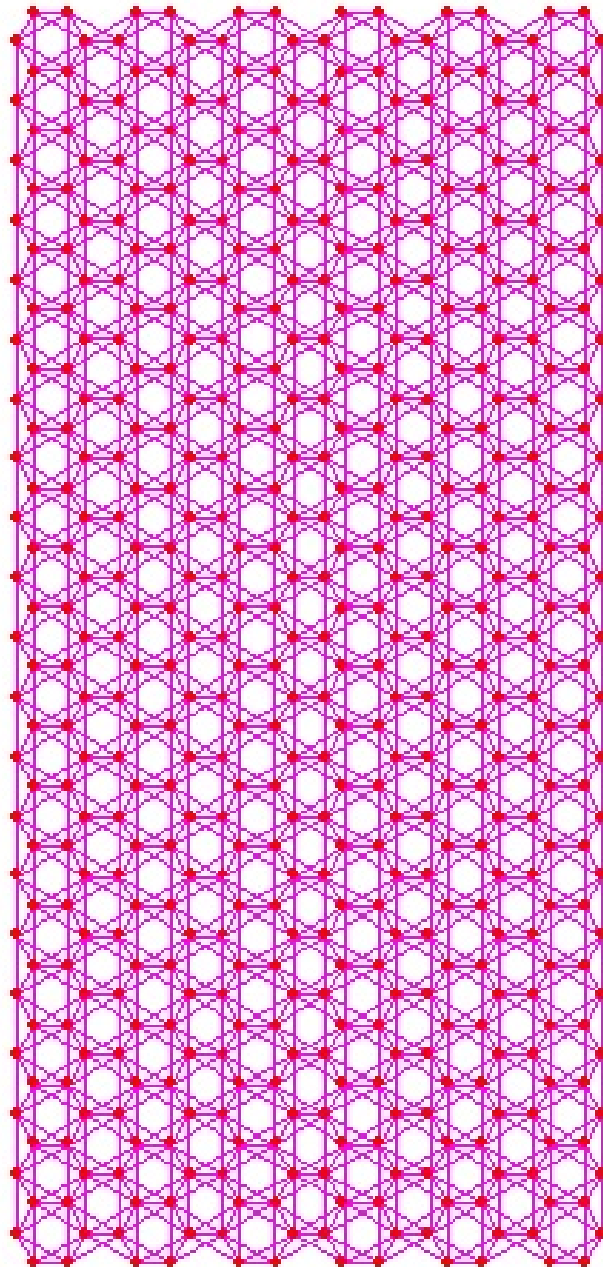
ΜΟΝΤΕΛΑ ARMCHAIR

Λωρίδες γραφενίου μεγάλου μήκους l :



