



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

## ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

### Μεταπτυχιακή Εργασία

Βασίλειος Λιακόπουλος

**Επιβλέπων :** Στάυρος Χατζανδρούλης

Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Αθήνα, Οκτώβριος 2015





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

## ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

### Μεταπτυχιακή Εργασία

Βασίλειος Λιακόπουλος

**Επιβλέπων :** Σταύρος Χατζανδρούλης  
Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 27<sup>η</sup> Οκτωβρίου 2015

.....  
Δημήτριος Τσουκαλάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Σταύρος Χατζανδρούλης  
Ερευνητής ΕΚΕΦΕ  
Δημόκριτος

.....  
Ιωάννα Ζεριγιώτη  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

.....

Βασίλειος Λιακόπουλος

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

Πανεπιστημίου Κρήτης

Μπορείτε να:

Μοιραστείτε — αντιγράψετε και αναδιανέμετε το υλικό με κάθε μέσο και τρόπο

Προσαρμόστε — αναμείξτε, τροποποιήστε και δημιουργήστε πάνω στο υλικό

Υπό τους ακόλουθους όρους:

Αναφορά Δημιουργού — Θα πρέπει να καταχωρίσετε αναφορά στο δημιουργό , με σύνδεσμο της άδειας, και με αναφορά αν έχουν γίνει αλλαγές . Μπορείτε να το κάνετε αυτό με οποιοδήποτε εύλογο τρόπο, αλλά όχι με τρόπο που να υπονοεί ότι ο δημιουργός αποδέχεται το έργο σας ή τη χρήση που εσείς κάνετε.

Μη Εμπορική Χρήση — Δε μπορείτε να χρησιμοποιήσετε το υλικό για εμπορικούς σκοπούς.

Δεν υπάρχουν πρόσθετοι περιορισμοί — Δε μπορείτε να εφαρμόσετε νομικούς όρους ή τεχνολογικά μέτρα που να περιορίζουν νομικά τους άλλους από το να κάνουν ο,τιδήποτε επιτρέπει η άδεια.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2014 – Οκτώβριος 2015.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της εργασίας, Σταύρος Χατζανδρούλης Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την ανάθεση μιας τόσο ενδιαφέρουσας εργασίας, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου και για την πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές που μου έδωσε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορικό ερευνητή Ευαγγελία Τέγου για τις χρήσιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις της που βελτίωσαν σημαντικά την εικόνα και τα αποτελέσματα της διπλωματικής.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Μυρτώ Φιλιππίδου συνεργαζόμενη Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, για την βοήθεια και τις γνώσεις που μου έδωσε σε τεχνικά θέματα χωρίς τις οποίες η υλοποίηση της εργασίας μου θα ήταν αδύνατη.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους όσους μου συμπαραστάθηκαν την προηγούμενη χρονιά με οποιονδήποτε τρόπο.

Βασίλειος Λιακόπουλος

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η παρασκευή και η μελέτη νανοσύνθετων υλικών αποτελούμενα από πολυμερική μήτρα και έγκλεισμα γραφένιο GnP (graphene nanoplatelets), με σκοπό το χαρακτηρισμό τους ως προς τις ιδιότητες αίσθησης αερίων. Η επιλογή του GnP ως σωματίδια εγκλείσματος, οφείλεται στις εξαιρετικές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες τους. Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο μελετάται η ανίχνευση αερίων, αφορά τη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του νανοσύνθετου υλικού που εκτίθεται σε αέριο αναλύτη, η οποία οφείλεται στην καταστροφή μέρους των αγώγιμων δρόμων του δικτύου που σχηματίζει το γραφένιο GnP, μέσα στη μονωτική μήτρα.

Η παρασκευή νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, με διασπορά του αγώγιμου εγκλείσματος μέσα στη μήτρα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ανάμειξης σε διάλυμα και την ακόλουθη εφαρμογή υπερήχων. Τα νανοσύνθετα υλικά (GNP)/ Poly(methylmethacrylate) (PMMA) και (GNP)/ Epoxy (EPR) που παρασκευάστηκαν, ακολούθως εναποτέθηκαν, πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού, για το σχηματισμό λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της επίστρωσης σταγόνας.

