



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Τομέας Φυσικής

Διπλωματική Εργασία

Διατάξεις νανοσωματιδίων και νανοσωλήνων άνθρακα

Καραδήμας Παναγιώτης

Επιβλέπων Διδάσκων: Τσουκαλάς Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ 2014

Copyright • 2014 Καραδήμας Παναγιώτης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Όπως κάθε πειραματική εργασία, έτσι και η παρούσα διπλωματική πειραματική εργασία είναι προϊόν ομαδικής δουλειάς και συνεργασίας. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή του, Τσουκαλά Δημήτριο, για την υπομονή, την έμπρακτη βοήθεια, και για την καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω

τον υποψήφιο διδάκτορα Μαδιανό Λεωνίδα για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε, καθώς και για το χρόνο που διέθεσε για να με εκπαιδεύσει στο χειρισμό των μηχανημάτων που χρειάζονταν στις πειραματικές διαδικασίες.

τον υποψήφιο διδάκτορα Σταθόπουλο Σπύρο για τη δεκτικότητα και το χρόνο που αφιέρωσε, στο χώρο του SEM στο κτήριο Φυσικής της σχολής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π., όπως επίσης και για τις άμεσες και χήσιμες απαντήσεις στις ερωτήσεις μου.

τον υποψήφιο διδάκτορα Μπούσουλα Παναγιώτη για το ενδιαφέρον του και τις συμβουλές του για την ομαλή διεκπεραίωση των πειραμάτων.

όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του κ. Τσουκαλά και ειδικότερα τον Δημήτρη Τσιαλούκη για την άμεση βοήθειά του όταν αυτή ήταν απαραίτητη στην καθημερινή μας συνεργασία.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την κατασκευή και την διερεύνηση των χαρακτηριστικών αισθητήρων παραμόρφωσης, υποστρωμάτων πυριτίου και Printed Circuit Boards με νανοσωλήνες άνθρακα. Βασικό μέλημα αποτελεί η εύρεση ενός κατάλληλου δικτύου νανοσωλήνων, με το οποίο θα πετύχουμε την καλύτερη απόδοση για την ανίχνευση παραμορφώσεων.

Η εργασία χωρίζεται σε τρία κυρίως μέρη, το θεωρητικό, το κατασκευαστικό και το πειραματικό. Στο πρώτο μέρος εξηγούνται συνοπτικά ορισμένα χαρακτηριστικά των αισθητήρων καθώς και η απαραίτητη θεωρία γύρω από τους νανοσωλήνες, ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους. Επίσης περιγράφεται ο τρόπος δημιουργίας αγώγιμων δρόμων μέσω των νανοσωλήνων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύεται ο τρόπος με τον εντάσσουμε στο σύστημά μας τους νανοσωλήνες. Επίσης εξηγείται ο μηχανισμός της μεταβολής της αντίστασης κατά την επιβολή τάσης, παραμορφώνοντας το υπόστρωμα. Τέλος γίνεται οπτικός χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων, μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας, το πειραματικό, γίνεται λόγος για όλες τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και όλες τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν. Τέλος παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις όπως επίσης και η μέθοδος επεξεργασίας τους που ακολούθησε.

Η εργασία ολοκληρώνεται με μία σύνοψη των συμπερασμάτων αλλά και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

Λέξεις - Κλειδιά: νανοσωλήνες άνθρακα, παραμόρφωση, αισθητήρας, συσσωμάτωμα, μετρητικός παράγοντας

Abstract

This diploma thesis deals with the fabrication and investigation of the features of strain sensors with silicon substrates of printed circuit boards and carbon nanotubes. Its main goal is the finding of a suitable nanotube network, with which we can have better strain sensing capabilities.

The thesis is organized in three main parts, the theoretical background, fabrication and experiments. In the first part some basic sensor's features are shortly explained as well as the necessary theory for nanotubes, regarding their structure and their properties. Additionally, we describe the way of forming conductive paths through a nanotube network.

In the second chapter we analyze the fabrication of carbon nanotubes in order to integrate them to our sensor system. Moreover, the physical mechanism of resistance's change if we apply strain, causing derofrmation of the substrate. Finally, we characterize the nanotubes optically, by using the scanning electron microscope.

The third and final part of the thesis refers to the experimental devices that were used and the experimental procedures that were followed. Finally the results of the measurements as well as their processing method is presented and commented upon.

The thesis is concluded with a summary of the results and proposals for future work.

Key - Words: carbon nanotubes, strain, sensor, aggregation, gauge factor

Περιεχόμενα

1	Θεωρητικά στοιχεία για τους αισθητήρες και τους νανοσωλήνες άνθρακα	1
1.1	Θεωρητικά στοιχεία για έναν αισθητήρα	1
1.2	Νανοσωλήνες άνθρακα	4
1.3	Δομή και είδη νανοσωλήνων	5
1.3.1	Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Walled CNTs) . .	5
1.3.2	Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων(MW-CNTs)	7
1.4	Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	8
1.4.1	Μηχανικές Ιδιότητες	8
1.4.2	Ηλεκτρικές Ιδιότητες	9
1.5	Συσσωματώματα και ενέργεια σύνδεσης	10
1.6	Διασπορά μέσα σε διάλυμα	12
1.7	Τρόποι παραγωγής	13
1.8	Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα Functionalization of CNTs	15
1.9	Δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα	16
1.9.1	Μηχανισμός αγωγιμότητας	16
1.9.2	Φαινόμενο σήραγγας	17
1.9.3	Θεωρία διαφυγής (Percolation Theory)	19
2	Κατασκευή των διατάξεων	21
2.1	Προετοιμασία του διαλύματος και διαδικασία εναπόθεσης	21
2.2	Κατασκευή υποστρωμάτων πυριτίου	24
2.3	Χαρακτηρισμός διατάξεων σε παραμόρφωση (strain)	28
2.3.1	Μετρητικός παράγοντας GF	28
2.4	Χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα	30
2.4.1	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	30
2.4.2	Διηλεκτροφόρηση	31
3	Πειραματικά Αποτελέσματα και συμπεράσματα	34
3.1	Μετρητική διάταξη εργαστηρίου	34
3.2	Αποτελέσματα	38

4 Συμπεράσματα	50
4.1 Σύγκριση και τελικά συμπεράσματα	50
4.2 Μελλοντική έρευνα και βελτιστοποίηση	52
Αναφορές	53

1 Θεωρητικά στοιχεία για τους αισθητήρες και τους νανοσωλήνες άνθρακα

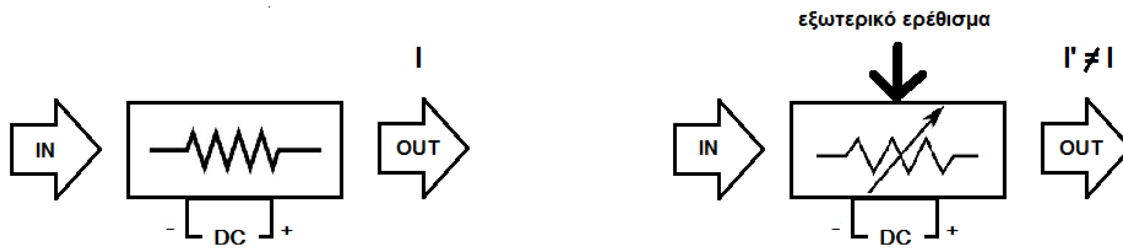
Εισαγωγή

Η συλλογή πληροφοριών από το περιβάλλον, η καταγραφή τους και η επεξεργασία τους είναι μια διαδικασία που ο άνθρωπος έκανε ανέκαθεν. Αρχικά για λόγους επιβίωσης, ήταν επιτακτική η ανάγκη της αντίληψης ποικίλων εξωτερικών ερεθισμάτων μέσω των φυσικών ανθρώπινων αισθήσεων, όπως της ακοής, της όρασης της αφής, της όσφρησης και της γεύσης. Στην πορεία των αιώνων, τόσο το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη διερεύνηση και κατανόηση των φυσικών φαινομένων, όσο και η διευκόλυνση σε καθημερινά πρακτικά ζητήματα οδήγησε στην δημιουργία τεχνητών αισθητήριων οργάνων. Έτσι, ο άνθρωπος ανέπτυξε όργανα και εργαλεία, τα οποία του παρείχαν έναν ποσοτικό τρόπο μέτρησης πληροφοριών, με διαφορετικές ιδιότητες το καθένα, ανάλογα πάντα την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί, γνωστά ως αισθητήρες. Ένα από τα βασικά είδη αισθητήρων είναι οι αισθητήρες παραμόρφωσης.

[1] Οι κύριες εφαρμογές των αισθητήρων παραμόρφωσης είναι η ανίχνευση βλάβης και ο χαρακτηρισμός μηχανικών κατασκευών. Οι συμβατικοί αισθητήρες παραμόρφωσης έχουν ικανοποιητική ευαισθησία και χαμηλό κόστος. Παρόλ' αυτά, η διακριτική τους ικανότητα στην κλίμακα των νανομέτρων είναι χαμηλή, ενώ η μέτρηση της παραμόρφωσης πραγματοποιείται σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, ανάλογα τη γωνία τοποθέτησής τους.

1.1 Θεωρητικά στοιχεία για έναν αισθητήρα

Ως αισθητήρα ορίζουμε μια διάταξη, η οποία ανιχνεύει μεταβολές μιας φυσικής ποσότητας και την μετατρέπει σε ένα μετρούμενο (μεταβαλλόμενο) ηλεκτρικό σήμα [2]. Ένας αισθητήρας μπορεί να είναι είτε παθητικός είτε ενεργητικός, δηλαδή είτε να μετατρέπει την ενέργεια του εξωτερικού ερεθίσματος (είσοδος) σε ηλεκτρικό σήμα (έξοδος) αυθόρμητα, είτε να απαιτείται πρόσθετη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας (πέραν της εισόδου) για το τελικό εξερχόμενο σήμα. (εικόνα)(κάποια παραδείγματα αισθητήρα) Η επιλογή εξαρτάται από το πεδίο εφαρμογής του αισθητήρα και το μετρούμενο φυσικό μέγεθος. Επίσης σημαντικό ρόλο στην καταλληλότητα



Σχήμα 1: Λειτουργία αισθητήρα

ενός αισθητήρα παίζουν τα χαρακτηριστικά του, τα οποία χωρίζονται σε **στατικά** (σταθερό σήμα εισόδου) και **δυναμικά** [3] (μεταβαλλόμενο σήμα εισόδου).

Στατικά

- Ακρίβεια
- Αξιοπιστία
- Ευαισθησία
- Επαναληψιμότητα
- Εύρος
- Στατικό σφάλμα
- Υστέρηση
- Νεκρή ζώνη
- Κατώφλι
- Διακριτική ικανότητα
- Χρόνος απόκρισης

Τα δυναμικά χαρακτηριστικά σχετίζονται με την κατάσταση λειτουργίας, κατά την μεταβολή του σήματος εισόδου. Πιο ειδικά η απόδοση ενός αισθητήρα παραμόρφωσης περιγράφεται

από τα εξής χαρακτηριστικά [4]:

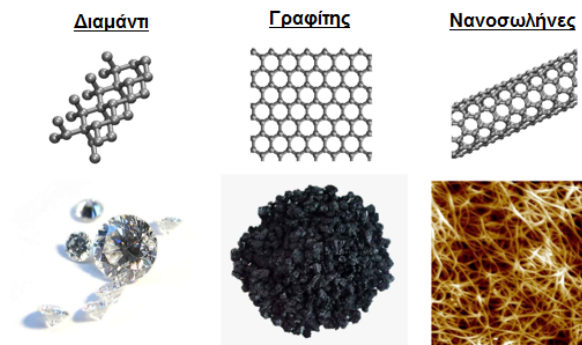
- Υψηλή ευαισθησία. Η υψηλότερη ευαισθησία προσφέρει ακρίβεια στις μετρήσεις, ενώ παράλληλα μειώνει την κατανάλωση ενέργειας. Το εξερχόμενο σήμα μεταβάλλεται επαρκώς, ώστε να μπορεί να συγκριθεί με το εισερχόμενο, χωρίς να απαιτούνται μετρητικά μηχανήματα ακριβείας μεγάλου κόστους.
- Χωρική διακριτική ικανότητα. Πρέπει να παρέχει τη δυνατότητα ανίχνευσης παραμόρφωσης σε ελάχιστη περιοχή του χώρου - σημειακή διακριτική ικανότητα.
- Ανεξαρτησία από τη θερμοκρασία. Είναι σημαντικό, ένας αισθητήρας παραμόρφωσης, να αντιδρά το ίδιο σε οποιεσδήποτε θερμοκρασιακές συνθήκες.
- Σταθερότητα. Ενώ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (με ή χωρίς παραμόρφωση), πρέπει να διατηρεί την αντίδρασή του, σε όλο το χρόνο της ζωής του.
- Χρόνος απόκρισης. Είναι βασική προϋπόθεση για έναν αισθητήρα να έχει μικρό χρόνο απόκρισης, για δυναμική ανίχνευση σε πραγματικό χρόνο.
- Μέγιστη τιμή παραμόρφωσης. Το ανώτατο όριο της μέγιστης παραμόρφωσης που μπορεί να έρθει μια διάταξη ανίχνευσης πρέπει να είναι μεγάλο, ώστε να έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών, χωρίς να απαιτείται κάποια περαιτέρω τροποποίησή του.

Τα λεπτά φιλμ πιεζοαντίστασης, αποτελούμενα από νανοσωλήνες άνθρακα είτε μονού τοιχώματος είτε πολλαπλών τοιχωμάτων είναι καλές εναλλακτικές στους αισθητήρες παραμόρφωσης. [1]

Ένα τέτοιο φιλμ θα μπορούσε να ανιχνεύει μεταβολές της παραμόρφωσης πολυκατευθυντικά, ακόμα και σε μικρή κλίμακα. [5]

1.2 Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes ή CNTs) είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, που ανακαλύφθηκαν από τον Ιάπωνα φυσικό Sumio Iijima το 1991. Η διεξοδική μελέτη τους τα τελευταία χρόνια αποκάλυψε τα μεγάλα πλεονεκτήματά τους, ως προς τις ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους, προκαλώντας έτσι το ενδιαφέρον τόσο των ερευνητών όσο και των βιομηχανικών εταιριών. Οι νανοσωλήνες βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως οι αισθητήρες, προσφέροντάς τους υψηλή ευαισθησία.



Σχήμα 2: Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

1.3 Δομή και είδη νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν διάμετρο από μερικά έως μερικές δεκάδες nm , ενώ μπορούν να φτάσουν μήκος μερικά μm . [1] Η δομή τους επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητές τους. Οι νανοσωλήνες συναντώνται σε δύο βασικές μορφές:

1.3.1 Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (Single Walled CNTs)

Ένας νανοσωλήνας μονού τοιχώματος μπορεί να παρομοιαστεί με ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου, τυλιγμένο σε σχήμα σωλήνα. Με βάση το επίπεδο αυτό εξαγωνικό πλέγμα ορίζεται το διάνυσμα ελικότητας

$$C_h = na_1 + ma_2 = (n, m) \quad (1)$$

ως γραμμικός συνδυασμός των a_1 και a_2 που είναι τα διανύσματα του πλέγματος του γραφενίου, ενώ n και m είναι οι δείκτες ελικότητας του νανοσωλήνα. Με μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων $a_{C-C} = 1.41\text{\AA}$, [7] τα διανύσματα είναι $a_1 = (\frac{3}{2}a_{C-C}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C})$ και $a_2 = (\frac{3}{2}a_{C-C}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C})$ (καρτεσιανό επίπεδο $x-y$) και το μέτρο τους είναι η σταθερά του πλέγματος $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} \Rightarrow a = 2.46\text{\AA}$. Χρησιμοποιώντας πλέον τις εκφράσεις $a_1 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a)$ και $a_2 = (\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a)$ μπορούμε να υπολογίσουμε τη διάμετρο που θα έχει ένας νανοσωλήνας, σύμφωνα με τους δείκτες n και m . Εφόσον, η περιφέρεια ενός νανοσωλήνα ισούται με το μέτρο του διανύσματος, $|C_h|$, η διάμετρός του, d , θα ισούται με

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2)$$

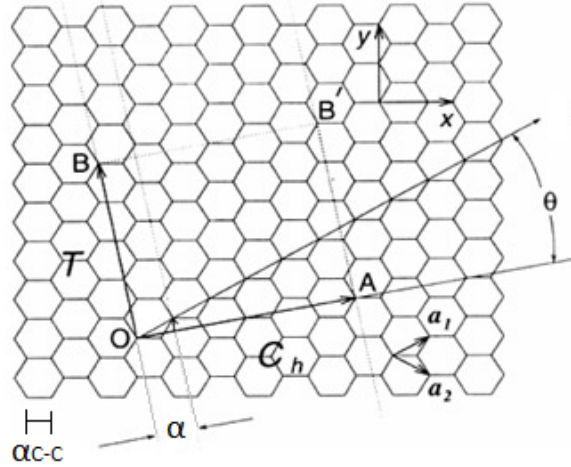
όπου $a = 2.46\text{\AA}$ [;] Για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του νανοσωλήνα, χρησιμοποιούμε ένα διάνυσμα, κάθετο στο C_h , το $T = ka_1 + la_2$, το οποίο θα έχει διεύθυνση του αξονικού μήκους του σωλήνα. Συναρτήσει των δεικτών n και m , έχουμε τις συνιστώσες $k = \frac{2m+n}{d_R}$ και $l = -\frac{2n+m}{d_R}$, όπου $d_R = (\text{Μ.Κ.Δ.})(2m+n, 2n+m)$. Οι πράξεις μας δίνουν ότι το μέτρο

του T είναι

$$|T| = \frac{\sqrt{3} |C_h|}{d_R} \Rightarrow |T| = \frac{3a_{C-C}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{d_R} \quad (3)$$

Το παραλληλόγραμμο $OB'A$ (εικόνα) που ορίζεται από τα C_h και T θα είναι τελικά η επιφάνεια του νανοσωλήνα. Σε αυτήν την επιφάνεια, το πλήθος των εξαγώνων θα είναι