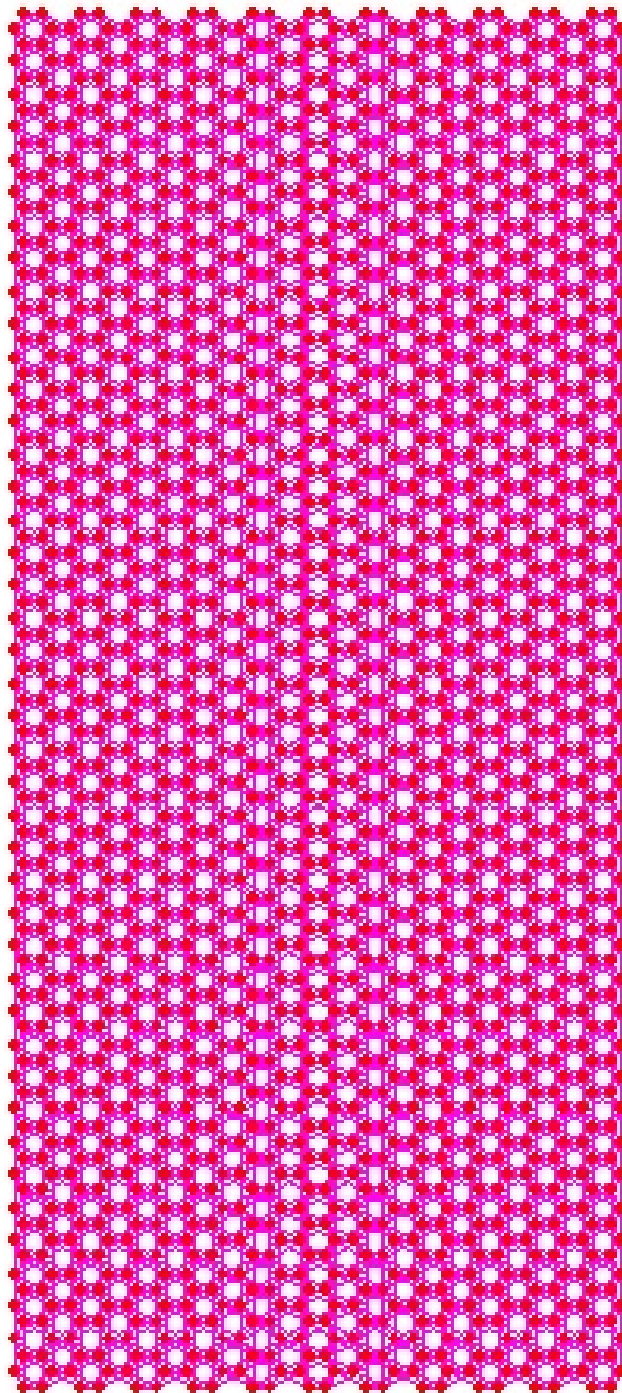
Σχήμα 10

$w = 0.711 \text{ nm}$, $l = 3.445 \text{ nm}$



Σχήμα 11

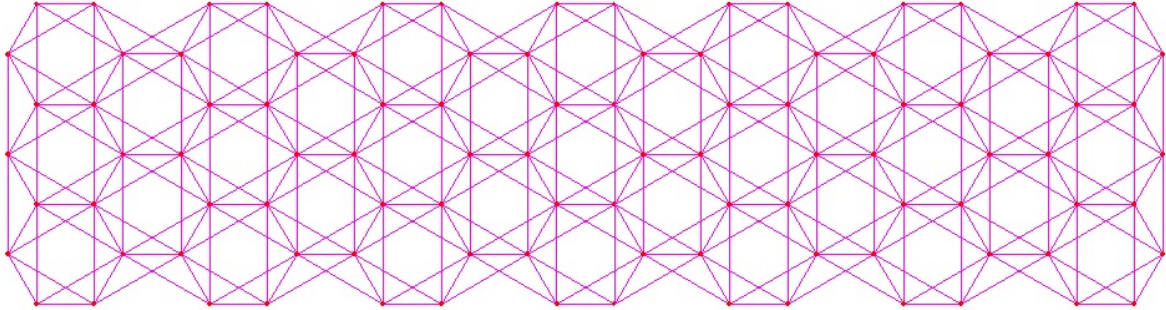
$w = 2.415 \text{ nm}$, $l = 4.922 \text{ nm}$



Σχήμα 12

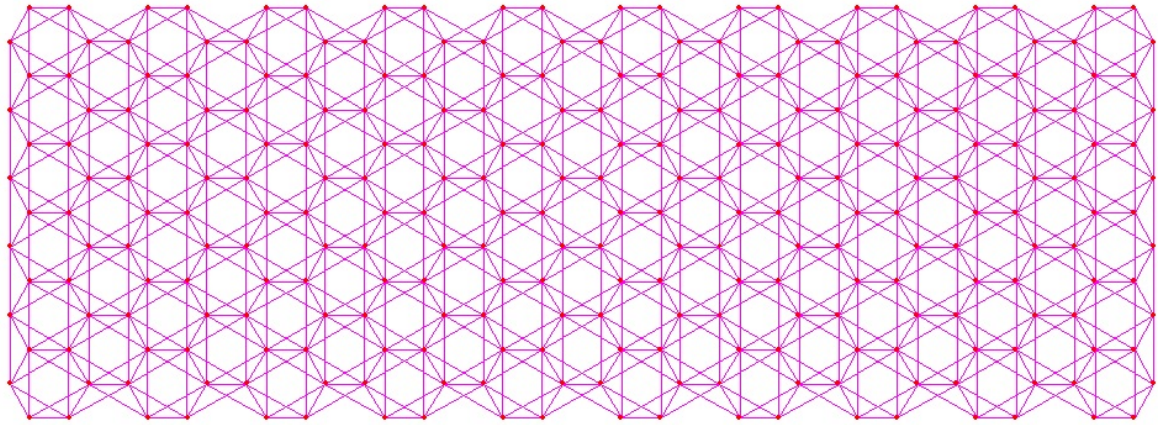
$w = 4.547 \text{ nm}$, $l = 10.091 \text{ nm}$

Λωρίδες γραφενίου μεγάλου πλάτους w :