Μέσω κατάλληλων πειραματικών διατάξεων πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν. Από τις τιμές μέτρησης, με βάση τη θεωρία διήθησης, προσδιορίστηκε το κατώφλι διήθησης του GnP για τη μετάβαση του υλικού από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση.

Με την βοήθεια λιθογραφικών μεθόδων, βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία σχηματοποίησης αγώγιμων νανοσυνθέτων πολυμερικών υλικών σε ηλεκτρόδια χρυσού. Χρησιμοποιώντας πολυ (βινυλική αλκοόλη) (PVA), ως θυσιαζόμενο στρώμα, επετεύχθη ακριβής σχηματοποίηση του στρώματος ανίχνευσης. Η επιλογή του PVA πραγματοποιήθηκε λόγω της ιδιαίτερης διαλυτότητάς, είναι ευδιάλυτο στο νερό και πρακτικά αδιάλυτο στην ακετόνη.

Η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων ανίχνευσης των νανοσύνθετων υμενίων έλαβε χώρα σε κατάλληλη διάταξη, που παρείχε το Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Η διάταξη επιτρέπει τη δημιουργία αέριων μιγμάτων ελεγχόμενης σύστασης και τη λήψη ηλεκτρικών μετρήσεων κατά την έκθεση των νανοσύνθετων σε αέριους αναλύτες. Τα νανοσύνθετα χαρακτηρίστηκαν ως προς την απόκριση τους στην ανίχνευση υγρασίας, με συγκέντρωση του νερού από 500ppm έως 20000ppm.

## Summary

The aim of this thesis was the preparation and the study of nanocomposite materials consisting of polymer matrix and carbon nanotubes as filler, for the characterization of their gas sensing properties. Graphene nanoplatelets (GnP) were selected as filler nanoparticle due to their excellent electrical, mechanical and thermal properties. The mechanism according to which the detection of gases was studied, concerns the change in electrical resistance of nanocomposites exposed to analyte gas, due to the partial destruction of the conducting network formed by GnPs throughout the insulating matrix.

The preparation of nanocomposite polymer materials, with dispersion of conductive fillers within the matrix, was achieved by the solution mixing and the sonication techniques. In order to form thin films, the fabricated (GNP)/ Poly(methylmethacrylate) (PMMA) and (GNP)/ Epoxy (EPR) nanocomposites were deposited on gold interdigitated electrodes using the drop casting method.

A two step lift-off method, for the fabrication of a graphene nanoplatelets (GNP)/ Poly(methylmethacrylate) (PMMA) and (GNP)/ Epoxy (EPR) nanocomposite chemical sensor is presented. Polyvinyl alcohol (PVA) is used as sacrificial layer to precisely pattern the chemically selective layer. The main advantage of PVA is its solubility to water which simplifies the whole process.

The study and characterization of sensing properties of nanocomposite films, took place using an appropriate device provided by institute of microelectronics NCSR Demokritos . This device allows firstly the preparation of gas mixtures with regulated concentration and secondly the electrical measuring of nanocomposites exposed to analyte gases. The sensor is evaluated using water with concentrations of 500ppm to 20000ppm.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό μέρος .....	1
1.1 Νανοσύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο .....	1
1.1.1. Εισαγωγή - Ορισμός.....	1
1.1.2 πολυμερικές μήτρες.....	3
1.1.3 Γραφένιο.....	4
1.1.4 Διαδικασίες παρασκευής νανοσυνθέτων υλικών .....	17
1.1.5 Ηλεκτρική αγωγιμότητα νανοσύνθετων υλικών- Θεωρία διήθησης	21
1.1.6. Μηχανισμοί αίσθησης στα αγώγιμα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας.....	29
1.1.7 Η τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο .....	30
1.2 Τεχνικές εναπόθεσης και σχηματοποίησης νανοσύνθετων υλικών .....	31
1.2.1 Εναπόθεση.....	31
1.2.2 Διεργασίες λιθογραφίας για την σχηματοποίηση των νανοσύνθετων πολυμερών.....	35
1.3 Χημικοί αισθητήρες με βάση νανοσύνθετα υλικά .....	39
1.3.1. Εισαγωγικά – Αισθητήρες.....	39
1.3.2 Πεδίο Εφαρμογών Αισθητήρων .....	41
1.3.3. Χαρακτηριστικά Αισθητήρων .....	41
1.3.4 Χημικοί αισθητήρες αερίων τύπου αντίστασης .....	47
1.3.5 Η τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας για αισθητήρες αερίων ...	51
Κεφάλαιο 2: Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς-γραφενίου.....	53
2.1 Σκοπός .....	53
2.2 Διεργασίες παρασκευής νανοσύνθετων υλικών .....	54
2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός .....	59
2.4 Καμπύλες αγωγιμότητας.....	65
2.5 Σύγκριση παραμέτρων .....	67
2.5.1 PMMA.....	67
2.5.2 Epoxy .....	71
2.6 Συμπεράσματα .....	75
Κεφάλαιο 3: Σχηματοποίηση νανοσύνθετων πολυμερούς -GNP .....	77
3.1 Σκοπός .....	77
3.2 Προτεινόμενη Διαδικασία .....	77
3.3 Λιθογραφία 2 βημάτων νανοσύνθετων πολυμερών GNP .....	78