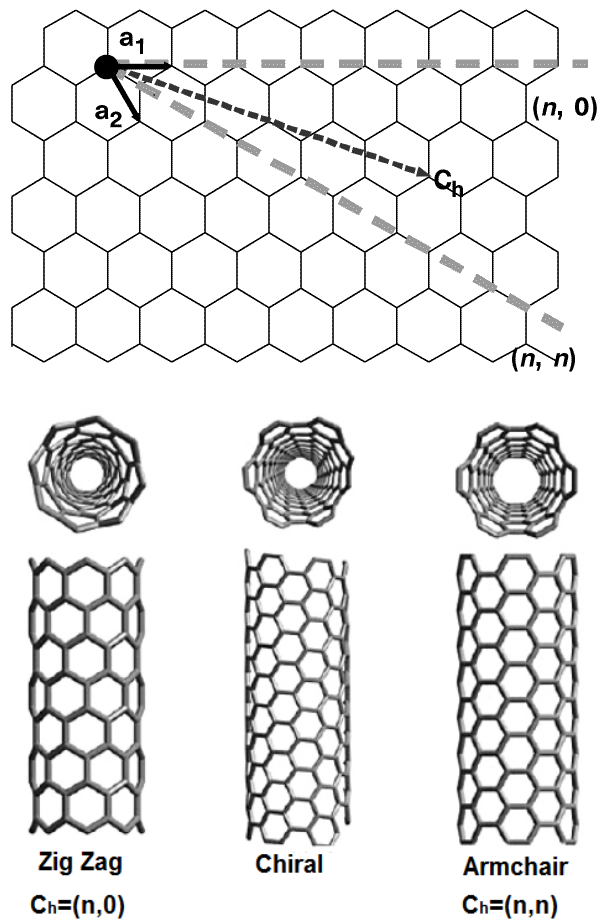
$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (4)$$



Σχήμα 3: Πλέγμα ενός επιπέδου του γραφίτη

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη C_h (1), d (2) και T (3), που προσδιορίζουν την περιφέρεια, τη διάμετρο και το μήκος ενός νανοσωλήνα, έχουν τελικά εξάρτηση από τους δείκτες n και m . Διακρίνουμε, έτσι, τρεις περιπτώσεις ως προς τη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα:[1]

- $m = 0$ (zig-zag, $\theta = 0^\circ$), όπου $d = \frac{\sqrt{3}n}{\pi} a_{C-C}$ και $N = 2n$
- $n \neq m$ (chiral), $0^\circ < \theta < 30^\circ$
- $n = m$ (armchair), $\theta = 30^\circ$ $d = \frac{3n}{\pi} a_{C-C}$ και $N = 2n$



Σχήμα 4: 'Οι τρεις διαφορετικές δομές των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος [6]

1.3.2 Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MW-CNTs)

Χρησιμοποιώντας και πάλι το μοντέλο των διπλωμένων φύλλων γραφενίου, μπορούμε να περιγράψουμε τους νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων ως μια συλλογή πολλών ομοκεντρικών κυλίνδρων από πλέγματα γραφενίου. Η συνοχή αυτών των κυλίνδρων οφείλεται στις δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Οι δύο διαφορετικές περιπτώσεις, που συναντάμε ως προς τη δομή τους, είναι οι εξής [8]:

- Russian doll: Σύμφωνα με το μοντέλο της 'ρώσικης κούκλας' ένας MW νανοσωλήνας αποτελείται από πολλούς SW νανοσωλήνες, όπου οι μικρότεροι σε διάμετρο βρίσκονται εσωτερικά, ενώ οι μεγαλύτερης διαμέτρου βρίσκονται εξωτερικά.

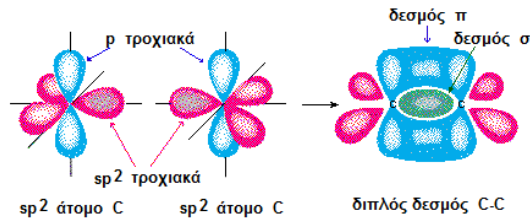
- Parchment : Το μοντέλο του 'πάπυρου' περιγράφει ένα φύλλο γραφενίου, το οποίο τυλίσσεται γύρω από το ίδιο, ώσπου να δημιουργηθούν εσωτερικά και εξωτερικά στρώματα (ομοαξονικοί κύλινδροι).

Πιο ειδικές κατηγορίες είναι οι νανοσωλήνες διπλών και τριπλών τοιχωμάτων, με λιγότερα εξωτερικά τοιχώματα (Few-Walled CNTs).

1.4 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

1.4.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, με κύριο χαρακτηριστικό την αντοχή τους υπό την άσκηση τάσεων, που ξεπερνά κατά πολύ την αντοχή υλικών όπως του σιδήρου. Αυτό δικαιολογείται εύκολα, αν αναλύσουμε τη δομή ενός νανοσωλήνα. Τα άτομα του άνθρακα, στο εξαγωνικό πλέγμα, συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς sp^2 δεσμούς (Σχήμα 5).



Σχήμα 5: Δημιουργία σ και π μοριακών τροχιακών από δύο άτομα C με υβριδικά τροχιακά sp^2 [9]

Γνωρίζουμε ότι ο άνθρακας ανήκει σε μια από τις ομάδες του περιοδικού πίνακα, όπου σχηματίζονται συχνότερα υβριδικά τροχιακά της μορφής sp^n [10]. Κατ' αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια σθένους πέφτουν σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, κάτι το οποίο συντηρεί την ύπαρξη του ισχυρού δεσμού. Το αποτέλεσμα είναι μεγάλη αξονική αντοχή ως προς τον εφελκυσμό και τη θλίψη. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει από θεωρητικούς υπολογισμούς και πειραματικές μετρήσεις, ο συνετελεστής Young (Young's moduli) ανέρχεται στην

τάξη των $10^3 GPa$, η τάση εφελκυσμού στα $50 GPa$ και η τάση συμπίεσης στα $100 GPa$ [11].

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται σε ένα μεγάλο βαθμό από την ελικότητα, ειδικά στους $SW - CNTs$, από τη διάμετρο αλλά και από ατέλειες στα τοιχώματα. Επίσης έχει παρατηρηθεί η αλλαγή της δομής τους κάτω από μηχανικές παραμορφώσεις σε διαστάσεις nm , όπου πειραματικά το άκρο ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy), πίεζε το τοίχωμα με αποτέλεσμα αυτό να λυγίσει. Η κάμψη προκαλούσε τη δημιουργία sp^3 τροχιακών και η αγωγιμότητα μειωνόταν κατά δύο τάξεις μεγέθους. [12].

1.4.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

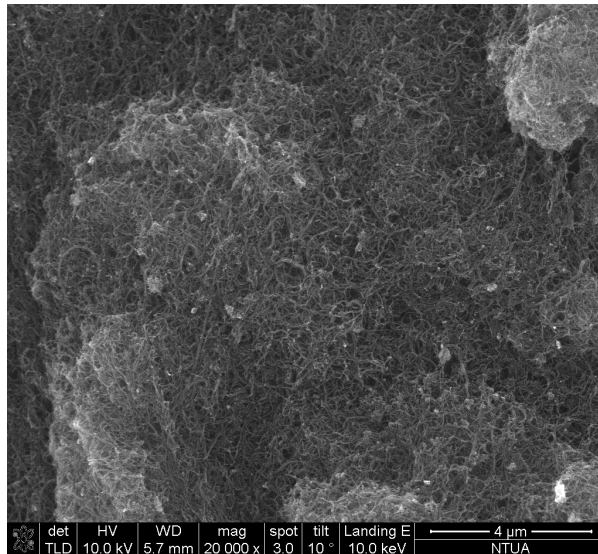
Το διάνυσμα $C_h = (n, m)$, που προσδιορίζει τη δομή ενός νανοσωλήνα, παίζει βασικό ρόλο και στις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα για τους SW νανοσωλήνες ισχύουν τα εξής. Στην περίπτωση που ισχύει $n = m$, το ενεργειακό χάσμα του νανοσωλήνα E_g είναι μηδενικό και έχει μεταλλική (αγωγή) συμπεριφορά. Αντίθετα αν ισχύει $n \neq m$, τότε το ενεργειακό χάσμα είναι μη μηδενικό, ωστόσο μικρό, και ο νανοσωλήνας έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά.

Η ηλεκτρική συμπεριφορά των MW νανοσωλήνων είναι παρόμοια με αυτήν ενός SW μεγάλης διαμέτρου, καθώς η διάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται, κυρίως, μέσω του εξωτερικού κυλινδρικού τοιχώματος.

Θεωρητικά ένας μεταλλικός νανοσωλήνας είναι ικανός να μεταφέρει πυκνότητα ρεύματος μέχρι $J = 4 \cdot 10^9 A/cm^2$, που είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του χαλκού. Ωστόσο υπάρχει ένα ανώτατο όριο για την αγωγιμότητα που μπορεί να έχει ένας νανοσωλήνας μονού τοιχώματος που είναι $\frac{4e^2}{h}$ [8]

1.5 Συσσωματώματα και ενέργεια σύνδεσης

Στην πράξη οι νανοσωλήνες άνθρακα δύσκολα συναντώνται χωριστά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η πιο συχνή τους μικροσκοπική μορφή είναι τα σμήνη [13], αποτελούμενα από λυγισμένους νανοσωλήνες, πεπλεγμένους μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στην εικόνα που λήφθηκε από το ηλεκτρονικό μικροκόπιο σάρωσης.



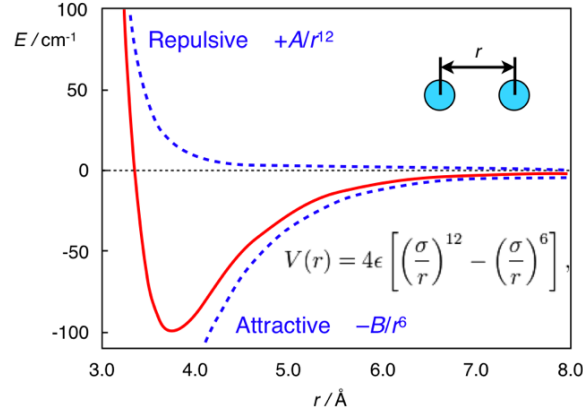
Σχήμα 6: SEM

Η τάση δημιουργίας τέτοιων συσσωματωμάτων είναι ένα αυθόρμητο φυσικό φαινόμενο, τόσο στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, όσο και σε αυτούς πολλαπλών τοιχωμάτων, με ορισμένες διαφοροποιήσεις, βέβαια, όπως θα εξηγήσουμε παρακάτω. Κατά τη χρήση των νανοσωλήνων σε πρακτικές εφαρμογές, τα συσσωματώματα είναι ανεπιθύμητα. Ειδικότερα στους αισθητήρες, όπου οι νανοσωλήνες αποτελούν το ενεργό στοιχείο του συστήματος, η ύπαρξη συσσωματωμάτων μειώνει σημαντικά την ευαισθησία του αισθητήρα [13]. Ένα συσσωμάτωμα παρουσιάζει μικρότερες μεταβολές στις μηχανικές και κατά συνέπεια στις ηλεκτρικές του ιδιότητες, όταν σε αυτό ασκηθεί μια εξωτερική δύναμη.

Η κύρια αιτία για τα συσσωματώματα είναι *δυνάμεις van der Waals*, που αναπτύσσονται μεταξύ των τοιχωμάτων, λόγω μεγάλης επιφάνειας και δίνεται από το δυναμικό Lennard-

Jones (Σχήμα 7).

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{C}{r^{12}}$$



Σχήμα 7: Δυναμικό Lennard-Jones στις δυνάμεις van der Waals [14]

Αυθόρμητα υπάρχει μια τάση να ελαχιστοποιήσουν την επιφανειακή τους ενέργεια, δημιουργώντας στοιχισμένα δέματα, στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, ενώ οι πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνες δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα, όπου πλέκονται και κάθετα μεταξύ τους. Επίσης, η μεγάλη αναλογία διαστάσεων, $\frac{L}{D} \sim 1000$ αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα να δημιουργηθούν συσσωματώματα ref.

Η ενέργεια σύνδεσης ανά μονάδα μήκους ενός ζεύγους SW-CNTs, παράλληλοι μεταξύ τους, υπολογίζεται προσεγγιστικά από τη σχέση[13]:

$$V_{//} \sim -\frac{A_H}{24} L d^{1/2} H^{-3/2}, H \geq H_c \quad (5)$$

όπου $A_H = 3.8eV$ (ρεφ) η σχετική σταθερά Hamaker, L το μήκος, d η διάμετρος του νανοσωλήνα και θέτουμε $H = H_c = 3.4\text{\AA}$, που είναι η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων του σωλήνα. Η απόσταση αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από την απόσταση των επιπέδων του γραφίτη 3.14\AA . Για μια τυπική τιμή διαμέτρου $d \simeq 1nm$, ενός μονού τοιχώματος νανοσωλήνα, η ενέργεια σύνδεσης ανά μονάδα μήκους υπολογίζεται στα $-0.095eV/\text{\AA}$. Η σχέση 5 υπονοεί ότι οι μεγαλύτερης διαμέτρου νανοσωλήνες (πολλαπλών τοιχωμάτων) θα

σχηματίζουν μεγάλα παράλληλα δέματα, λόγω δυνάμεων van der Waals, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται, παρά μόνο για σε SW CNTs. Αντίθετα οι MW CNTs τείνουν να τυλίγονται σε μια διάταξη, κάθετα ο ένας στον άλλο. Η ενέργεια σύνδεσης αυτής της δομής, για ένα ζεύγος δίνεται από τη σχέση[13]:

$$V_{\perp} \sim -\frac{A_H d}{12 H}, H < d \quad (6)$$

Για μια τυπική τιμή της διαμέτρου λεπτών Multi Walled νανοσωλήνων $d = 10nm$, η ενέργεια σύνδεσης υπολογίζεται στα $-10eV$. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι σε θερμοκρασία δωματίου, η ενέργεια λόγω της θερμοκρασίας είναι $0.025eV$, απαιτείται η εύρεση μηχανισμών με τους οποίους θα επιτυγχάνουμε τη διάσπαση τέτοιων σμηνών.

1.6 Διασπορά μέσα σε διάλυμα

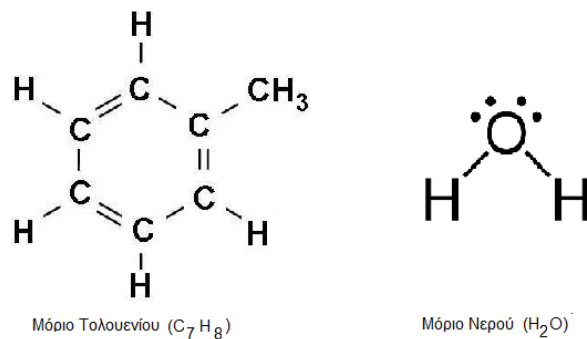
Ένας απλός, με χαμηλό κόστος και αποτελεσματικός τρόπος είναι η διάλυσή τους σε ένα υγρό (διαλύτης). Τα χαρακτηριστικά του διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί παίζουν κρίσιμο ρόλο στη διάσπαση και συγκεκριμένα το ιξώδες του η . Επίσης, ο τρόπος μίξης των δύο συστατικών του διαλύματος, επηρεάζει σε έναν βαθμό την ομοιογένεια του διαλύματος. Οι διατμητικές τάσεις είναι ο βασικός μηχανισμός διαχωρισμού των νανοσωλήνων και δίνονται από τη σχέση:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (7)$$

όπου η είναι το ιξώδες του διαλύτη και $\dot{\gamma}$, είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης του υγρού. Ο ρυθμός $\dot{\gamma}$ εξαρτάται από τον τρόπο ομογενοποίησης του διαλύματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές, που είναι η μηχανική μίξη και η μεταφορά ενέργειας μέσω υπερήχων. Η μηχανική ενέργεια μεταφέρεται στα συσσωματώματα και κατόπιν τα σπάει. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας μέσα στο διάλυμα αυξάνει περαιτέρω στο διαχωρισμό των νανοσωλήνων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των υπερήχων, ενώ παρασκευάστηκαν διαλύματα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων με διαλύτες το νερό και το τολουένιο.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται πολλοί διαλύτες που παρέχουν καλή διασπορά στους νανοσωλήνες άνθρακα. Λόγω του ερευνητικού, κυρίως, σκοπού της παρούσας εργασίας επιλέξαμε αρχικά ίσως τον πιο κοινό διαλύτη, το νερό, και δεν καταφύγαμε απευθείας σε κάποια δοκιμασμένη επιλογή, χωρίς αυτό ωστόσο να επιδράσει αρνητικά στα τελικά μας αποτελέσματα. Από την άλλη πλευρά, το τολουένιο χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλύτης για νανοϋλικά άνθρακα, όπως νανοσωλήνες και φουλερένια [15].

Το τολουένιο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μπορεί να χρησ κυρίως από το νερό ως προς την ισχυρή του πολικότητα, ενώ το ιξώδες τους είναι παρόμοιο. Συγκεκριμένα το νερό έχει ιξώδες $8.94 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s$ [16] σε θερμοκρασία δωματίου $25^{\circ}C$, ενώ το τολουένιο $5.9 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s$.