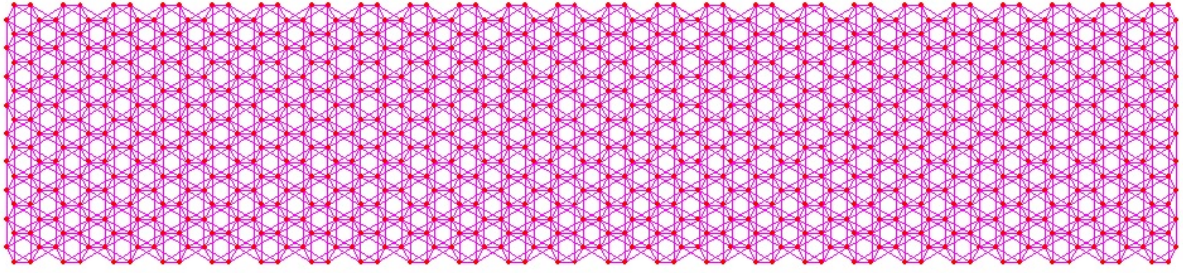
Σχήμα 13

$$w = 2.842 \text{ nm} , l = 0.492 \text{ nm}$$



Σχήμα 14

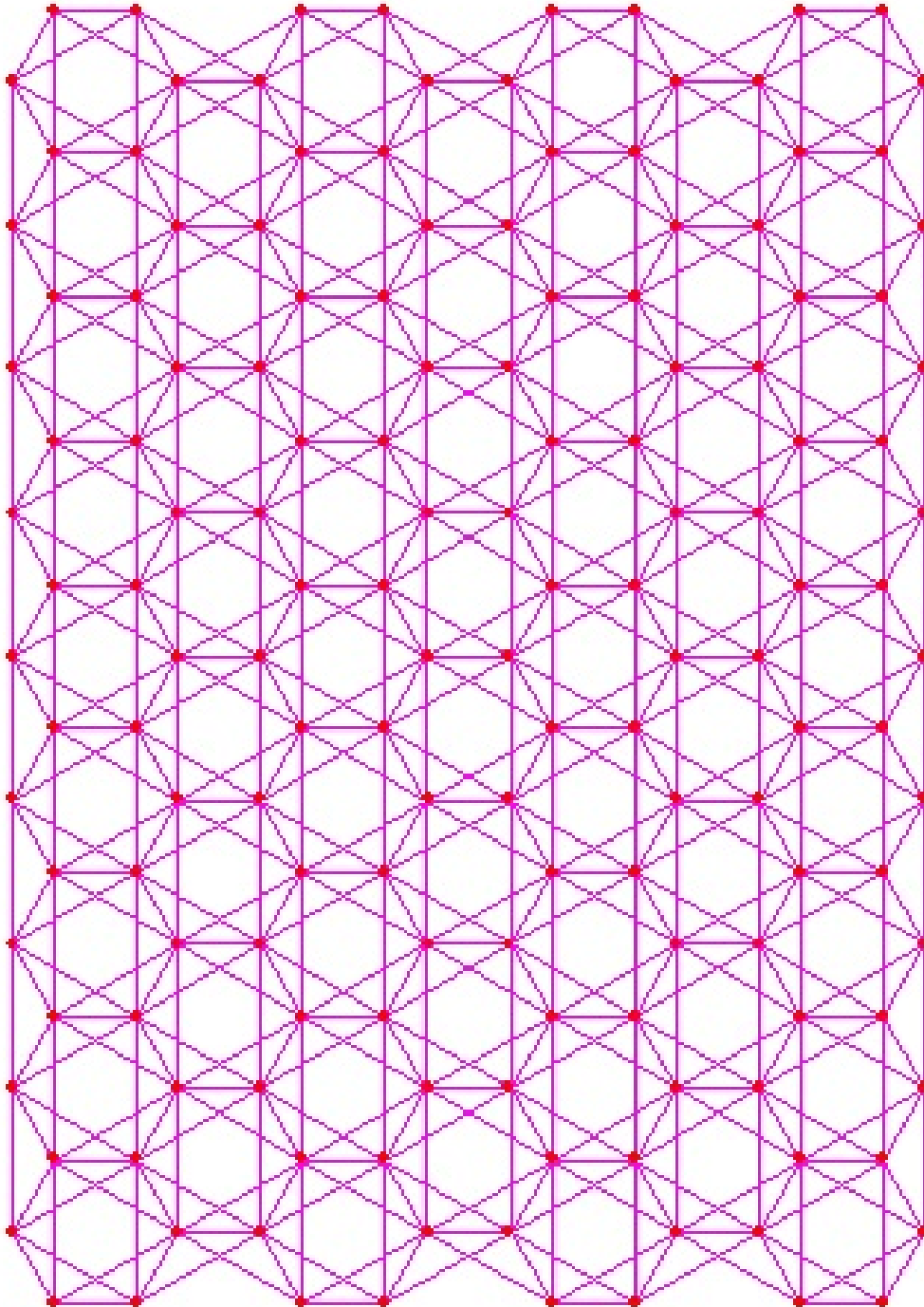
$w = 4.121 \text{ nm}$, $l = 1.23 \text{ nm}$