3.3.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΑΖ 15 ΝΧΤ .....	85
3.3.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΑΖ 9260.....	88
3.3.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΑΖ 5214 Ε .....	90
3.4 Συμπεράσματα .....	93
Κεφάλαιο 4: Χημικοί αισθητήρες με βάση νανοσύνθετα υλικά .....	94
4.1 Κατασκευή χημικών αισθητήρων .....	97
4.2 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων .....	99
4.3 Συμπεράσματα .....	103
Βιβλιογραφία.....	105

---

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1.1 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

---

### 1.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΟΡΙΣΜΟΣ

---

Για την ικανοποίηση με τον καλύτερο δυνατό τρόπο των αναγκών και της εν δυνάμει εξέλιξής τους, πολλές από τις σύγχρονες τεχνολογίες απαιτούν υλικά, τα οποία διαθέτουν και παρουσιάζουν ιδιαίτερους συνδυασμούς ιδιοτήτων. Οι ιδιαίτεροι αυτοί συνδυασμοί δεν ικανοποιούνται πλήρως και επαρκώς από τα συμβατικά κράματα μετάλλων, τα κεραμικά και τα πολυμερικά υλικά. Το ως άνω κενό καλύπτεται με γόνιμο τρόπο από την νανοεπιστήμη, η οποία, τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο. Επίσης, η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον για εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως για παράδειγμα, (τους τομείς) της πληροφορικής, των αισθητήρων, της αεροπορικής και αεροδιαστημικής βιομηχανίας καθώς και της βιοϊατρικής. Τα νανοςύνθετα υλικά φαίνεται να αποτελούν την “λύση” σε τέτοιου είδους προβλήματα, όταν δηλαδή, για μια εφαρμογή, είναι αναγκαίος και επιβεβλημένος ο ιδιαίτερος συνδυασμός ιδιοτήτων.

Η βασική ιδέα της ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι η φυσική ανάμιξη δυο ή περισσότερων υλικών, κατά κύριο λόγο μη διαλυτών μεταξύ τους, και η δημιουργία ενός νέου υλικού με βελτιστοποιημένες ιδιότητες. Η προσθήκη των νανοδομημένων σωματιδίων (filler) σε μία μήτρα πρότυπου υλικού (matrix) έχει σαν αποτέλεσμα την δραστική βελτίωση των ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένων τη μηχανική αντοχή, τη σκληρότητα και την ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα. Ως μήτρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο πολυμερές, κεραμικό ή μεταλλικό υλικό, ενώ, ως ενισχυτική φάση, κάποιο έγκλεισμα το οποίο βρίσκεται σε νάνο-διάσταση (νανοέγκλεισμα).