Σχήμα 8: Μοριακή σύνθεση των διαλυτών

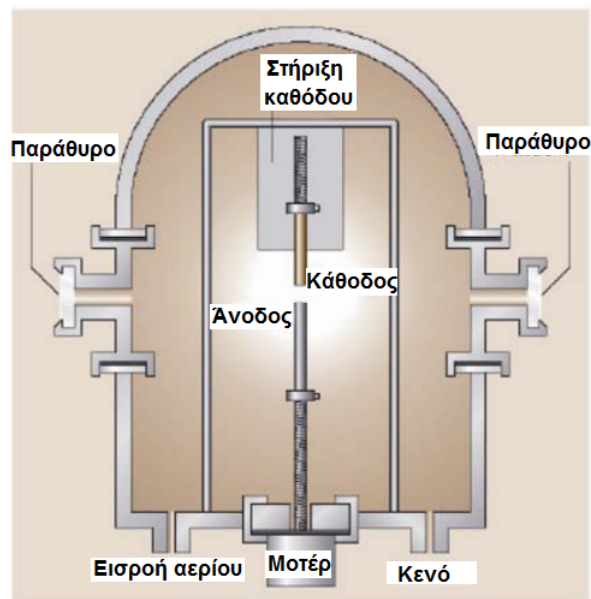
Στην πράξη, παρατηρήθηκε, ότι σταγόνες ίδιας ποσότητας διαλυμάτων και ίδων συγκεντρώσεων

1.7 Τρόποι παραγωγής

Οι τρόποι παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα ποικίλουν, ενώ αναπτύσσονται όλο και περισσότεροι μέσα στα τελευταία χρόνια. Θα γίνει αναφορά των πιο συχνών τεχνικών, οι οποίες μπορούν να εκτελεστούν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, παράγοντας μονού ή πολλαπλού τοιχώματος CNTs. Οι τεχνικές κατηγοριοποιούνται σε φυσικές, χημικές και άλλες σύνθετες διεργασίες. Αναφέρονται οι τεχνικές της αποφόρτισης ηλεκτρικού τόξου και της εκτομής με Laser, που είναι φυσικές διεργασίες, δηλαδή μετατρέπουν τον

άνθρακα σε νανωσωλήνες. Επίσης αναφέρουμε και την ύπαρξη της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition), που είναι χημική διεργασία.

- Τεχνική αποφόρτισης ηλεκτρικού τόξου (Electric - Arc- Discharge Technique) Είναι μια διαδικασία μελέτης των φουλερενίων, με την οποία όμως για πρώτη φορά παράχθηκαν νανωσωλήνες από τον Iijima. Στη διάταξη χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια γραφίτη (άνοδος και κάθοδος) που βρίσκονται σε ένα θάλαμο υψηλής συγκέντρωσης σε ένα αδρανές αέριο (όπως He, Ar). Μέσω της επιβολής τάσης 20V ανάμεσα στα ηλεκτρόδια δημιουργείται ένα συνεχές ρεύμα 200A, το οποίο παράγει μια σπινθή. Το αέριο που βρίσκεται μέσα στο θάλαμο έρχεται σε κατάσταση πλάσματος και μέσω της μεγάλης θερμοκρασίας που δημιουργείται, αναγκάζει τον γραφίτη στην κάθοδο να εξαχνώνεται.

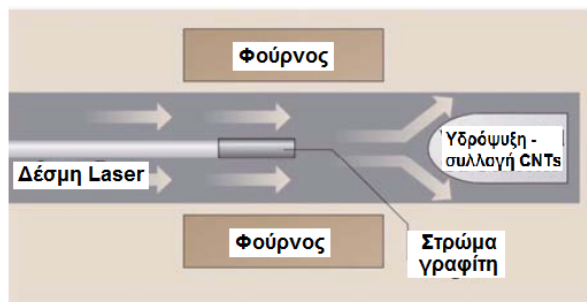


Σχήμα 9: Τεχνική ηλεκτρικού τόξου δημιουργίας CNTs

- Laser Ablation Technique

Ένα παλμικό Laser στοχεύει ένα στόχο από γραφίτη, που βρίσκεται σε έναν αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας υπό την παρουσία αδρανών αερίων, όπως He. Οι

νανοσωλήνες αναπτύσσονται πάνω στα ψυχρότερα τμήματα της επιφάνειας του αντιδραστήρα. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται ένα υδρόψυκτο σύστημα για τη συλλογή των νανοσωλήνων. Με αυτή τη μέθοδο έχουν αναπτυχθεί SW CNTs, σε ράβδους γραφίτη (ως στόχο), που περιείχαν μικρά ποσά νικελίου και χαλκού. Ο στόχος βρισκόταν σε θερμοκρασία $1200^{\circ}C$.



Σχήμα 10: Τεχνική εκτομής με Laser δημιουργίας CNTs

1.8 Τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα Functionalization of CNTs

Μετά την παραγωγή τους, οι νανοσωλήνες εμφανίζουν διαφορές μεταξύ τους, ως προς τη διάμετρο, την ελικότητα (για τους Single-Walled), το μήκος και άλλα χαρακτηριστικά. Πολλές φορές είναι απαραίτητη η μετέπειτα κατεργασία τους, ώστε να αφαιρεθούν ακαθαρσίες από άλλα υλικά και να διαχωριστούν μεταξύ τους. Με τους μεμονωμένους νανοσωλήνες έχουμε καλύτερο έλεγχο στις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες που θέλουμε να πετύχουμε. Βασικός σκοπός της τροποποίησης των νανοσωλήνων είναι να παραμείνουν διαχωρισμένοι μέσα σε ένα ετερογενές μείγμα, χωρίς να συσσωματωθούν, μέσω της τροποποίησης των ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους [17]. Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι τροποποίησης, η ομοιοπολική και η μή-ομοιοπολική τροποποίηση.

Η ομοιοπολική τροποποίηση εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι στην επιφάνεια των τοιχωμάτων και στα άκρα των σωλήνων υπάρχουν ατέλειες, όπου προσκολλούνται αντιδραστικά

μόρια, όπως φθόριο, υδρογόνο και αρωματικά δαχτυλίδια. Έτσι μειώνεται η επιφανειακή τους ενέργεια και κατά συνέπεια η πιθανότητα συσσωμάτωσης. Ωστόσο, αυτή η χημική τεχνική ενδέχεται να επηρεάσει τις μηχανικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των σωλήνων.

Εναλλακτικά χρησιμοποιείται η φυσική μέθοδος της μή-ομοιοπολικής τροποποίησης, (α) μή ιονικά, όπως polyoxyethylene octylphenylether (Triton X-100) [19], (β) ανιονικά, όπως Sodium dodecylsulfate (SDS) [18] και (γ) κατιονικά δραστικά, όπως dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB [20] υλικά επιφάνειας. Γενικά είναι προτιμότερο τα ανιονικά δραστικά υλικά να διαλύονται σε υδατικά διαλύματα, ενώ τα μή-ιονικά να διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες.

1.9 Δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα

Οι ιδιότητες πίεζοαντίστασης σε ένα δίκτυο νανοσωλήνων προέρχονται κυρίως από τρεις παράγοντες: τους αγώγιμους δρόμους που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες, το φαινόμενο σήραγγας μεταξύ γειτονικών CNTs και τα φαινόμενα πίεζοαντίστασης των ίδιων των CNTs. Κυρίαρχο ρόλο, ωστόσο, παίζει το φαινόμενο σήραγγας, εφόσον οι αποστάσεις των νανοσωλήνων αλλάζουν άμεσα στην επιβολή μιας μακροσκοπικής δύναμης, ενώ οι ίδιοι οι σωλήνες διατηρούν την δομή τους.

1.9.1 Μηχανισμός αγωγιμότητας

Η συνολική αντίσταση, R_T , ενός δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να προσδιοριστεί αθροίζοντας την εγγενή αντίσταση των νανοσωλήνων, R_{CNT} , και την αντίσταση σύνδεσής τους, R_J , σύμφωνα με τη σχέση [11],

$$R_T = R_{CNT} + R_J$$

Οι τιμές για την R_{CNT} σε MW-CNTs κυμαίνονται μεταξύ $0.2k\Omega/\mu m$ και $0.4k\Omega/\mu m$ [11], δηλαδή για έναν νανοσωλήνα μήκους $L = 10\mu m$, η αντίσταση για ένα συνεχές ρεύμα θα είναι 12Ω , ενώ για μήκος $L = 30\mu m$ είναι 36Ω . Η αντίσταση σύνδεσης στη συνέχεια

μπορεί να συσχετιστεί με δύο βασικούς παράγοντες, που είναι η αντίσταση επαφής R_{con} και η αντίσταση λόγω φαινομένου σήραγγας, R_{tun} , όταν υπάρχει κενό μεταξύ των νανοσωλήνων. Έχουμε τη σχέση [11],

$$R_{CNT} = R_{con} + R_{tun}$$

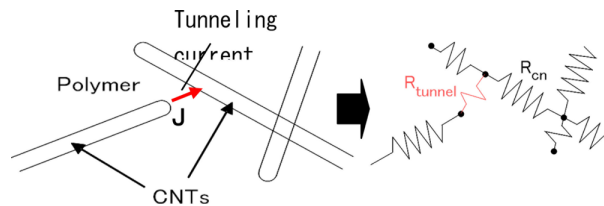
ενώ η αντίσταση R_{tun} δίνεται από τη σχέση [11], [;]

$$R_{tun} = \frac{h^2 d}{Ae^2 \sqrt{2mV}} e^{\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2mV}\right)} \quad (8)$$

όπου h η σταθερά του Planck, e και m το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα, V το ύψος του φράγματος δυναμικού, d η απόσταση των νανοσωλήνων και A η διατομή της σήραγγας. Λόγω της ύπαρξης αρκετών σταθερών ποσοτήτων η σχέση (1) συνοψίζεται στην

$$R_{tun} = Cde^{(Dd)} \quad (9)$$

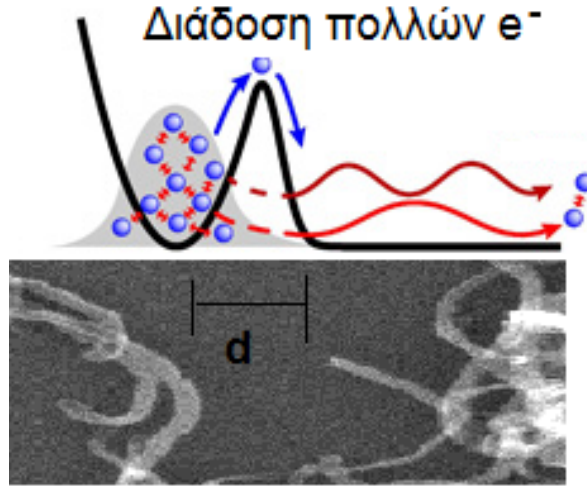
με $C = 4.03 \times 10^{13}$ και $D = 1.015 \times 10^{10}$.



Σχήμα 11: Αγωγιμότητα σε ένα δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα - Φαινόμενο σήραγγας σε γειτονικούς νανοσωλήνες [21]

1.9.2 Φαινόμενο σήραγγας

Το φαινόμενο σήραγγας αποτελεί φαινόμενο στη διάδοση του ρεύματος ανάμεσα σε αγώγιμα νανοϋλικά, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα. Κβαντομηχανικά περιγράφεται από την πιθανότητα διάδοσης ενός σωματιδίου (εδώ το ηλεκτρόνιο e^-) δυναμικής ενέργειας V_0 σε έναν μονωτικό υλικό (για παράδειγμα ατμοσφαιρικός αέρας), δυναμικού $V > V_0$.



Σχήμα 12: Κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας [22]

Απαραίτητη προϋπόθεση γι' αυτό είναι το πλάτος του 'σχαλοπατιού' d δυναμικού να είναι $< 10nm$. Αν εξετάζουμε το μηχανισμό αγωγιμότητας σε ένα δίκτυο νανοσωλήνων, η φυσική διαδικασία πραγματοποιείται όταν ένα ηλεκτρόνιο μιας ενεργειακής κατάστασης E_1 του πρώτου νανοσωλήνα μεταβεί σε μια 'κενή' ενεργειακή κατάσταση του δεύτερου νανοσωλήνα, σύμφωνα πάντα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Τελικά το συνολικό ρεύμα που περάσει, λόγω φαινομένου σήραγγας θα είναι [3]:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^\infty p(E)p(E + eV_b) \cdot |T(E)|^2 \cdot [f(E) - f(E + eV_b)]dE \quad (10)$$

όπου $p(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων ενέργειας E , V_b η τάση που εφαρμόζεται ανάμεσα στους νανοσωλήνες, $T(E)$ ο συντελεστής διέλευσης και $f(E)$ η πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης στη στατιστική Fermi - Dirac.

Στην περίπτωση που $V_b \ll E_F$, με E_F την ενέργεια Fermi, και σε θερμοκρασία δωματίου, τα ενεργειακά επίπεδα των e^- που συμμετέχουν στο φαινόμενο σήραγγας είναι κοντά στην E_F . Η εξίσωση (ρεφ) θα έχει πλέον τη μορφή:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^\infty p(E)^2 \cdot |T(E)|^2 \cdot [f(E) - f(E + eV_b)]dE \quad (11)$$

και με χρήση της ποσότητας

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} p(E_F)^2 \cdot |T(E_F)|^2. \quad (12)$$

έχουμε

$$I = \frac{\sigma_0}{e} \int_0^\infty [f(E_F) - f(E_F + eV_b)] dE \Rightarrow I = \sigma_0 V_b \quad (13)$$

Επίσης, από την επίλυση του προβλήματος του σκαλοπατιού δυναμικού προκύπτει ότι ο συντελεστής διέλευσης θα είναι $T(E_F) \sim \exp(-2kd)$ και κατά συνέπεια $\sigma_0 \sim \exp(-2kL)$. Δηλαδή, η αγωγιμότητα σ_0 θα παρουσιάσει μια απότομη μείωση, έως και αρκετών τάξεων μεγέθους, όσο αυξάνεται η απόσταση d δύο νανοσωλήνων.

Σε ένα δίκτυο υπάρχουν πολλά φράγματα δυναμικού, αφού

1.9.3 Θεωρία διαφυγής (Percolation Theory)

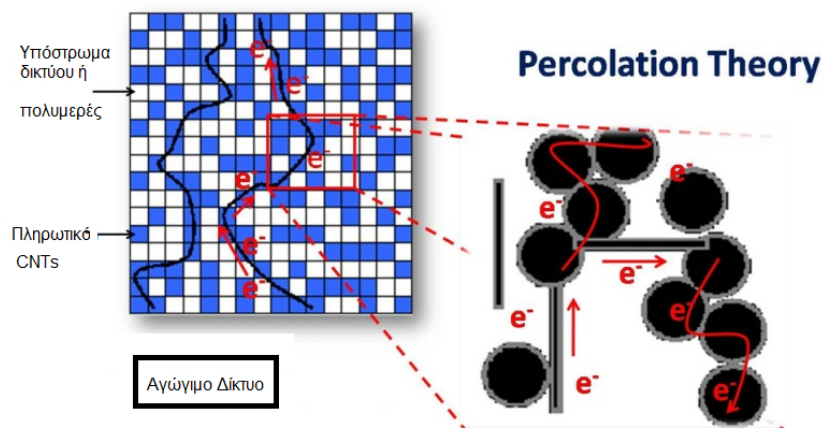
οι νανοσωλήνες δε δημιουργούν ένα συνεχές αγωγίμο επίπεδο, αλλά ένα ανομοιόμορφο πλέγμα. Σε ορισμένες περιοχές του πλέγματος, συγκεντρώνεται ένας μεγάλος αριθμός νανοσωλήνων, δημιουργώντας συσσωματώματα, ενώ σε άλλες περιοχές υπάρχουν ελάχιστοι και απέχουν μεταξύ τους μερικά έως μερικές δεκάδες nm .

Μπορούμε να θεωρήσουμε ένα πλέγμα N θέσεων που αποτελείται από κενές και κατειλημμένες καταστάσεις. Ένα σύνολο γειτονικών κατειλημμένων καταστάσεων, οι οποίες συνορεύουν χωρίς να παρεμβάλεται κενή θέση, αποτελεί ένα σμήνος στο πλέγμα. Σε ένα δίκτυο νανοσωλήνων, τα σμήνη αντιστοιχούν στα συσσωματώματα. Θεωρώντας ίσες τις πιθανότητες κατάληψης p και κενής θέσης $(1 - p)$, έχουμε pN κατειλημμένες καταστάσεις και $(1 - p)N$ κενές. Κατ' αντιστοιχία με την πραγματικότητα, η ομοιομορφία του χώρου και με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει κάποιο εξωτερικό πεδίο, κατά την εναπόθεση των νανοσωλήνων, σχηματίζεται μια κατανομή τους. Η θεωρία διαφυγής περιγράφει την πιθανότητα της διάδοσης ρεύματος μέσα από ένα τέτοιο πλέγμα, η οποία σχετίζεται άμεσα με τη μορφολογία του πλέγματος. Βασικό σημείο της θεωρίας είναι η κρίσιμη πιθανότητα p_c ,

στην οποία αρχίζει και αναπτύσσεται ένα ενιαίο σμήνος σε όλο το πλέγμα και ονομάζεται κατώφλι διαφυγής (percolation threshold)[26]. Σε αντιστοιχία με τους αγωγίμους δρόμους, που δημιουργεί το πλέγμα νανοσωλήνων, πάνω από την τιμή κατωφλίου, θα υπάρξει πιθανότητα να διαδοθούν οι φορείς αγωγιμότητας, συνεπώς άγει το σύστημα. Σε ένα ετερογενές σύστημα, η αγωγιμότητα για συστήματα, πάνω από το κατώφλι διαφυγής δίνεται από τη σχέση[11]:

$$\sigma = \sigma_0(\theta - \theta_c)^t \quad (14)$$

όπου σ_0 είναι η μέγιστη αγωγιμότητα (πολύ πυκνό δίκτυο), θ μια σταθερά που προσδιορίζει την πυκνότητα του δικτύου με πιθανότητα ($0 < \theta < 1$), θ_c το percolation threshold και ο εκθέτης έχει την τιμή 1.6 για δισδιάστατα και 2 για τρισδιάστατα συστήματα.



Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση της αγωγιμότητας δικτύου νανοσωλήνων στη θεωρία διαφυγής [27]

Αυτή η σχέση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε συστήματα, όπου οι νανοσωλήνες άνθρακα, χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης (fillers), όπως πολυμερή ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα. Υποστηρίζεται ότι δημιουργία συστημάτων ανίχνευσης παραμορφώσεων, μέσω ενός τυχαίου δικτύου αντιστάσεων, κοντά στο κατώφλι διαφυγής, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ υψηλές ευαισθησίες [23] [24] [25].