Σχήμα 15

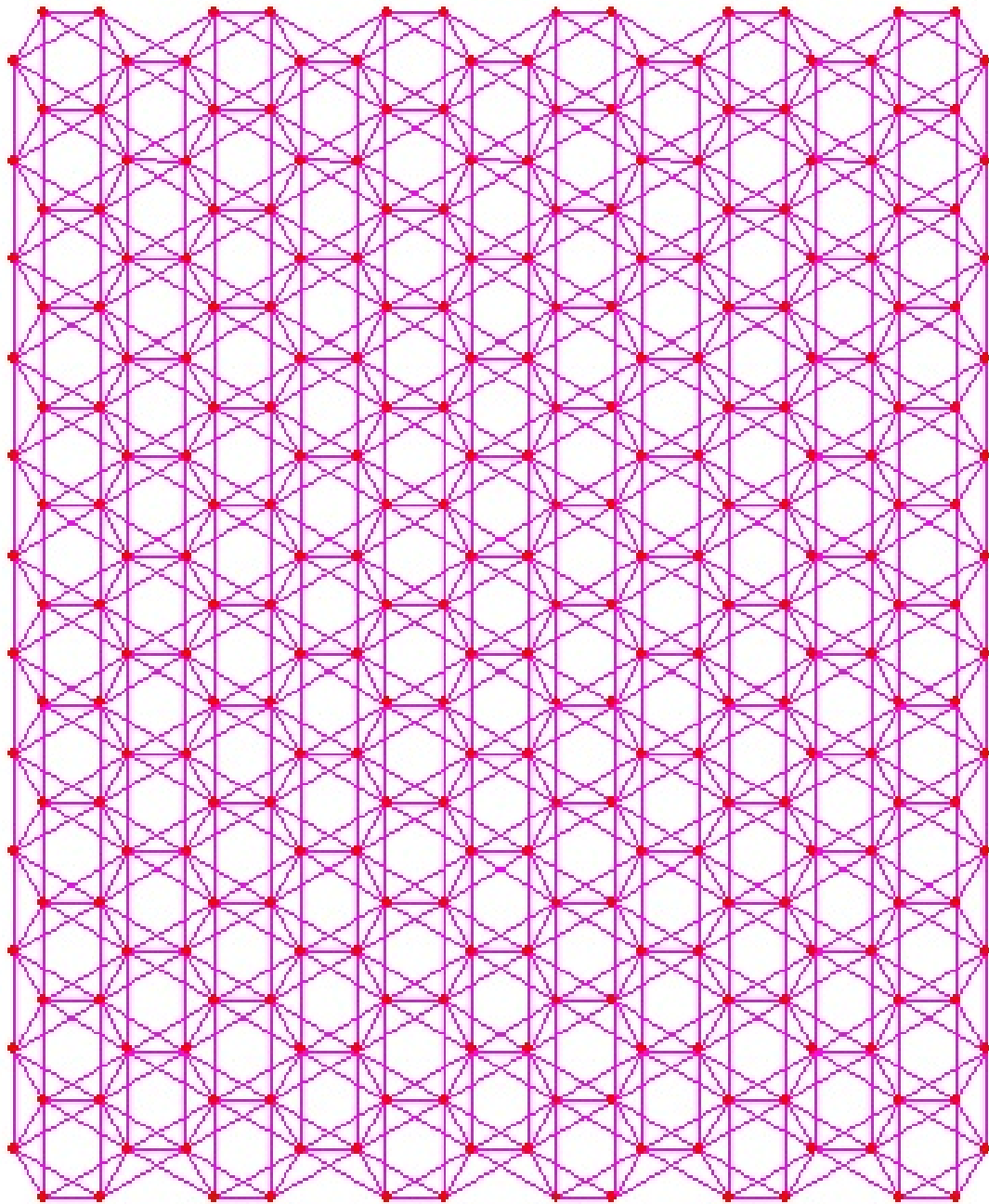
$w = 10.089 \text{ nm}$, $l = 1.969 \text{ nm}$