Τα νανოსωματίδια έχουν εξαιρετικά υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο η οποία αλλάζει δραματικά τις ιδιότητες τους σε σύγκριση με το υλικό από το οποίο παρήχθησαν. Μεταβάλλουν επίσης τον τρόπο με τον οποίο δημιουργούν δεσμούς με το κύριο όγκο του υλικού. Η διεπιφάνεια στην περίπτωση των νανοσυνθέτων υλικών είναι ουσιαστικά άπειρη, καθώς η

επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων με τη μήτρα είναι τεράστια. Τα νανοεγκλείσματα ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή και μπορεί να είναι είτε νανοσωματίδια σε μορφή κόκκου (μηδενικής διάστασης), είτε νανοσωλήνες (μίας διάστασης - 1D), είτε λεπτά υμένια (thin films) (δύο διαστάσεων - 2D), είτε συμπολυμερή και πολύστρωτες δομές, όπως τα πολυστρωματικά γραφένια (δύο ή τριών διαστάσεων - 3D).

Η ανακάλυψη του γραφενίου και των νανοςύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο είναι μια σημαντική προσθήκη στον τομέα των νανοεπιστημών. Το γραφένιο και διάφορα παράγωγά του παρουσιάζουν τεράστιες δυνατότητες στην ενίσχυση των μηχανικών, ηλεκτρικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών και οι οποίες αφορούν ένα ευρύ φάσμα των αναδυόμενων απαιτητικών εφαρμογών. Η εισαγωγή των νανοςύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο ή παράγωγα του γραφενίου ώθησε την ανάπτυξη των ευέλικτων νανοςύνθετων υλικών για καινοτόμες εφαρμογές που έχουν ανάγκη από την ανώτερη απόδοσή τους. Αυτά τα νανοςύνθετα υλικά παρουσιάζουν εξαιρετική δομή και πολυλειτουργικές ιδιότητες, συνδυάζοντας τα χαρακτηριστικά και των δύο συστατικών, αν επιτευχθεί σωστή δομική και διεπιφανειακή οργάνωση. Τα νανοςύνθετα υλικά αν και παρουσιάζουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών συνθέτων υλικών, παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα. Το βασικότερο μειονέκτημα κυρίως στα νανοςύνθετα πολυμερικής μήτρας, αποτελούν οι δυσκολίες που παρουσιάζονται στην ανάμιξη τους. Ο λόγος έγκειται στο ότι τα νανοεγκλείσματα έχουν την τάση να έλκονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, δημιουργώντας συσσωματώματα. Συνεπώς, για να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες του νανοσυνθέτου υλικού, πρέπει να εξασφαλιστεί η ομογενής διασπορά των εγκλεισμάτων στη μήτρα.[1]

Στην παρούσα εργασία, θα εξετασθούν τα υλικά και οι βασικές αλληλεπιδράσεις των νανοςύνθετων γραφενίου-πολυμερούς. Στη συνέχεια, θα μελετηθούν διάφορες τεχνικές παρασκευής που διατίθενται για την αποτελεσματική ενσωμάτωση των ισχυρών και ευέλικτων συστατικών γραφενίου σε πολυμερικές μήτρες. Θα παρουσιαστούν επίσης οι ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες ελέγχονται από τις συνθήκες επεξεργασίας και την διεπιφανειακή αλληλεπίδραση. Τέλος, θα παρουσιάσουμε μια συνοπτική

εικόνα των εξελίξεων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με βάση το γραφένιο, εστιάζοντας την προσοχή μας στην χρήση τους ως αισθητήρων.