2 Κατασκευή των διατάξεων

[Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τρόποι κατασκευής των υποστρωμάτων των δύο διαφορετικών αισθητήρων καθώς και τα χαρακτηριστικά τους. Επίσης περιγράφεται ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων νανοσωλήνων και τεχνικές για να προσδιορίσουμε το μήκος και τη διάμετρό τους.]

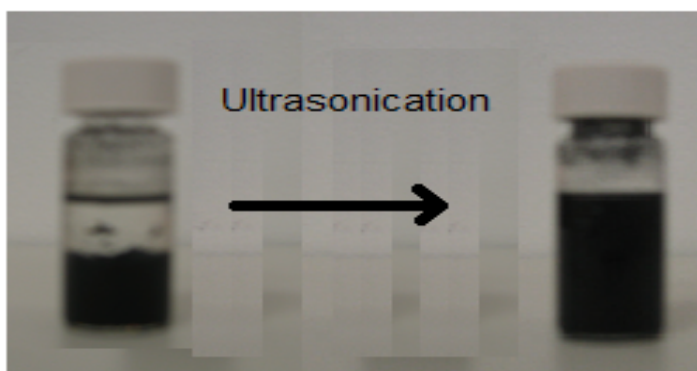
Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήσαμε ήταν τριών ειδών και όλοι πολλαπλών τοιχωμάτων. Οι βασικές διαφοροποιήσεις ήταν ως προς τη διάμετρο και το μήκος τους στα δύο πρώτα είδη. Η διάμετρος ήταν $20nm \leq d \leq 45nm$, ενώ το μήκος ήταν στο πρώτο είδος $L = 30\mu m$ και στο δεύτερο $L = 10\mu m$, σύμφωνα με τον κατασκευαστή. Το τρίτο είδος είναι τροποποιημένοι $COOH$ νανοσωλήνες άνθρακα λεπτού τοιχώματος ($\sim 10nm$) της εταιρίας Nanocyl. Η μορφή των νανοσωλήνων στη συσκευασία ήταν σε σκόνη.

2.1 Προετοιμασία του διαλύματος και διαδικασία εναπόθεσης

Επιλέξαμε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις για την παραγωγή των διαλυμάτων που ήταν $1/1.000$ και $1/100$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η συγκέντρωση του διαλύματος νανοσωλήνων άνθρακα για τη χρήση τους σε αισθητήρες παραμόρφωσης ήταν $1/100$ ή περισσότερο. Μια επιπλέον συγκέντρωση, 10 φορές μικρότερη, ωστόσο, θα παρείχε περισσότερα ερευνητικά αποτελέσματα προς σύγκριση. Οι ποσότητες των διαλυμάτων συνήθως δεν ξεπερνούσαν τα $3\mu L$, συνεπώς η ακρίβεια στον προσδιορισμό του κάθε συστατικού ήταν αναγκαία. Με τη χρήση ζυγαριάς ακριβείας, μετρήθηκε το βάρος των νανοσωλήνων που έχουν τη μορφή σκόνης. Για τη συγκέντρωση $1/1.000$ ζυγίστηκαν $3mg$ και για τη συγκέντρωση $1/100$ $30mg$, ενώ στη συνέχεια προστίθενται $3\mu L$ διαλύτη. Αρχικά επιλέξαμε το νερό, ως τον πιο κοινό διαλύτη, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε και τολουένιο, ως πιο ισχυρό διαλύτη. Συνολικά δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά διαλύματα για κάθε είδος νανοσωλήνων,

έχοντας δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις σε δύο διαφορετικούς διαλύτες.

Σε αδράνεια και θερμοκρασία δωματίου, οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν καθιζήσει μέσα στο διάλυμα, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο. Προκειμένου το διάλυμα να είναι ομοιόμορφο, και να είναι αντιπροσωπευτική η συγκέντρωση απαιτείται διάλυση με υπέρηχους, όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Η εναπόθεση γινόταν απευθείας μετά τους υπέρηχους, εφόσον μετά από λίγα λεπτά, τα συσσωματώματα σχηματίζονταν ξανά.



Σχήμα 14: Διαλύματα νανοσωλήνων άνθρακα πριν και μετά του υπέρηχους

Διαδικασία Εναπόθεσης

Η προετοιμασία του δείγματος πραγματοποιήθηκε στον καθαρό χώρο του Ε.Μ.Π. Τα περισσότερα επιμέρους βήματα έγιναν σε χώρο εστίας και έχουν ως εξής:

- Καθαρισμός του δείγματος: Το δείγμα αρχικά ξεπλένεται με προπανόλη, η οποία διαλύεται με απιονισμένο νερό και μετά θέτουμε το δείγμα σε υψηλή πίεση αζώτου για να απομακρυνθεί η υγρασία. Το καθαρισμένο υπόστρωμα αφήνεται στο χώρο της εστίας, όπου υπάρχει ροή αέρα.
- Τοποθέτηση του δοχείου με το διάλυμα σε λουτρό υπέρηχων για 10 – 15min: Με αυτό τον τρόπο μεταφέρεται αρκετή μηχανική ενέργεια για να σπάσει τα μεγάλα συσσωματώματα, τα οποία είχαν δημιουργηθεί όσο το διάλυμα παρέμενε ακίνητο

(αδρανές). Λόγω της πιθανότητας να θρυματίσει σε ορισμένα σημεία το εξωτερικό περίβλημα των MW ναυσοωλήνων, όπως αναφέραμε στο κεφάλαιο .. αποφύγαμε την παραμονή του στους υπέρηχους για περισσότερο από 15min. Παράλληλα το λουτρό υπέρηχων θερμαινόταν σε θερμοκρασία 30°C – 35°C, κάτι το οποίο βοήθησε περαιτέρω στην δημιουργία ενός ομοιόμορφου διαλύματος.

- Εναπόθεση διαλύματος στο υπόστρωμα: Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με πιπέτα ακρίβειας 0.2μL. Χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη ποσότητα της πιπέτας που ήταν 7μL. Λόγω της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας των ναυσοωλήνων, έχουν την τάση να προσκολλούνται σε επιφάνειες, γεγονός το οποίο καθιστά αδύνατη τη χρήση ενός ink-jet εκτυπωτή, εφόσον τα συσσωματώματα ενδέχεται να ξεπερνούν τη διάμετρο του στόμιου.
- Θέρμανση του δείγματος: Το δείγμα θερμαίνεται σε φούρνο στους 70°C για 30min. Με αυτόν τον τρόπο, ο διαλύτης εξατμίζεται και παραμένει το δίκτυο των ναυσοωλήνων, το οποίο θα συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Ηλεκτρικοί χαρακτηρισμοί αλλά και χαρακτηρισμός σε συνθήκες παραμόρφωσης σε δείγματα που δεν είχαν θερμανθεί, έδειξαν αστάθεια στην τιμή της αντίστασης και μη αναμενόμενη μείωση της αντίστασης, γεγονός το οποίο οφειλόταν σε παραμένουσες ποσότητες του διαλύτη.

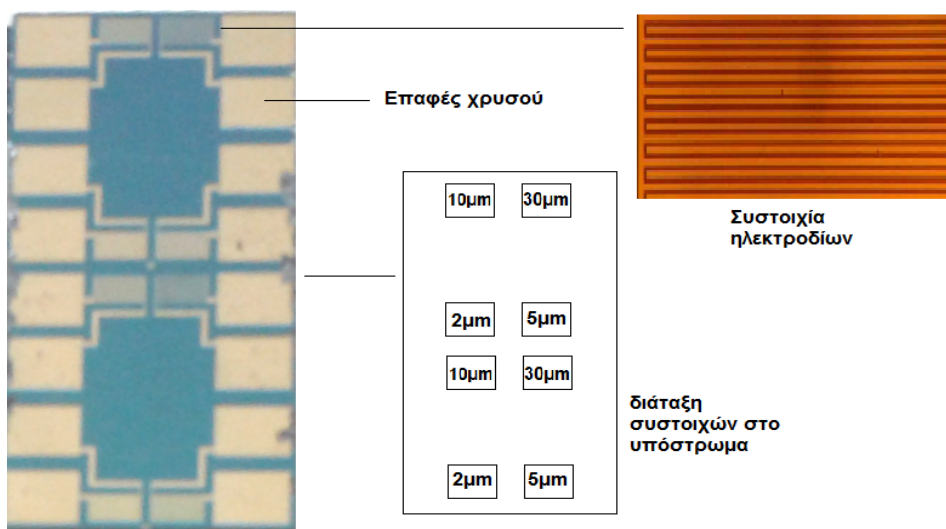


Σχήμα 15: Φούρνος θέρμανσης δειγμάτων για την εξάτμιση του διαλύτη

2.2 Κατασκευή υποστρωμάτων πυριτίου

Πάνω σε ένα υπόστρωμα πυριτίου Si υπάρχει ένα στρώμα οξειδίου SiO_2 , πάνω στο οποίο αναπτύσσονται ηλεκτρόδια χρυσού συγκεκριμένης γεωμετρίας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μέσα σε θάλαμο με κενό αέρος, όπου βρίσκεται και ο χρυσός (υλικό εναπόθεσης) μέσα σε μια υδρόψυκτη θήκη από επινικελωμένο χαλκό, που θέλουμε να εναποθέσουμε. Από ένα νήμα βολφραμίου, που διαρέεται από ρεύμα, έχουμε θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων, τα οποία στη συνέχεια βομβαρδίζουν το χρυσό (στόχος). Κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων, η κινητική τους ενέργεια εξαναγκάζει ένα τμήμα των ατόμων του χρυσού να αποκολληθεί (εξάχνωση του υλικού - στόχος). Λόγω του κενού μέσα στο θάλαμο, οι ατμοί που δημιουργούνται έχουν μεγαλύτερο μήκος ελεύθερης διαδρομής από ότι στον ατμοσφαιρικό αέρα και τελικά εναποτίθενται στο δείγμα, όπου και στερεοποιούνται σε μορφή λεπτών υμενίων πάχους $70nm$.

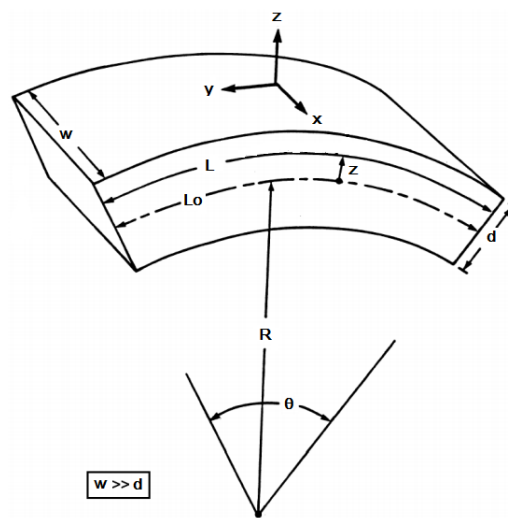
Αναπτύσσονται συνολικά τέσσερις διαφορετικές συστοιχίες ηλεκτροδίων, τα οποία διαφοροποιούνται ως προς την απόσταση που απέχουν μεταξύ τους $30\mu m$, $10\mu m$, $5\mu m$ και $2\mu m$. (Σχήμα 16).



Σχήμα 16: Υπόστρωμα πυριτίου - Interdigitated electrodes

Έχοντας τις αποστάσεις ηλεκτροδίων ως παράμετρο στις πειραματικές μας μετρήσεις, μπορούμε να καταλήξουμε σε μια πιθανή βέλτιστη απόσταση. Σε κάθε συστοιχία ηλεκτροδίων εναποτίθενται νανοσωλήνες άνθρακα, από τους οποίους ένα ποσοστό θα βρίσκεται πάνω στο οξειδίο (μονωτικό), ενώ οι υπόλοιποι θα βρίσκονται πάνω στα ηλεκτρόδια. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούμε αγωγίμους δρόμους στο ανοιχτό, έως τώρα, κύκλωμα των ηλεκτροδίων. Οι νανοσωλήνες, εδώ, αποτελούν το ενεργό στοιχείο του αισθητήρα, μέσω του οποίου μπορούμε να ανιχνεύουμε εξωτερικές μεταβολές.

Φυσικός μηχανισμός λειτουργίας του αισθητήρα: Η επιβολή μιας εξωτερικής πίεσης, κάθετη στο υπόστρωμα, θα μεταβάλλει την απόσταση γειτονικών νανοσωλήνων, με αποτέλεσμα να αλλάξει η συνολική αγωγιμότητα μέσω του φαινομένου σήραγγας. Επίσης η αντίσταση επαφής μεταξύ τους θα διαφοροποιηθεί, συνεισφέροντας στη τελική R . Συγκεκριμένα, μια εξωτερική δύναμη θα προκαλέσει παραμόρφωση ϵ και το αρχικό μήκος θα αλλάξει, όπως φαίνεται στο Σχήμα(17).



Σχήμα 17: Μοντέλο παραμόρφωσης του υποστρώματος του πυριτίου

Σύμφωνα με τη μετρητική διάταξη του εργαστηρίου, το ζητούμενο είναι να υπολογίσου-

με την παραμόρφωση ε , συναρτήσει της γνωστής κάθετης μετατόπισης s , που γνωρίζουμε μέσω του βερνιέρου.

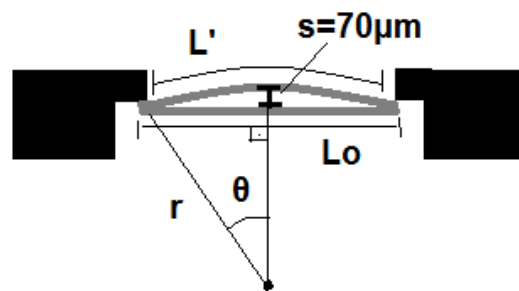
Η ακτίνα καμπυλότητα του καμπύλου υποστρώματος υπολογίζεται σύμφωνα με το Πυθαγόρειο Θεώρημα, όπου θα ισχύει

$$r^2 = \left(\frac{L_0}{2}\right)^2 + (r - s)^2 \Rightarrow 2rs = \frac{L_0^2}{4} + s^2 \Rightarrow r = \frac{L_0^2 + 4s^2}{8s}$$

Σύμφωνα με το ίδιο σχήμα, το καινούριο μήκος στο άνω μέρος του υποστρώματος θα είναι

$$L' = \theta r$$

όπου $\theta = \arctan\left(\frac{L_0}{2r}\right)$ Το πάχος των δειγμάτων είναι $d = 360\mu m$ και το μήκος στον



Σχήμα 18: Μοντέλο παραμόρφωσης του υποστρώματος του πυριτίου

άξονα της παραμόρφωσης $1mm$. Κατά τη στήριξή του τα άκρα του ακουμπούν οριακά στην πλακέτα, συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε αυτό το μήκος στους υπολογισμούς μας και όχι κάποιο μικρότερο. Το εύρος των μετατοπίσεων στην κάθετη μετατόπιση των δειγμάτων ήταν $70\mu m$, που είναι μια ασφαλής περιοχή για να αποφύγουμε τη θραύση του.

Η παραμόρφωση ε δίνεται από τη σχέση:

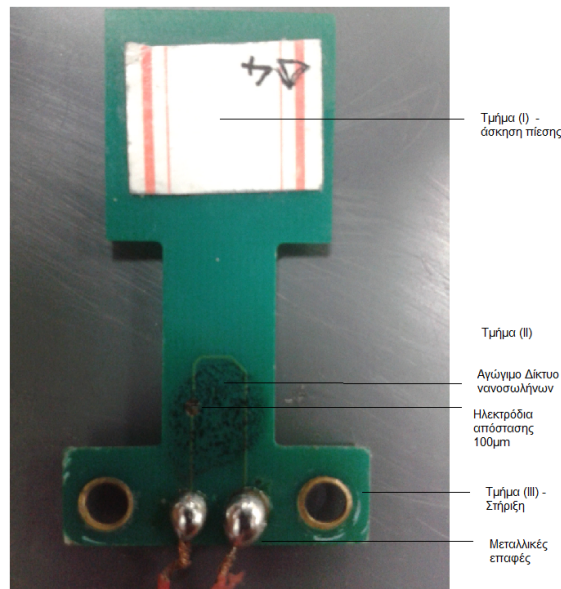
$$\varepsilon = \frac{d}{R}$$

όπου $R = r + z$, είναι το άθροισμα της ακτίνας καμπυλότητας r και της απόστασης του κάτω μέρους του υποστρώματος από την ουδέτερη περιοχή z . Επειδή βρισκόμαστε στην ελαστική περιοχή θα ισχύει ότι $z = d/2 = 180\mu m$.

Για $s_{max} = 70\mu m$, η ακτίνα καμπυλότητας υπολογίζεται στα $r = 178.61 \cdot 10^3\mu m$, άρα $R = 178.79 \cdot 10^3\mu m$. Τελικά, η μέγιστη παραμόρφωση είναι

$$\varepsilon = 10.07 \cdot 10^{-4}$$

Εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες πιεζοαντίστασης των νανοσωλήνων άνθρακα, δοκιμάσαμε να χρησιμοποιήσουμε ένα διαφορετικό υπόστρωμα, το οποίο έχει περισσότερες δυνατότητες ανίχνευσης, συνδυάζοντάς το πάντα με τους νανοσωλήνες, και είναι ένα Printed Circuit Board (PCB). Η περιοχή ελαστικότητας του νέου υλικού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του πυριτίου, επιτρέποντας την ανίχνευση μεγαλύτερων τάσεων. Επιπλέον έχει το βολικό, για τη μελέτη του, χαρακτηριστικό πως οι επαφές είναι τοποθετημένες σε διαφορετικό σημείο από τα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζονται οι μετρήσεις κατά την εφαρμογή τάσης, διατηρώντας την αντίσταση επαφής (contact resistance) σταθερή. Το Π^{CB} αποτελείται από τρία βασικά τμήματα όπως φαίνεται στην εικόνα 19.