Τετράγωνα φύλλα γραφενίου:



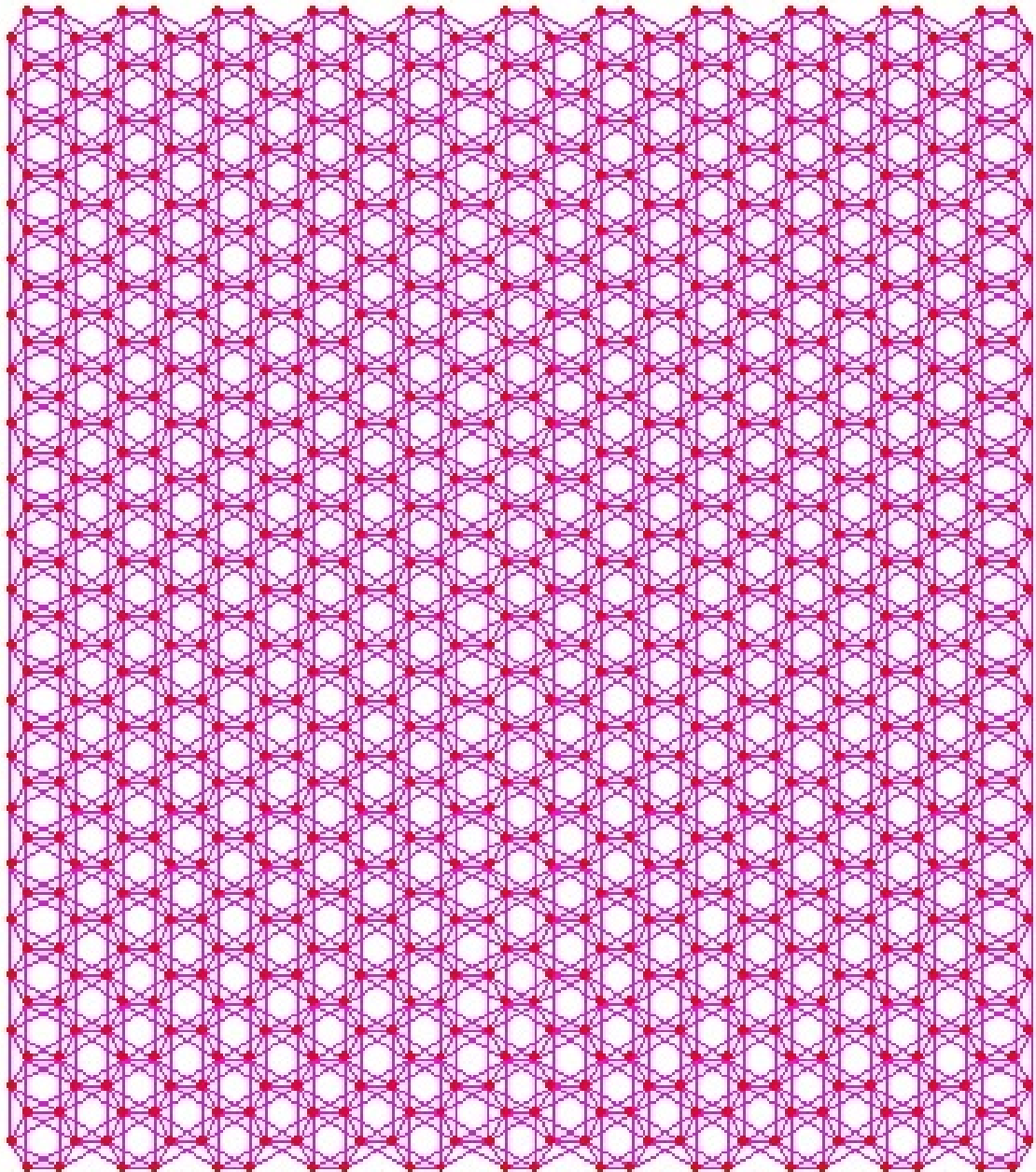
Σχήμα 16

$w = 1.563 \text{ nm}$, $l = 1.969 \text{ nm}$



Σχήμα 17

$w = 2.415 \text{ nm}$, $l = 2.707 \text{ nm}$



Σχήμα 18

$w = 4.547 \text{ nm}$, $l = 4.922 \text{ nm}$