---

### 1.1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

---

Επωφελοούμενοι από πάρα πολλές επιλογές μονομερών, ολιγομερών, και χημικών διαθέσιμων, οι μήτρες πολυμερούς μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια και να ελέγχονται για να παρουσιάσουν όλο το φάσμα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων για πολύ διαφορετικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της ελεγχόμενης υδροφοβικότητας, κρυσταλλικότητας, διαφάνειας, σκληρότητας, αντοχής, πυκνότητας, αγωγιμότητας και αποικοδόμησης. Μεταξύ των δομικών πολυμερικών μητρών για τα προηγμένα νανοσύνθετα υλικά είναι τα ελαστομερή, τα θερμοπλαστικά, οι εποξυ ρητίνες, τα συμπολυμερή κατά συστάδες, και τα υδρο / αεροπηκτώματα που χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Τα παραπάνω πολυμερή βρίσκουν διάφορες εφαρμογές. Για παράδειγμα, τα ελαστομερή που είναι εκτάσιμα πολυμερή, αποτελούνται από λίγους σταυροειδείς (χημικούς ή φυσικούς) δεσμούς με μακριές αλυσίδες. Σε αντίθεση, εποξειδικές ρητίνες περιλαμβάνουν άκαμπτα τμήματα και έχουν πολλούς σταυροειδείς δεσμούς, έτσι ώστε η μηχανική αντοχή τους, η ακαμψία, καθώς επίσης και η ευθραυστότητα τους, να είναι σε εξαιρετικά υψηλό σημείο. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή, ακόμα, ενισχυμένα με φυσικό τρόπο (π.χ., κρυσταλλικές περιοχές), οι οποίες δεν περιέχουν χημικούς σταυροειδείς δεσμούς, μπορούν να υποβληθούν σε διάφορες επεξεργασίες, να σχηματιστούν ως τήγμα, και να ανακυκλωθούν. Τα συμπολυμερή κατά συστάδες ουσιαστικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερες χημικώς αποκλίνουσες πολυμερικές αλυσίδες που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες άκρο με άκρο προκειμένου να δημιουργηθούν πολύπλοκες μορφολογίες νανοκλίμακας. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των συμπολυμερών κατά συστάδες είναι ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προκύπτοντων νανοϋλικών μπορούν να ρυθμιστούν με την προσαρμογή των χημικών ειδών που απαρτίζουν την αλυσίδα καθώς και με το μήκος της αλυσίδας του εκάστου συστατικού. Τα συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν το εγγενές πλεονέκτημα του συνδυασμού

ετερογενών ιδιοτήτων, π.χ. την αμφιφιλικότητα. Τέλος, υδρογέλες ή αεροπηκτώματα, που έχουν πορώδη μορφολογία, είναι διαπερατά και μπορούν να διογκωθούν ανάλογα σε νερό ή αέριο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ικριώματα ή φορείς καταλύτη. Ακόμα έχουν ελεγχόμενη απελευθέρωση / προσρόφηση ουσιών, απορρόφηση κραδασμών και μπορούν να παρέχουν χαμηλής πυκνότητας θερμική ή ηλεκτρομαγνητική θωράκιση.[2]

---

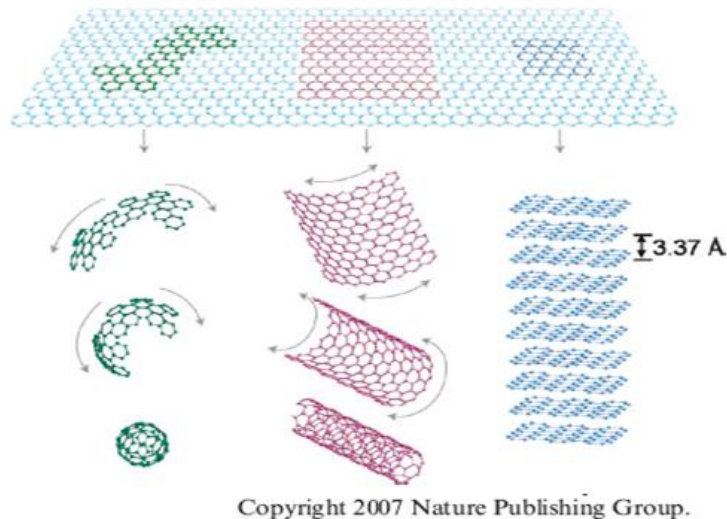
### 1.1.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

---

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C (Carbon) και ατομικό αριθμό 6 ( $Z=6$ ). Είναι το πρώτο στοιχείο της 14ης ομάδας του περιοδικού πίνακα και δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας 4 χημικούς δεσμούς.

Ο άνθρακας (C) εμφανίζεται σε διάφορες φυσικές κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές, εκ των οποίων οι ευρύτερα γνωστές είναι αυτές του γραφίτη, του διαμαντιού και του άμορφου άνθρακα. Κάθε μια έχει τη δική της ευδιάκριτη δομή και κρυσταλλικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα ποικίλουν ανάλογα τη μορφή του. Για παράδειγμα, το διαμάντι έχει υψηλό βαθμό διαφάνειας, ενώ ο γραφίτης είναι αδιαφανής και μαύρος. Το διαμάντι είναι το σκληρότερο φυσικό υλικό, ενώ ο γραφίτης είναι τόσο μαλακός που αφήνει ίχνη πάνω σε χαρτί, εξού και η ονομασία του. Μια άλλη σημαντική διαφορά τους είναι η φτωχή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το διαμάντι σε αντίθεση με αυτή του γραφίτη.