Σχήμα 19: PCB

Στο τμήμα (I) ασκείται κάθετη στην επιφάνεια δύναμη, η οποία προκαλεί παραμόρφωση κατά μήκος του PCB. Το τμήμα (II) αποτελείται από τα ηλεκτρόδια, τα οποία καταλήγουν σε επαφές από χρυσό, απόστασης $100\mu m$ μεταξύ τους. Είναι ο πυρήνας του αισθητήρα,

αφού σε αυτό το τμήμα γίνεται η εναπόθεση του διαλύματος νανοσωλήνων, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία των αγώγιμων δρόμων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Το τελευταίο τμήμα του αισθητήρα (τμήμα (III)) χρησιμεύει για τη στήριξη και τη σταθερότητα του κατά τη διάρκεια εφαρμογής της πίεσης και θεωρούμε ότι παραμένει ακίνητο ή αλλιώς πακτωμένο σε όρους μηχανικής.

Αρχή λειτουργίας: Η παραμόρφωση στο υπόστρωμα θα προκαλέσει αλλαγές στο δίκτυο των νανοσωλήνων που δημιουργούν αγώγιμους δρόμους μεταξύ των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα να αλλάξει η αντίσταση. Η μεταβολή της αντίστασης (άρα και του εξερχόμενου σήματος) αντιστοιχεί στην ανίχνευση της παραμόρφωσης.

Η μηχανική αντοχή του PCB μετρήθηκε από τον κ.Κουρκουλή στο κτήριο αντοχής υλικών. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ένα διάγραμμα της κάθετης μετατόπισης s (Displacement, που εφαρμόζεται στο τμήμα III, συναρτήσει της παραμόρφωσης ϵ (Strain) (Σχήμα ρεφ).

Παρατηρούμε ότι η σχέση των δύο μεγεθών είναι γραμμική, σε καλή προσέγγιση, συνεπώς μπορούμε να διαβάσουμε δύο σημεία της γραφικής παράστασης και να υπολογίσουμε την εξίσωση της ευθείας. Αναφέρουμε ότι ισχύει η σχέση $\mu strain = strain \times 10^6$. Διαβάζοντας τα σημεία $A(0, 0, 186)$ και $B(3.474, 4)$ βρίσκουμε ότι η εξίσωση της ευθείας είναι:

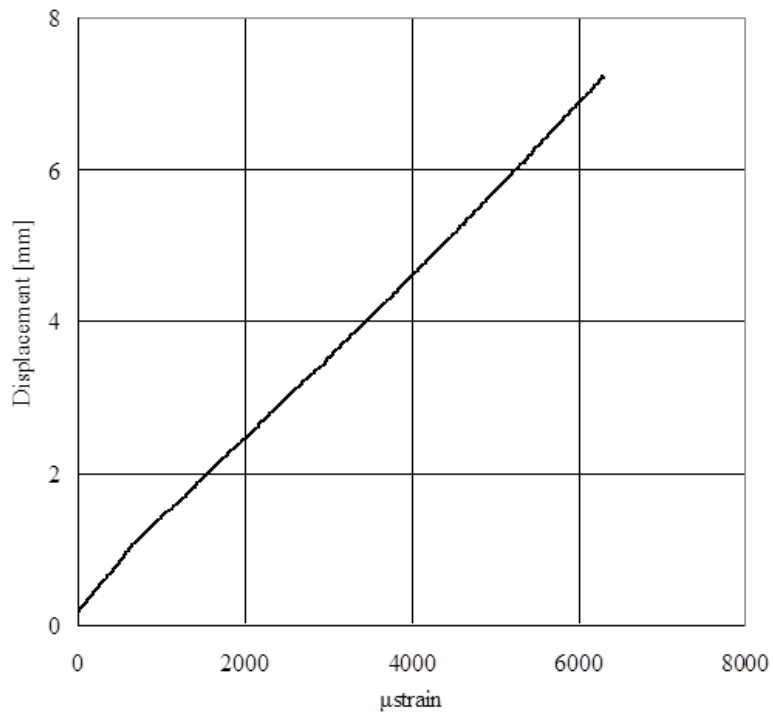
$$s = 1,098 \times 10^3 \mu strain + 0,186 \Rightarrow \mu strain = \frac{s - 0,186}{1,098} \times 10^3 \Rightarrow strain = \frac{s - 0,186}{1,098} \times 10^{-3}$$

Η μέγιστη τιμή της παραμόρφωσης που επιβάλλουμε είναι $\epsilon_{max} = 34.7 \cdot 10^{-4}$, που είναι 3.5 φορές μεγαλύτερη από τη μέγιστη τιμή στα IDEs

2.3 Χαρακτηρισμός διατάξεων σε παραμόρφωση (strain)

2.3.1 Μετρητικός παράγοντας GF

Η ευαισθησία του αισθητήρα ποσοτικοποιείται μέσω του μετρητικού παράγοντα (Gauge Factor) g (ή GF στη διεθνή βιβλιογραφία) που ορίζεται ως ο λόγος της ποσοστιαίας μεταβολής



Σχήμα 20: Σχέση παραμόρφωση($\mu strain$) - κάθετης μετατόπισης (Displacement) για το PCB

του σήματος εξόδου προς την ποσοστιαία μεταβολή του σήματος εξόδου. Στους αισθητήρες πίεσης η σχέση που περιγράφει τον μετρητικό παράγοντα είναι

$$g = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon}$$

Στα μεταλλικά αντικείμενα η συνήθης τιμή του g είναι 2. Ανάλογα το υλικό που ή τη διάταξη χρησιμοποιεί ένας κατασκευαστής σε ένα αισθητήρα, η τιμή του g θα αλλάζει.

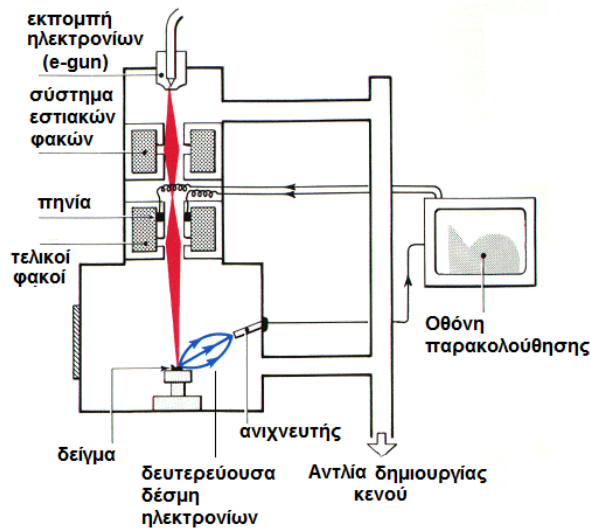
2.4 Χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως είδαμε και προηγουμένως, τα βασικά χαρακτηριστικά που προσδιορίζουν τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός μεμονωμένου ή ενός συνόλου νανοσωλήνων είναι η διάμετρος d και το μήκος του L . Τα στοιχεία αυτά γνωστοποιούνται εξαρχής κατά την παραγωγή των νανοσωλήνων από τον κατασκευαστή, όπου δηλώνεται και η καθαρότητά τους. Ωστόσο, κατά την επεξεργασία τους για να ενταχθούν στις διατάξεις, ενδέχεται να αλλοιωθούν σε ένα ποσοστό. Για παράδειγμα, οι υπέρηχοι στο διάλυμα των νανοσωλήνων, πριν την εναπόθεσή τους, μπορεί να σπάσουν τοπικά τα τοιχώματα ενός σωλήνα. Ο χαρακτηρισμός τους, μετά την επεξεργασία τους, πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

2.4.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα μικροσκόπιο μεγάλης ακρίβειας, κατάλληλο για τη μελέτη νανοδομών. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το υπό μελέτη δείγμα. Η δέσμη εστιάζεται (σαρώνει) σε ένα τμήμα του δείγματος, το οποίο εν μέρει ανακλά ποσοστό της δέσμης. Αυτό, έπειτα, συλλέγεται από μια κάμερα, μέσω της οποίας μπορούμε να αποτυπώσουμε τη δομή (Σχήμα 21). Επειδή τα ηλεκτρόνια της δέσμης έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος, μπορούμε να αποκτήσουμε εικόνες ακρίβειας μέχρι και $2nm$. Ολόκληρη η διαδικασία πραγματοποιείται σε θάλαμο κενού.

Για τις μετρήσεις στο δίκτυο νανοσωλήνων, χρησιμοποιήσαμε ενέργειες δέσμης $5 - 10keV$, ενώ το δείγμα ήταν καθαρό πυρίτιο, στο οποίο είχαμε εναποθέσει διάλυμα νανοσωλήνων. Αρχικά οι εναποθέσεις γίνονταν με διαλύματα συγκεντρώσεων $1/1.000$ και $1/100$, όπως και στις διατάξεις αισθητήρων. Παρόλο που οι νανοσωλήνες ήταν πεπλεγμένοι, ήταν εφικτή μια ποσοτική εκτίμηση της διαμέτρου τους όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας SEM

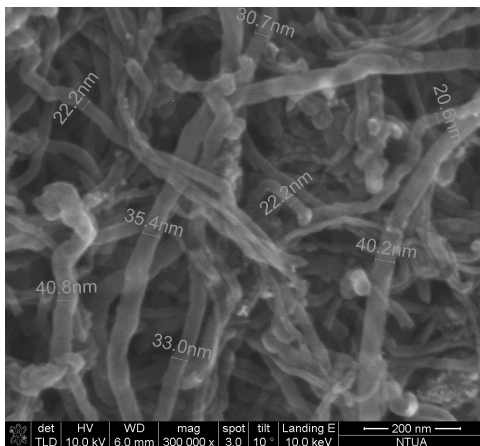
2.4.2 Διηλεκτροφόρηση

Παρόλ' αυτά, το πλήθος των συσσωματωμάτων στο δίκτυο ήταν μεγάλο και ο προσδιορισμός του μήκους ήταν αρκετά δύσκολος. Γι' αυτό χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της διηλεκτροφόρησης (DEP). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήσαμε αρκετά πιο αραιά διαλύματα, συγκεντρώσεων $1/20.000$, και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του διαλύματος στο λουτρό υπερήχων, ώστε να διαχωρίσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο τα συσσωματώματα για τη μέτρηση του μήκους των σωλήνων.

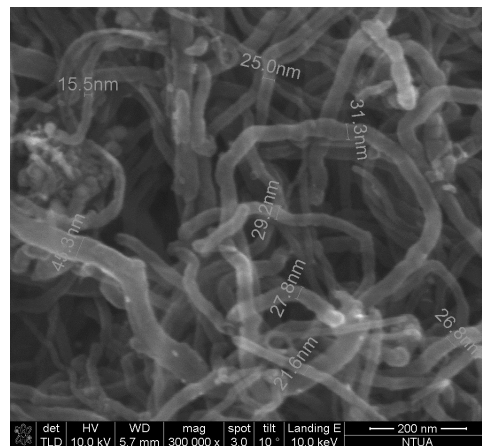
Κατά τη διάρκεια εναπόθεσης του διαλύματος νανοσωλήνων άνθρακα στο υπόστρωμα του PCB, εφαρμόζουμε εναλασσόμενη τάση στα άκρα των ηλεκτροδίων μέσω μιας πηγή τάση. Η εφαρμογή της τάσης δημιουργεί μια μέση, χρονικά, δύναμη [29]

$$\langle \vec{F}_{DEP} \rangle \sim \nabla |\vec{E}|^2$$

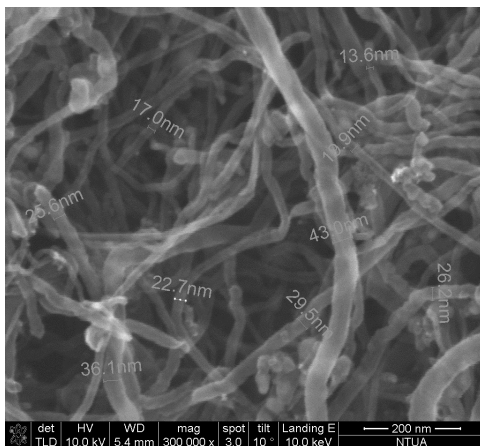
όπου $\nabla |\vec{E}|^2$ είναι η βαθμίδα του τετραγώνου του μέτρου του ηλεκτρικού πεδίου, που δημιουργείται στην επιφάνεια του υποστρώματος, ανάμεσα στις δύο επαφές. Στο συγκεκριμένο υπόστρωμα οι επαφές χρυσού απέχουν $100\mu m$. Καθώς γίνεται η εναπόθεση, οι νανοσωλήνες έλκονται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργούν οι επαφές και αναμένουμε να ευθυγραμμιστούν. Έγιναν δοκιμές με συχνότητα τάσης $200kHz$, $400kHz$, $800kHz$, $1MHz$ $3MHz$ και



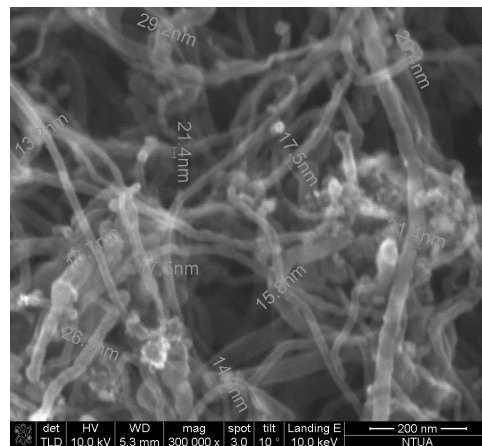
(α') 0.001wt% H_2O



(β') 0.01wt% H_2O



(γ') 0.001wt% C_7H_8

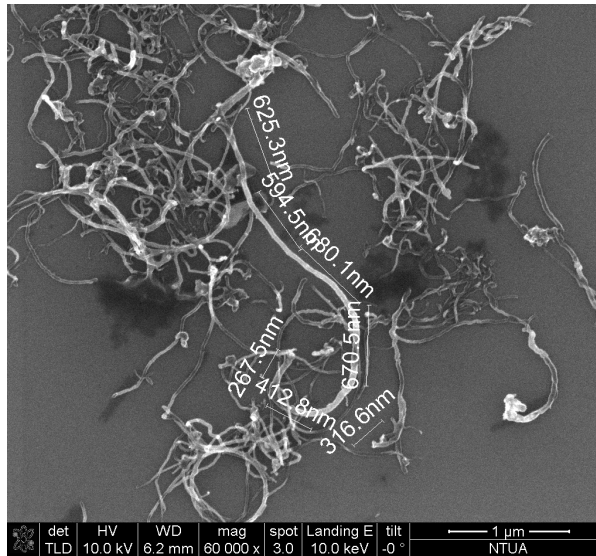


(δ') 0.01wt% C_7H_8

Σχήμα 22: Προσδιορισμός διαμέτρου νανοσωλήνων στο SEM

πλάτος τάσης $10V_{p-p}$, χρησιμοποιώντας την πηγή εναλασσόμενης τάσης.

Τα υποστρώματα PCB είχαν το πλεονέκτημα ότι είχαν μόνο δύο ηλεκτρόδια και η μορφή του πεδίου θα καθιστούσε πιο εύκολη την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων. Ωστόσο, επειδή τα ηλεκτρόδια είναι τα μόνα αγώγιμα υλικά στο υπόστρωμα, οι εικόνες στο SEM, δεν ήταν ευδιάκριτες. Διακρίναμε μια ευθυγράμμιση στα $800kHz$, κάτι το οποίο συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία σαν βέλτιστη συχνότητα [29]. Τέλος, εφαρμόσαμε τάση $10V_{p-p}$ σε συχνότητα $800kHz$ σε δείγματα πυριτίου και συγκεκριμένα στη συστοιχία ηλεκτροδίων απόστασης $30\mu m$.



Σχήμα 23: Προσδιορισμός μήκους νανοσωλήνων άνθρακα

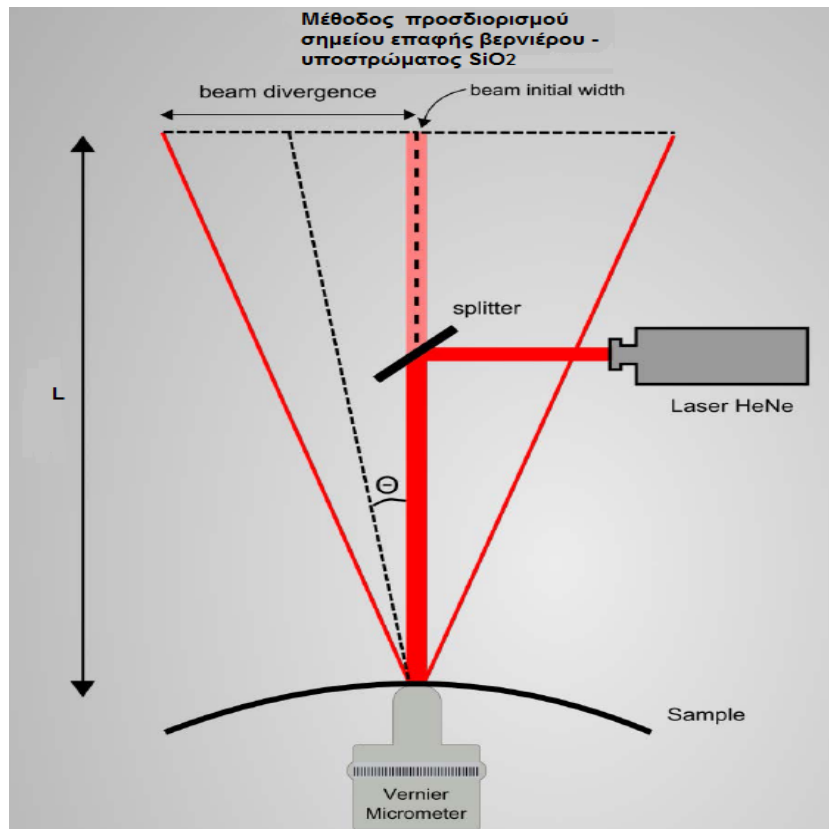
Από τις μετρήσεις βρίσκουμε διάμετρο περίπου $20-40\text{nm}$ (Σχήμα 22 δηλαδή στα πλαίσια της τιμής του κατασκευαστή, ενώ το μήκος είναι σαφώς μικρότερο. Σύμφωνα με το σχήμα 23 το μήκος υπολογίζεται στα $L = 3.57\mu\text{m}$, το οποίο μπορεί να οφείλεται στους υπέρηχους, οι οποίοι επαναλαμβάνονται πριν από κάθε εναπόθεση.

3 Πειραματικά Αποτελέσματα και συμπεράσματα

[Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι διαδικασίες μέτρησης ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και χαρακτηρισμού σε συνθήκες παραμόρφωσης των δειγμάτων IDEs και PCB. Έπειτα παρουσιάζονται τα άμεσα πειραματικά αλλά και πρόσθετα αποτελέσματα, τα οποία δίνουν μια σφαιρική εικόνα για τη συμπεριφορά των αισθητήρων. Τέλος ακολουθεί μια σύγκριση μεταξύ των δύο αισθητήρων παραμόρφωσης.]

3.1 Μετρητική διάταξη εργαστηρίου

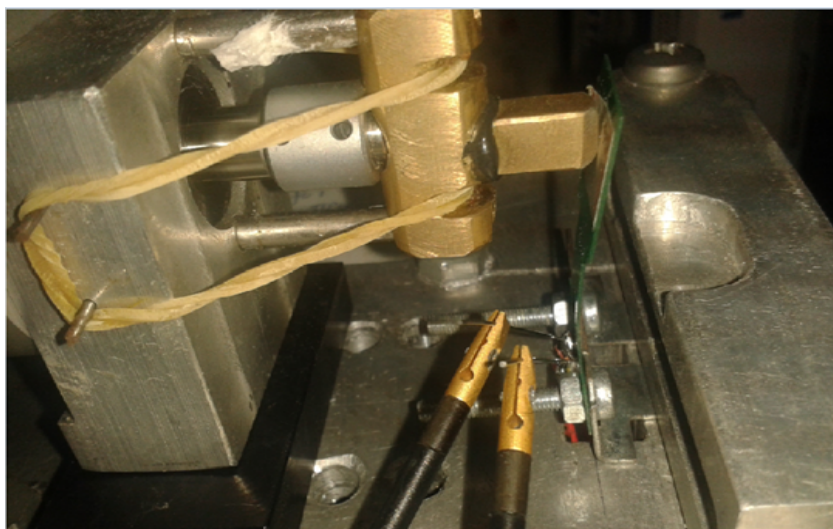
Το σύστημα εφαρμογής τάσης του εργαστηρίου είναι τοποθετημένο σε οπτική τράπεζα, για σταθερότητα και ελαχιστοποίηση κραδασμών, όπου βρίσκεται και ένα Laser He-Ne. Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται, αρχικά, σε έναν δειγματοφορέα, ο οποίος στερεώνεται σε μια μεταλλική βάση. Τα άκρα του δείγματος στηρίζονται οριακά, ώστε η τάση που του ασκείται να δημιουργεί ομοιόμορφη παραμόρφωση κατά μήκος του. Απέναντι από τον δειγματοφορέα (πάνω στη βάση) βρίσκεται ένα έμβολο, συνδεδεμένο με ένα βερνιέρο ακριβείας ($5\mu m$), ο οποίος μπορεί να μετατοπιστεί στην κάθετη διεύθυνση της επιφάνειας του δείγματος, ασκώντας τάση στο κέντρο του. Η δέσμη του Laser κατευθύνεται, σε ένα ποσοστό της, μέσω ενός διαιρέτη φωτός πάνω στο δείγμα και έπειτα ανακλάται σε μια λευκή επιφάνεια. Μόλις το έμβολο ακουμπήσει το πίσω οπίσθιο τμήμα του δείγματος, η κηλίδα (προβολή) της ανακλώμενης ακτίνας μεγαλώνει και τελικά προσδιορίζουμε το σημείο επαφής, που αποτελεί το σημείο μηδέν των μετρήσεων. Θεωρούμε ότι στο σημείο επαφής δεν ασκείται κάποια τάση στο υπόστρωμα. Η ευθυγράμμιση του δείγματος με την ακτίνα Laser γίνεται μετατοπίζοντας κατάλληλα τη μεταλλική βάση στο επίπεδο $x - y$, η οποία εδράζεται σε μια μικρομετρική τράπεζα (Εικόνα 24).



Σχήμα 24: Διάταξη εργαστηρίου - προσδιορισμός σημείου επαφής

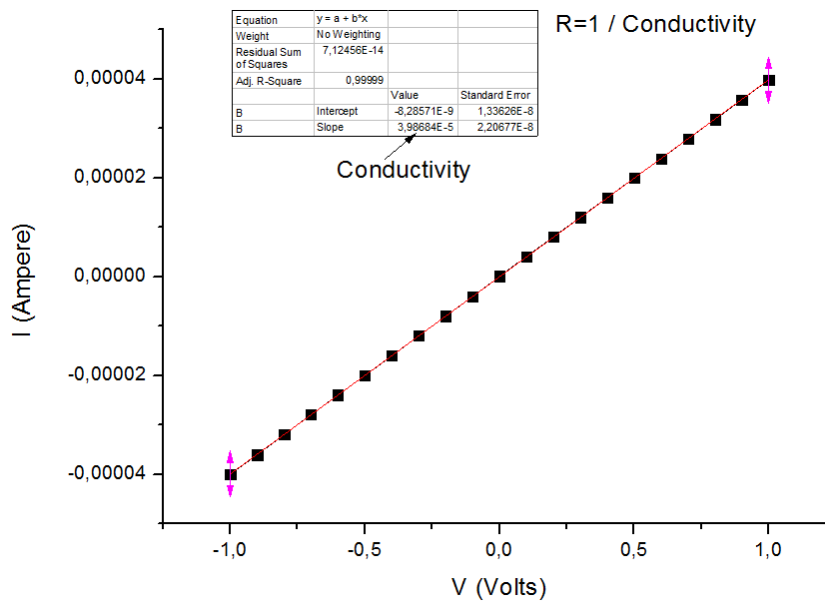
Για τις μετρήσεις στο υπόστρωμα PCB, χρησιμοποιούμε την ίδια διάταξη, έχοντας υψώσει όμως το βερνιέρο, ώστε το έμβολο να ευθυγραμμίζεται με το πάνω τμήμα του PCB. Επίσης, το Laser δεν χρησιμοποιείται, αφού το υλικό τώρα, δεν είναι ανακλαστικό. Ο προσδιορισμός του σημείου επαφής γίνεται οπτικά, χωρίς αυτό να μειώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Τόσο τα βήματα στην κάθετη μετατόπιση, όσο και το όριο ανίχνευσης του αισθητήρα είναι αρκετά μεγαλύτερα από την ελάχιστη μετατόπιση που γίνεται αντιληπτή οπτικά.

Στη συνέχεια τοποθετούμε τις μεταλλικές ακίδες βολφραμίου (probers) στις επαφές (pads) των υπό μελέτη ηλεκτροδίων και λαμβάνονται ηλεκτρικές μετρήσεις για την εύρεση της αντίστασης στο κάθε δείγμα. Με τη βοήθεια του *H4140B*, pA meter/DC Voltage



Σχήμα 25: PCB κατά την επιβολή τάσης - κάθετη μετατόπιση στα 5mm

Source της εταιρίας Hewlett-Packard και επιλέγοντας τη λειτουργία 'staircase mode' αυξάναμε την εφαρμοζόμενη τάση στα pads των διατάξεων με σταθερό βήμα και λαμβάναμε τιμές για το ρεύμα I . Μέσω αυτής της διαδικασίας καταγράφαμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης ($I - V$) των διατάξεων, για τιμές τάσεων από $-1V$ έως $+1V$, με βήμα $0.1V$. Οι καμπύλες ήταν γραμμικές σε όλες τις περιπτώσεις, που δηλώνει την ωμική συμπεριφορά των διατάξεων. Υπολογίζοντας το μέγεθος $1/\sigma$, με σ (αγωγιμότητα) την κλίση της ευθείας, βρίσκουμε την αντίσταση R .



Σχήμα 26: Τυπική χαρακτηριστική καμπύλη $I - V$

Εν συνεχεία, έχοντας εξασφαλίσει ότι οι αντιστάσεις είναι ωμικές, τροποποιούμε τη μετρητική διάταξη και χρησιμοποιούμε το μηχάνημα Keithley 2400 για τις μετρήσεις της αντίστασης. (λειτουργία) Μέσω κατάλληλου λογισμικού για τον απομακρυσμένο έλεγχο της συσκευής, λαμβάνονταν απευθείας μετρήσεις της αντίστασης με δειγματοληψίας $2Hz$. Ανάλογα το υπόστρωμα του αισθητήρα (IDE's ή PCB) είχαμε διαφορετικό εύρος στην κάθετη μετατόπισή του.

Για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων πυριτίου με τα IDEs, πραγματοποιήσαμε έναν κύκλο μετρήσεων $0\mu m \rightarrow 70\mu m \rightarrow 0\mu m$, όπου από $0\mu m$ έως $70\mu m$ υπολογίσαμε τη ευαισθησία του αισθητήρα, και ύστερα συγκρίναμε τις τιμές της αντίστασης στα $0\mu m$, αρχικά, και στα $0\mu m$, στο τέλος, για να προσδιορίσουμε την επαναφορά του. Ορίσαμε $s_{max} = 70\mu m$, ως μέγιστη μετατόπιση, εφόσον για μεγαλύτερες τιμές το δείγμα ερχόταν σε θραύση. Ο ρυθμός δειγματοληψίας ήταν $2Hz$, ενώ μεταβάλλαμε την s κάθε $60 - 70sec$, προκειμένου να σταθεροποιηθεί η αντίσταση.

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με υπόστρωμα το PCB σε συνθήκες παραμόρφωσης, κάθε δείγμα μετρήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους. Λαμβάνονταν μετρήσεις της

αντίστασης, πάλι με ρυθμό δειγματοληψίας $2Hz$, σε πραγματικό χρόνο, όσο ασκούσαμε πίεση είτε εφελκύνοντας την πλευρά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, είτε συμπιέζοντάς την. Μεταβάλλαμε την κάθετη μετατόπιση s , ξεκινώντας από το σημείο επαφής ($s = 0\mu m$), κάθε $1min$ (σε μερικές περιπτώσεις έως και $70sec$), με βήμα $200\mu m$, μέχρι τα $4mm$, εφόσον το υπόστρωμα έχει μεγαλύτερο εύρος ελαστικής περιοχής.

Μελετήσαμε την απόκριση του αισθητήρα, μεταβάλλοντας σε κάθε κύκλο μετρήσεων μία από τις τρεις διαφορετικές, ανεξάρτητες μεταξύ τους, παραμέτρους που παίζουν σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα. Οι παράμετροι είναι:

1. το είδος των νανοσωλήνων (μήκους $10\mu m$, $30\mu m$ και τροποποιημένοι νανοσωλήνες
2. ο διαλύτης των νανοσωλήνων άνθρακα (νερό H_2O και τολουένιο C_7H_8),
3. η συγκέντρωση του διαλύματος ($1/1.000$ και $1/100$)

3.2 Αποτελέσματα

Σε αυτό το εδάφιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δείγματα *IDEs-CNTs* και *PCB-CNTs* που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό τους σε συνθήκες παραμόρφωσης. Αρχικά καταγράφουμε τα αποτελέσματα στα δείγματα *IDEs-CNTs*, όπου γενικά παρατηρήθηκαν χαμηλές ευαισθησίες, κοντά σε αυτές των μετάλλων, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα. Η ύπαρξη πολλών ηλεκτροδίων, με τα οποία είχαν επαφή οι νανοσωλήνες, δημιούργησε πολλούς αγωγίμους δρόμους, έτσι ώστε μια μεαβολή στο δίκτυο των νανοσωλήνων, λόγω εξωτερικής παραμόρφωσης, να μην επηρεάζει σημαντικά την αγωγιμότητα.

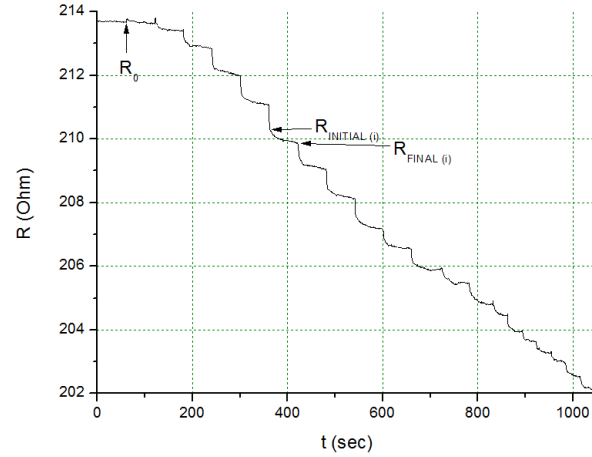
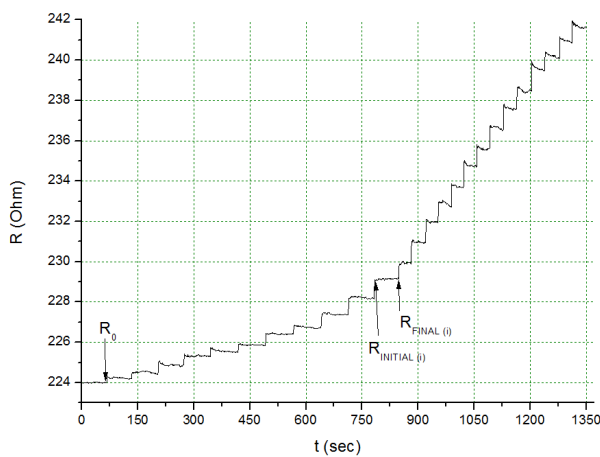
g	<i>MW – CNTs(L = 30μm)</i>			
	<i>2μm</i>	<i>5μm</i>	<i>10μm</i>	<i>30μm</i>
0.01wt% <i>H₂O</i>	1.67	0.73	2.34	0.76
0.1wt% <i>H₂O</i>	2.47	-	-	-
0.1wt% <i>C₇H₈</i>	5.84	-	-	-
g	<i>MW – CNTs(L = 10μm)</i>			
	<i>2μm</i>	<i>5μm</i>	<i>10μm</i>	<i>30μm</i>
0.01wt% <i>H₂O</i>	1.81	-	-	-
0.1wt% <i>H₂O</i>	0.09	2.01	2.82	-
0.01wt% <i>C₇H₈</i>	0.26	-	-	4.68
0.1wt% <i>C₇H₈</i> -	0.19	-	1.2	
g	<i>FMW – CNTs</i>			
	<i>2μm</i>	<i>5μm</i>	<i>10μm</i>	<i>30μm</i>
0.01wt% <i>H₂O</i>	-	3.36	3.6	1.96
0.1wt% <i>H₂O</i>	-	-	-	1.41

Ορισμένες μετρήσεις δεν ήταν εφικτές, επειδή η αντίσταση επαφής των ακίδων τα pads ήταν ασταθής, καθιστώντας αδύνατη τη μέτρηση της πραγματικής τιμής της αντίστασης. Η πιο πιθανή αιτία γι' αυτό το πρόβλημα είναι η μεγάλη έκταση του δικτύου νανοσωλήνων πάνω στα ηλεκτρόδια, οι οποίοι κάλυπταν ένα μεγάλο μέρος των επαφών, όπου τοποθετούνταν οι ακίδες. Επίσης αυτό επιβεβαιώνεται και από τις χαμηλές αντιστάσεις, οι οποίες κυμαίνονταν στα 35 – 70Ω

Με τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφηκαν στο προηγούμενο εδάφιο, προέκυψαν δεδομένα με τα οποία μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τον αισθητήρα κάτω από την επιβολή τάσης. Ακολουθούν ποσοτικά συμπεράσματα για πέντε κύρια χαρακτηριστικά του αισθητήρα.

Τα πειραματικά δεδομένα ήταν διαγράμματα αντίστασης συναρτήσει του χρόνου. Για κάθε διάταξη προκύπτουν δύο διαγράμματα (ένα σε εφελκυσμό του υποστρώματος, όπου

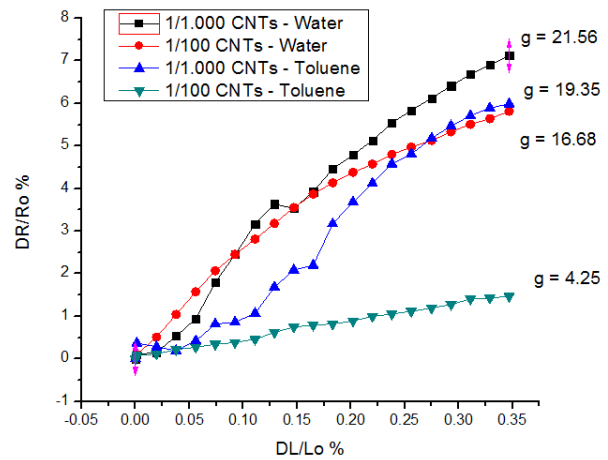
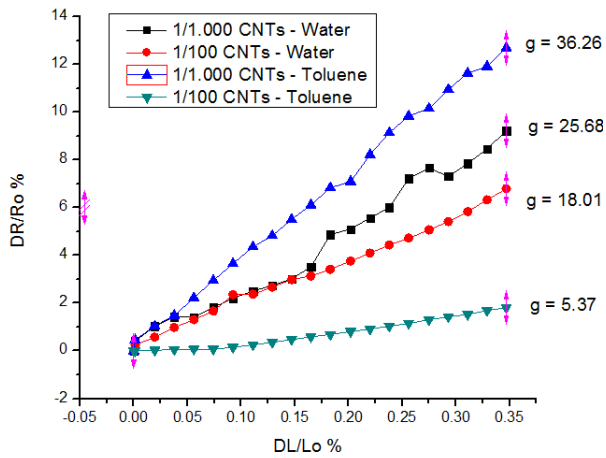
αναμένουμε να αυξηθεί η αντίσταση και σε συμπίεση, όπου αναμένουμε να μειωθεί η αντίσταση). Τα διαγράμματα είχαν κλιμακωτή μορφή και στις δύο περιπτώσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα (ρεφ).