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987 προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Το γραφένιο είναι επίπεδα από μονοστρωματικά άτομα άνθρακα καλά διατεταγμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών, και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένα σε 0D φουλερένια, τυλιγμένα σε 1D νανοσωλήνες ή να στοιβάζονται σε 3D γραφίτη.



**Εικόνα 1:** Οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. [3]

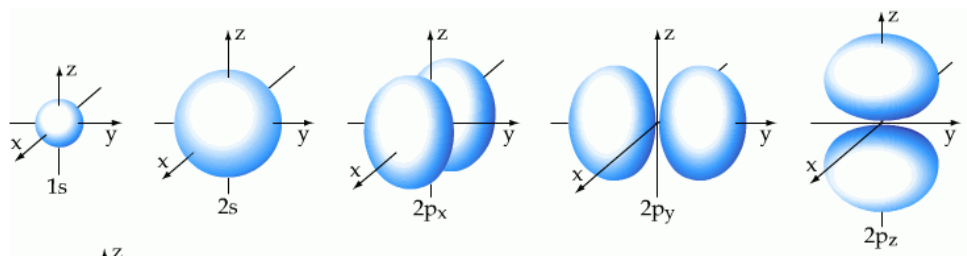
Το 2004 ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη, ουσιαστικά ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Οι ερευνητές αφαίρεσαν στρώματα γραφενίου από γραφίτη και τα μετέφεραν σε λεπτό διοξείδιο του πυριτίου πάνω σε δίσκο πυριτίου σε μια διαδικασία που αποκαλείται μικρομηχανική διάσπαση. Το διοξείδιο του πυριτίου απομονωμένο ηλεκτρικά από το γραφένιο, αλληλεπίδρασε ασθενώς με το γραφένιο, παρέχοντας στρώματα ουδέτερα φορτισμένα.[4]

### ΔΟΜΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο έγινε γνωστό για τις πολύ καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητές του, οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο στην δομή του φύλλου του γραφενίου.

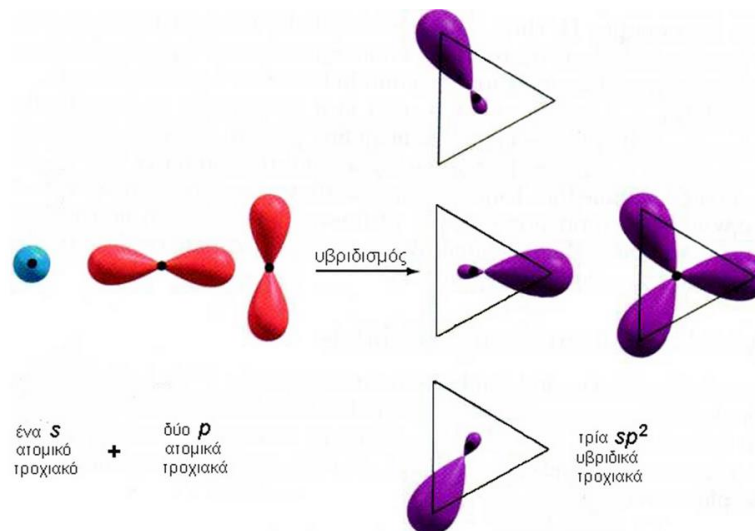
Ως γνωστόν, η κίνηση των ηλεκτρονίων στα άτομα περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση Schrodinger της οποίας λύση αποτελούν τα ατομικά τροχιακά. Τα τροχιακά που χαρακτηρίζουν ένα άτομο διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με την απόσταση  $r$  των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Επίσης περιγράφονται από την γωνιακή κατανομή τους στον χώρο σε σχέση με τον πυρήνα, το οποίο είναι χαρακτηριστικό ενός συγκεκριμένου τύπου τροχιακών, ανεξάρτητα από το μέγεθος του κύριου κβαντικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια

μπορούν να θεωρηθούν ως ένα 'σύννεφο' με διαφορετική πυκνότητα το οποίο καθορίζεται από την κυματοσυνάρτηση. Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$  ατομικά τροχιακά.