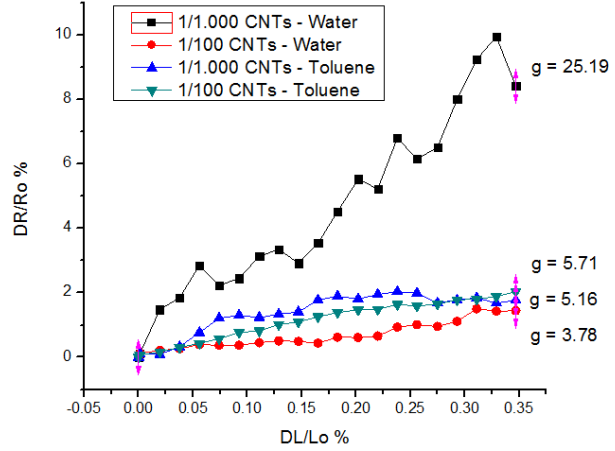
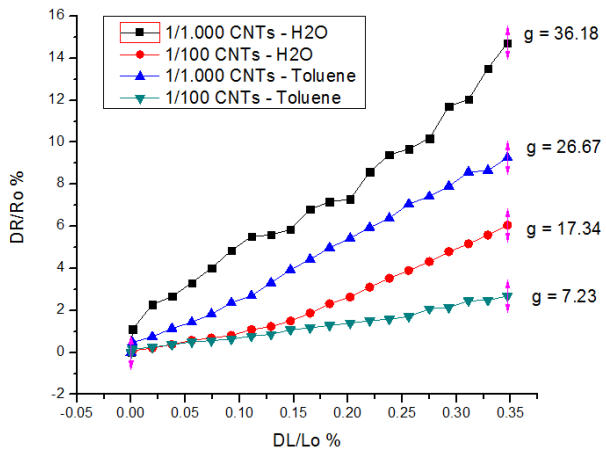
- Ευαισθησία (g)

Μέσω του προγράμματος Origin, διαβάσαμε τις τιμές της αντίστασης σε κάθε μεταβολή της τάσης και υπολογίσαμε την ποσοστιαία μεταβολή της ($\Delta R/R_0\%$). Στη συνέχεια κατασκευάζουμε τα διαγράμματα $\Delta L/L_0\% - \Delta R/R_0\%$ για κάθε είδος νανοσωλήνων, όπου η κλίση της γραμμικής καμπύλης (στις περισσότερες περιπτώσεις) είναι ο παράγοντας g .

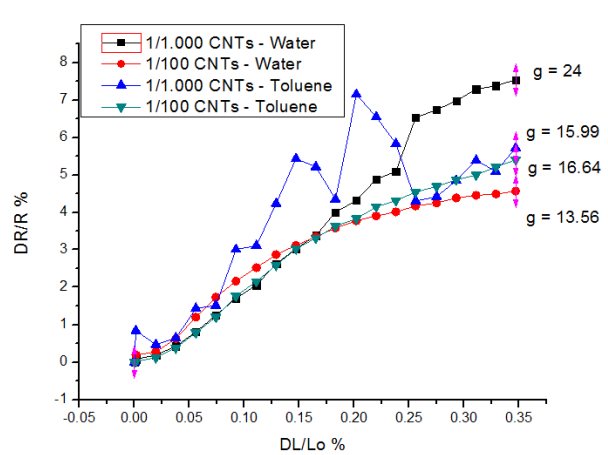
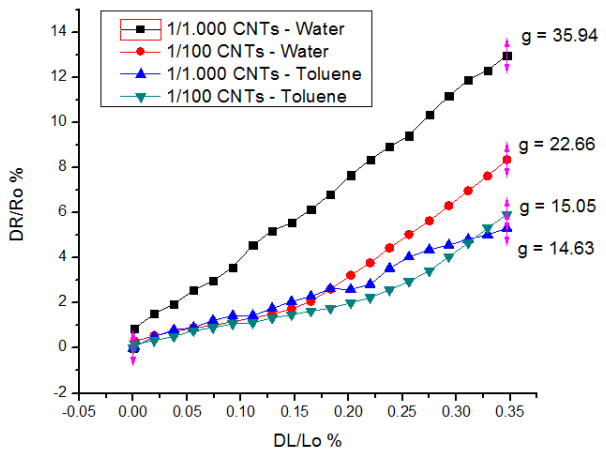
$MW - CNTs(L = 30\mu m)$ εφελκυσμός $MW - CNTs(L = 30\mu m)$ συμπίεση



MW - CNTs(L = 10µm) εφελευσμός *MW - CNTs(L = 10µm) συμπίεση*



F-CNTs εφελευσμός *F-CNTs συμπίεση*



Από τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη ευαισθησία που πετύχαμε είναι

ήταν $g = 36.26$, στη διάταξη που εναποθέσαμε $0.1wt\% C_7H_8 - CNT_{s30}$. Συγκρίνοντας τις διατάξεις ως προς την ευαισθησία, στην περίπτωση που η ασκούμενη μηχανική τάση προκαλεί εφελκυσμό, βλέπουμε ότι οι μεγαλύτερες τιμές του g εμφανίζονται στις διατάξεις με τη χαμηλότερη συγκέντρωση, $0.1wt\%$ και στα τρία είδη νανοσωλήνων. Η ελάχιστη ευαισθησία είναι $g = 5.37$ και παρουσιάζεται στη διάταξη $1wt\% C_7H_8 - CNT_{s30}$. Επιπρόσθετα, συμπεραίνουμε ότι για καθορισμένο διαλύτη, πάντα η συγκέντρωση $0.1wt\%$ έχει ως συνέπεια μεγαλύτερο μετρητικό παράγοντα από την $1wt\%$.

Για καθορισμένο είδος νανοσωλήνων, πάντα την ελάχιστη ευαισθησία έχει η διάταξη με $1wt\%$. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι στους τροποποιημένους νανοσωλήνες στην περίπτωση $1wt\% C_7H_8 - F - CNTs$ η διάταξη εμφανίζει τουλάχιστον διπλάσια τιμή του g ($=14.63$) από τις διατάξεις $1wt\% C_7H_8$ στα άλλα είδη.

Ως προς την ευαισθησία των αισθητήρων, όταν η μηχανική τάση προκαλεί εφελκυσμό, βλέπουμε πάλι ότι οι μικρότερες συγκεντρώσεις, και για τα τρία είδη νανοσωλήνων, επιφέρουν τις μεγαλύτερες τιμές του g . Η μέγιστη ευαισθησία καταγράφεται στο δείγμα $0.1wt\%CNTs - H_2O$ και είναι $g = 25.19$, ενώ η ελάχιστη, $g = 3.78$, στο δείγμα $1wt\%CNTs - H_2O$, όπου και στα δύο χρησιμοποιήσαμε νανοσωλήνες CNT_{s10} . Ένα γενικό φαινόμενο είναι ότι όλες οι διατάξεις στη συμπίεση εμφανίζουν, αντίστοιχα, μικρότερες τιμές στο g , από ότι στον εφελκυσμό. Ωστόσο παρατηρείται μεγάλη απόκλιση

- Γραμμικότητα

Με αφετηρία τα διαγράμματα $\Delta L/L_0\% - \Delta R/R_0\%$, μπορούμε να εξάγουμε ποσοτικά συμπεράσματα για τη γραμμικότητα του αισθητήρα, από την εκτίμηση του σφάλματος θα έχει η κλίση των διαγραμμάτων Δg . Προφανώς θεωρούμε καλύτερους τους αισθητήρες με το μικρότερο σφάλμα, που θα είναι πιο γραμμικοί. Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζονται οι υπολογισμοί.

Μελέτη της γραμμικότητας σε συνθήκες παραμόρφωσης για εφελκυσμό

Δg	0.1wt% H_2O	1wt% H_2O	0.1wt% C_7H_8	1wt% C_7H_8
<i>MW – CNTs</i> ($L = 30\mu m$)	0.82	0.33	0.37	0.23
<i>MW – CNTs</i> ($L = 10\mu m$)	1.17	0.75	0.75	0.20
<i>FMW – CNTs</i>	0.44	1.39	0.43	1.04

Μελέτη της γραμμικότητας σε συνθήκες παραμόρφωσης για συμπίεση

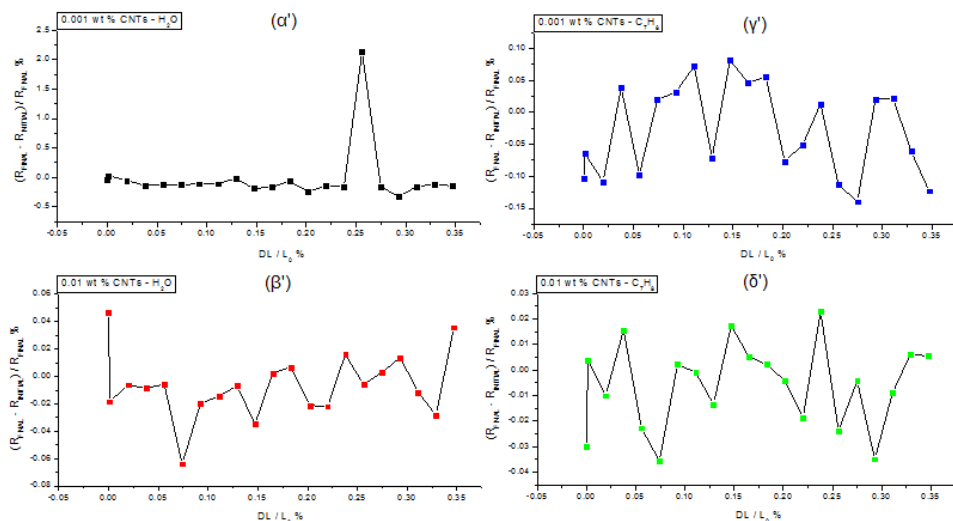
Δg	0.1wt% H_2O	1wt% H_2O	0.1wt% C_7H_8	1wt% C_7H_8
<i>MW – CNTs</i> ($L = 30\mu m$)	0.71	0.79	0.78	0.07
<i>MW – CNTs</i> ($L = 10\mu m$)	1.43	0.27	0.72	0.23
<i>F' MW – CNTs</i>	0.61	0.9	2.52	0.64

Στα πρώτα δύο είδη νανοσωλήνων, οι συγκεντρώσεις διαλυμάτων 1wt% εμφανίζουν μεγαλύτερη γραμμικότητα από τις 0.1wt%, τόσο στο νερό όσο και στο τολουένιο. Αυτό το συμπέρασμα φαίνεται να έχει μια συνέπεια και στους δύο τρόπους εφαρμογής τάσης. Παρατηρούμε, ωστόσο, το αντίστροφο φαινόμενο για τους τροποποιημένους νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μεγαλύτερη γραμμικότητα στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό δίνει ένα πλεονέκτημα στις διατάξεις με τροποποιημένους νανοσωλήνες χαμηλής συγκέντρωσης, αφού παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία, όπου συνδυάζεται πλέον και με γραμμική συμπεριφορά.

- Χρονική ολίσθηση

Με αυτόν τον τρόπο εξετάζουμε τη σταθερότητα του αισθητήρα σε κατάσταση ισορροπίας, όπου οι μικρότερες μεταβολές δηλώνουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Η απόκριση του αισθητήρα εκτιμάται από τα δεδομένα των αρχικών διαγραμμάτων, όπου για κάθε

συγκεκριμένη κατάσταση παραμόρφωσης (i), υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης $(R_{FINAL} - R_{INITIAL})/R_{FINAL}\%$, όπου $R_{INITIAL}$ η τιμή της αντίστασης μόλις αλλάξει η ϵ και R_{FINAL} η τιμή της αντίστασης στην ίδια ϵ μετά από $1min$. Κατόπιν κατασκευάζουμε τα διαγράμματα $\Delta L/L_0\% - (R_{FINAL} - R_{INITIAL})/R_{FINAL}\%$.

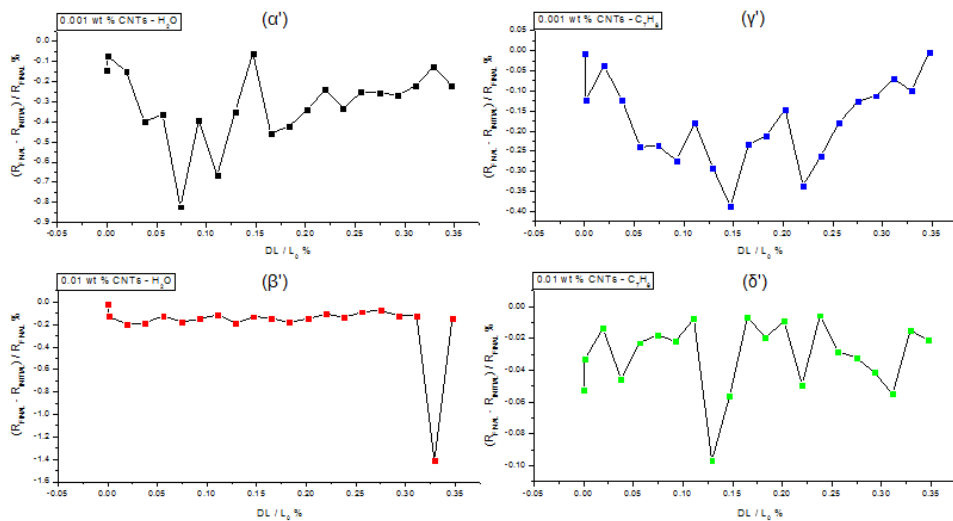


Σχήμα 27: $MW - CNTs(L = 30\mu m)$ εφελκυσμός

Από τα διαγράμματα για το πρώτο είδος νανοσωλήνων, συμπεραίνουμε ότι η διάταξη $1wt\%C_7H_8$ είναι η πιο σταθερή, ενώ η $0.1wt\%H_2O$ έχει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στη συμπίεση, κάτι το οποίο δηλώνει πως οι διατάξεις με τις μεγαλύτερες ευαισθησίες είναι λιγότερο σταθερές από αυτές με μικρότερο g .

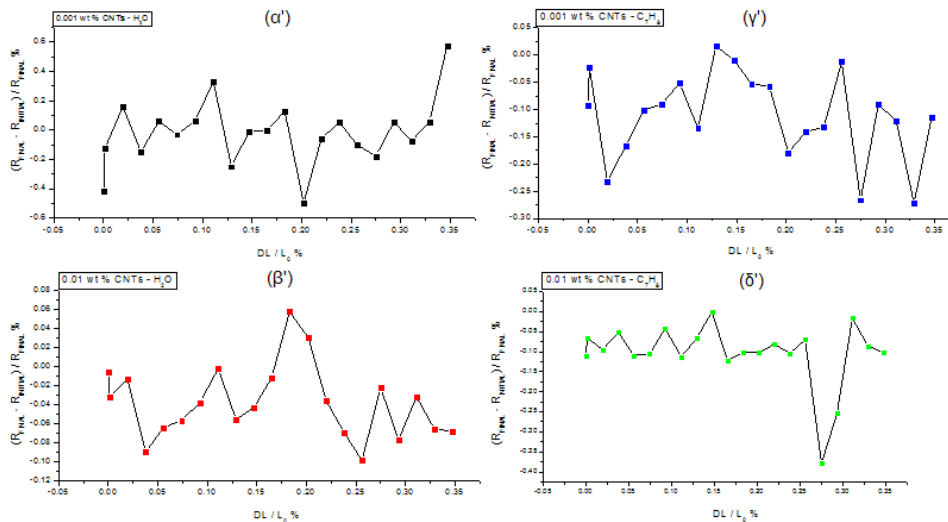
Την ίδια λογική ακολουθούν και οι διατάξεις με τους $MW-CNTs$, μήκους $10\mu m$ τόσο στη συμπίεση όσο στον εφελκυσμό των δειγμάτων. Στις μεγαλύτερες ευαισθησίες ($0.1wt\%H_2O$) υπάρχουν και μεγαλύτερες αποκλίσεις, ενώ η πιο σταθερή ήταν η $1wt\%H_2O$, με μικρό g .

Στους τροποποιημένους νανοσωλήνες, η σταθερότερη διάταξη είναι η $1wt\%C_7H_8$, ενώ οι πιο ασταθείς είναι η $0.1wt\%H_2O$, στην αύξηση της αντίστασης λόγω strain και



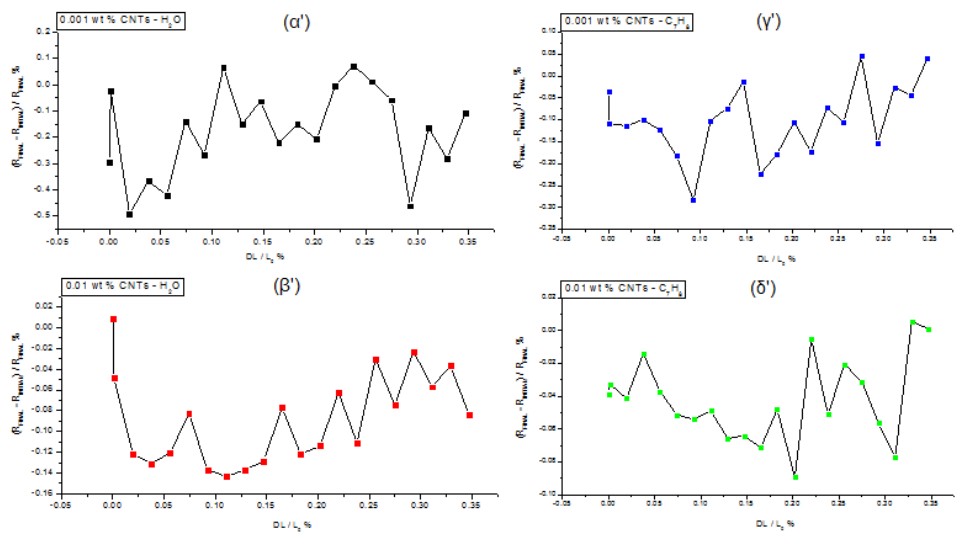
Σχήμα 28: $MW - CNTs(L = 30\mu m)$ συμπίεση

η $0.1wt\%C_7H_8$ στη μείωση της αντίστασης.

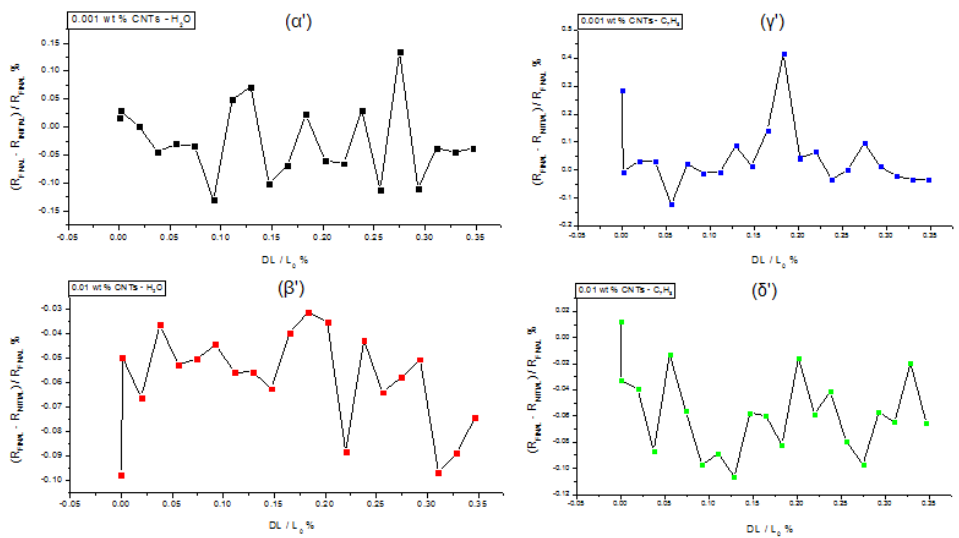


Σχήμα 29: $MW - CNTs(L = 10\mu m)$ εφελκυσμός

Ένα γενικότερο χαρακτηριστικό σε όλα τα διαγράμματα απόκρισης είναι η αρνητική μεταβολή μεταξύ της τελικής και της αρχικής τιμής της αντίστασης. Όταν συμπιέζεται το δείγμα, αυτό ερμηνεύεται εύκολα, αφού η αντίσταση αναμένεται να μειωθεί και καθυστερεί να πάρει την τελική της τιμή. Ωστόσο, στον εφελκυσμό ενός δείγ-



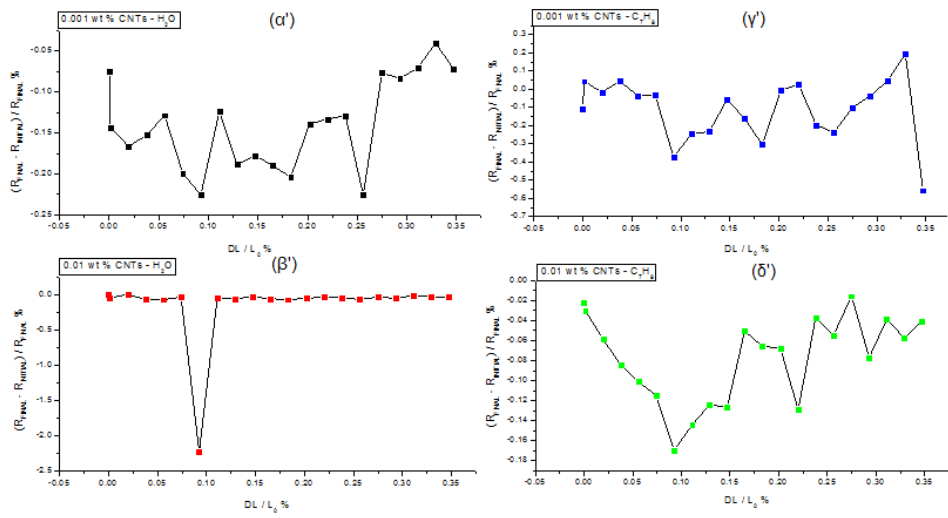
Σχήμα 30: $MW - CNTs(L = 10\mu m)$ συμπίεση



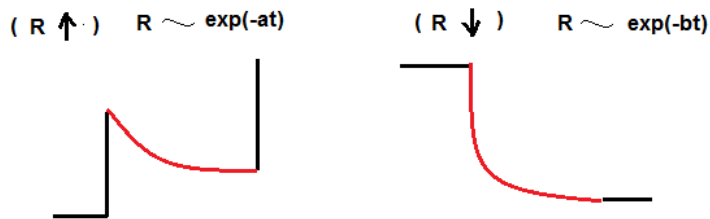
Σχήμα 31: $F' MW - CNTs$ εφελκυσμός

ματος, η αντίσταση φαίνεται να αυξάνεται απότομα, προς στιγμήν μετά την επιβολή μιας νέας τάσης, και έπειτα να πέφτει σε μια τελική τιμή. Η απόκριση, δηλαδή του αισθητήρα ακολουθεί την ίδια εκθετική συμπεριφορά $exp(-c)$ και στη συμπίεση και στον εφελκυσμό, κάτι το οποίο γίνεται φανερό και στα αρχικά διαγράμματα.

Σύμφωνα με το σχήμα 33, εξηγούνται οι μεγαλύτερες τιμές του μετρητικού παράγοντα



Σχήμα 32: $F'_{MW} - CNTs$ συμπίεση



Σχήμα 33: Σχηματική αναπαράσταση εκθετικής συμπεριφοράς της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου κατά τη μεταβολή του ε

g στον εφελκυσμό σε αντίθεση με τις μικρότερες στη συμπίεση, εφόσον στο σύστημα εκδηλώνεται μια τάση να αυξάνει πιο εύκολα την R , παρά να την μειώνει, κατά την επιβολή της αντίστοιχης τάσης.

- Υστέρηση

Κατά την επαναφορά του αισθητήρα στην αρχική του κατάσταση, σταματάμε να ασκούμε την εξωτερική πίεση και στη συνέχεια λαμβάνουμε μετρήσεις της αντίστασης, ώστε να τη συγκρίνουμε με την αρχική, πριν το χαρακτηρισμό σε strain. Ιδανικά ο αισθητήρας οφείλει να επιστρέψει στην αρχική του τιμή, ωστόσο παρατηρήθηκε μια διαφορά μεταξύ των δύο τιμών, η οποία ήταν πάντα θετική. Αυτό σημαίνει, ότι είτε για εφελκυσμό είτε για συμπίεση, η τελική R είναι μεγαλύτερη από την R_0 . Αυτό επιβεβαιώνει το συμπέρασμα, ότι η αντίστοιχη επιβολή μιας τάσης, ευκολότερα αυξάνει την αντίσταση παρά τη μειώνει.

Μια εξήγηση γι' αυτές τις διαφορές είναι ότι το υπόστρωμα δεν επανερχόταν στη αρχική του θέση, συνεπώς υπήρχαν παραμένουσες μηχανικές τάσεις, λόγω της συνεχής παραμονής του σε strain για αρκετό χρονικό διάστημα. Εκτιμάται ότι μειώνοντας την ε_{max} , οι παραμένουσες τάσεις ενδέχεται να μειωθούν σημαντικά, με αποτέλεσμα και τη μείωση της υστέρησης.

ΔR	0.1wt% H_2O	1wt% H_2O	0.1wt% C_7H_8	1wt% C_7H_8
$MW - CNT_s(L = 30\mu m)$	1.83%	1.68%	6.99%	1.07%
$MW - CNT_s(L = 10\mu m)$	21.9%	4.36%	3.79%	0.06%
$FMW - CNT_s$	8.32%	0.97%	2.56%	2.17%

ΔR	0.1wt% H_2O	1wt% H_2O	0.1wt% C_7H_8	1wt% C_7H_8
$MW - CNT_s(L = 30\mu m)$	4.11%	1.86%	2.51%	0.45%
$MW - CNT_s(L = 10\mu m)$	2.55%	2.73%	5.04%	1.55%
$FMW - CNT_s$	2.15%	3.33%	0.59%	2.21%

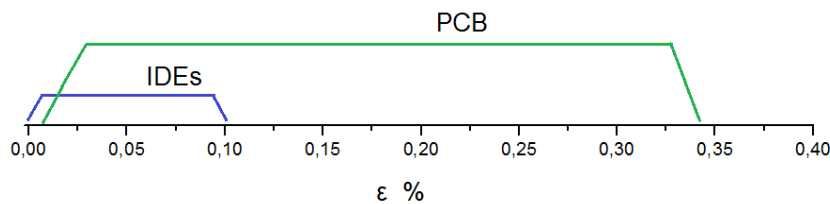
- Κατώφλι ανίχνευσης

Το κατώτατο όριο ανίχνευσης παραμόρφωσης μετρήθηκε πραγματοποιώντας μικρότερα βήματα των $10\mu m$ στην κάθετη μετατόπιση από αυτά στον χαρακτηρισμό σε strain. Μόλις εμφανιζόταν μέτρηση της αντίστασης μεγαλύτερη από το σφάλμα της, τότε αυτό το σημείο αντιστοιχούσε σε Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης βρέθηκε σε κάθετη μετατόπιση $s_{min} = 150 - 200\mu m$, που αντιστοιχεί σε παραμόρφωση $\varepsilon = 0.9 \cdot 10^{-3} - 1.4 \cdot 10^{-3}$.

4 Συμπεράσματα

4.1 Σύγκριση και τελικά συμπεράσματα

Χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη αισθητήρων με νανοσωλήνες άνθρακα ως ενεργό υλικό ανίχνευσης. Το πρώτο είδος έχει ως υπόστρωμα πυρίτιο με οξείδιο, όπου έχουν αναπτυχθεί 4 διαφορετικές συστοιχίες ηλεκτροδίων, απόστασης $2\mu m$, $5\mu m$, $10\mu m$ και $30\mu m$ και είναι χρήσιμο για ανίχνευση μικρών παραμορφώσεων της τάξης των $1000\mu strain$. Στο δεύτερο είδος το υπόστρωμα ήταν ένα PCB από ελαστικό υλικό, με ένα ζεύγος ηλεκτροδίων, το οποίο προτείνεται για τη μέτρηση μεγαλύτερων παραμορφώσεων έως και $4000\mu strain$.



Σχήμα 34: Εύρος ανίχνευσης παραμόρφωσης των δύο αισθητήρων

Η μορφολογία του δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα επηρέαζε άμεσα τις ανιχνευτικές ικανότητες των διατάξεων. Συγκεκριμένα μπορούμε να εκφράσουμε τα εξής συμπεράσματα:

PCB-CNTs

- Σε όλα τα είδη νανοσωλήνων, ανεξάρτητα την τροποποίηση και το μήκος τους, η χαμηλότερη συγκέντρωση σε έναν διαλύτη, οδηγεί σε ένα πιο ευαίσθητο δίκτυο σε εξωτερικές πιέσεις.
- Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφέρουν χαμηλότερη ευαισθησία (περίπου 33 % μικρότερη) στις διατάξεις, ωστόσο είναι πιο γραμμικές.
- Η υψηλή ευαισθησία συνεπάγεται λιγότερη σταθερότητα της αντίστασης, όσο ο αισθητήρας βρίσκεται σε συνθήκες σταθερής παραμόρφωσης.

- Το δίκτυο νανοσωλήνων είναι περισσότερο ευαίσθητο σε παραμορφώσεις που οδηγούν σε αύξηση της αντίστασης συγκριτικά με αυτές που οδηγούν σε μείωση.

IDEs-CNTs

- Οι νανοσωλήνες στο υπόστρωμα πυριτίου είναι πιο κατάλληλοι για την ανίχνευση μικρών παραμορφώσεων, καθιστώντας παράλληλα πιο εύκολη την ένταξή τους σε ένα μικρομηχανικό σύστημα, λόγω μικρότερου μεγέθους από τα PCBs.
- Μικρότερες συγκεντρώσεις στα IDEs, θα μπορούσαν δημιουργήσουν ένα δίκτυο νανοσωλήνων ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, αντί πάνω τους, ώστε οι αγώγιμοι δρόμοι να παίζουν ουσιαστικότερο ρόλο στην ανίχνευση της παραμόρφωσης.

4.2 Μελλοντική έρευνα και βελτιστοποίηση

Η ανάπτυξη των αισθητήρων παραμόρφωσης και η ένταξή τους σε μικρά ή μεγάλα συστήματα παρατηρούνται όλο και συχνότερα σήμερα. Η ανάγκη για δημιουργία μικρότερων, περισσότερο ευαίσθητων και με ελάχιστο κόστος διατάξεων ανίχνευσης γίνεται φανερή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Τόσο οι διατάξεις πυριτίου με νανοσωματίδια όσο και οι δύο διαφορετικές διατάξεις με νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν εύκολα να ενταχθούν σε μικρομηχανικά συστήματα, προσφέροντας πολλές δυνατότητες ανίχνευσης. Αρχικά οι αισθητήρες που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες άνθρακα σε υπόστρωμα πυριτίου μπορούν να ανιχνεύσουν περισσότερες από μία παραμέτρους ταυτόχρονα από μία μόνο διάταξη. Από την άλλη πλευρά οι αισθητήρες στο εύκαμπτο PCB είναι ικανές να ανιχνεύσουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις (έως και 3 φορές μεγαλύτερες συγκριτικά με τους αισθητήρες πυριτίου). Έτσι μπορούν να βρουν εφαρμογή σε συστήματα, όπου η τεχνολογία του πυριτίου δύσκολα μπορεί να εισχωρήσει.

Με βάση τα παραπάνω θα ήταν σκόπιμη μια περαιτέρω μελέτη πάνω σε αυτές τις διατάξεις. Βασικό στοιχείο μιας ανιχνευτικής διάταξης αποτελεί η κατεύθυνση στην οποία είναι δυνατή η ανίχνευση. Η εύρεση μιας διάταξης η οποία θα μπορεί να μετράει μεταβολές πολυκατευθυντικά, θα αποτελούσε ένα μεγάλο βήμα βελτιστοποίησης. Επίσης η μελέτη διαφορετικών διαλυτών ή ακόμα και συγκεντρώσεων μπορεί να οδηγήσει σε ένα πιο ευαίσθητο δίκτυο νανοσωλήνων, χρησιμοποιώντας ίσως και μικρότερες ποσότητες. Τέλος, θα μπορούσε μελετηθεί η διαδικασία για τη δημιουργία του αισθητήρα, βρίσκοντας συμβατές τεχνικές εναπόθεσης νανοσωλήνων, ώστε να έχουμε καλύτερο έλεγχο των ιδιοτήτων της τελικής διάταξης.

Αναφορές

- [1] A Review:Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors
- [2] Julian W. Gardner Μικροαισθητήρες Αρχές και Εφαρμογές
- [3] Μαδιανός Λεωνίδα, Διπλωματική Εργασία, Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων
- [4] Michael Kamau Njuguna, Diploma Thesis, characterisation of multi walled carbon nanotube-polymer composites for strain sensing applications
- [5] A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring
- [6] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/> 2/11/2014
- [7] <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/equilibriumstructure.html>
18/11/2014
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon-nanotube-Electrical-properties> 24/11/2014
- [9] <https://alienspacesciencenews.wordpress.com/2014/10/14/einstein-relativity-dipole-moment-quantum-protons-forces-spin-rotating-carbon-carbon-nanotubes-crystal-ufo-wow-signal-core-engine/>
- [10] William D. Callister Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών
- [11] Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors Olfa Kanoun , Christian M'oller , Abderahmane Benchirouf , Abdulkadir Sanli , Trong Nghia Dinh , Ammar Al-Hamry , Lei Bu , Carina Gerlach and Ayda Bouhamed ,
- [12] Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes, Alain Rochefort, Phaedon Avouris, Frederic Lesage, Dennis R. Salahub
- [13] Dispersion of Carbon Nanotubes : Mixing, Sonication, Stabilization and Composite Properties Yan Yan Huang and Eugene M. Terentjev

- [14] <http://www.cmbi.ru.nl/redock/Glossary.php> 24/11/2014
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene> 30/10/2014
- [16] en.wikipedia.org/wiki/Viscosity 24/11/2014
- [17] In-Yup Jeon¹, Dong Wook Chang², Nanjundan Ashok Kumar¹ and Jong-Beom Baek¹ Functionalization of Carbon Nanotubes
- [18] O'Connell, M.J.; Bachilo, S.M.; Huffman, C.B.; Moore, V.C.; Strano, M.S.; Haroz, E.H.; Rialon, K.L.; Boul, P.J.; Noon, W.H.; Kittrell, C.; et al. Band Gap Fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science* 2002, 297, 593•596.
- [19] Vaisman, L.; Marom, G.; Wagner, H.D. Dispersions of surface modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 357•363.
- [20] Whitsitt, E.A.; Barron, A.R. Silica coated single walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* 2003, 3, 775•778.
- [21] <http://www.mdpi.com/1424-8220/11/11/10691/htm> 24/11/2014
- [22] <https://www.uni-heidelberg.de/presse/news2012/pm20121005-tunneleffekten.html> 22/11/2014
- [23] Kang, I.; Schulz, M.J.; Kim, J.H.; Shanov, V.; Shi, D. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. *Smart Mater. Struct.* 2006, 15, 737•748.
- [24] Hu, N.; Karube, Y.; Arai, M.; Watanabe, T.; Yan, C.; Li, Y.; Liu, Y.L.; Fukunaga, H. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor. *Carbon* 2010, 48, 680•687.
- [25] Rausch, J.; Mddler, E. Health monitoring in continuous glass fiber reinforced thermoplastics: Tailored sensitivity and cyclic loading of CNT-based interphase sensors. *Compos. Sci. Technol.* 2010, 70, 2023•2030.

- [26] Dietrich Stauffer and Amnon Aharony, Introduction of Percolation Theory
- [27] A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Materials in PEM Fuel Cells
Rungsima Yeetsorn^{1, 2}, Michael W. Fowler² and Costas Tzoganakis²
- [28] Lu, X.; Chen, Z. (2005). "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C₆₀) and Single-Walled Carbon Nanotubes". Chemical Reviews 105 (10): 3643•3696. doi:10.1021/cr030093d. PMID 16218563.
- [29] Fabrication of Nanowires from Gold Nanoparticles by AC Dielectrophoresis and Ink-jet Delivery Jun Tang, D. Tsoukalas 2009