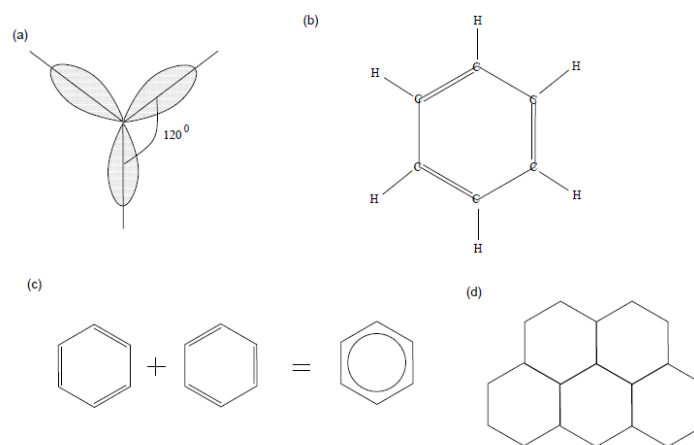
**Εικόνα 2:** Αναπαράσταση τροχιακών [5]

Το  $1s^2$  τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $2s^2$ ,  $2p^2$  ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$  τροχιακά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του  $2p$  υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου  $2s$  ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των  $2s$  και  $2p$  ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η 'μίξη' των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα άτομο άνθρακα.



**Εικόνα 3:** Αναπαράσταση  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Τα άτομα άνθρακα με τη χρήση υβριδικών ομοιοπολικών δεσμών  $sp^2$  μήκους  $1.42\text{\AA}$ , σχηματίζουν ένα επίπεδο εξαγωνικό πλέγμα (Honey Comb).



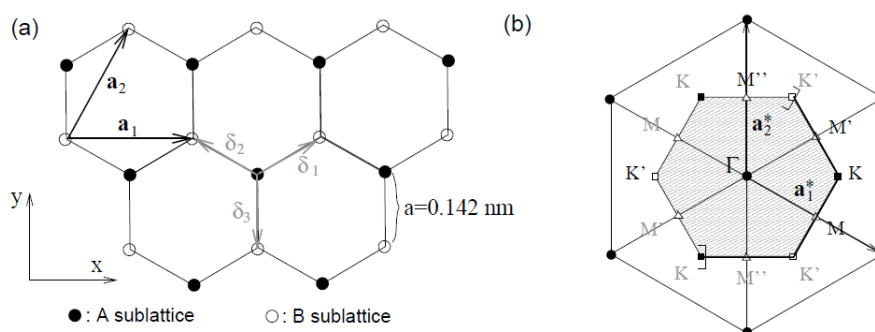
**Εικόνα 4:** (α) Σχηματική άποψη του υβριδισμού  $sp^2$ . Τα τροχιακά σχηματίζουν γωνίες  $120^\circ$ , (β) Μόριο Βενζόλιου ( $C_6H_6$ ), (c) Βενζολικός δακτύλιος, (d) Honeycomb πλέγμα

Τα 6 άτομα άνθρακα που βρίσκονται στις γωνίες του εξαγώνου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα H. Εκτός από τους 6 ομοιοπολικούς σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων C, υπάρχουν και τρεις π δεσμοί (υποδεικνύεται από την διπλή γραμμή). Η Κβαντομηχανική κατάσταση του δακτυλίου του βενζόλιου είναι μια υπέρθεση των δύο διαμορφώσεων που διαφέρουν λόγω της θέσης των ομολόγων π δεσμών. Τα ηλεκτρόνια π είναι, κατά συνέπεια, εκτός χώρου πάνω από το δακτύλιο. Το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως μια



παράθεση από εξάγωνο βενζόλιου, όπου τα άτομα Η αντικαθίστανται από άτομα C των γειτονικών εξάγωνων και όπου τα π ηλεκτρόνια απεντοπίζονται σε όλη την δομή.

Το πλέγμα honeycomb δεν είναι ένα πλέγμα Bravais επειδή οι δύο γειτονικές περιοχές δεν είναι ισοδύναμες. Η εικόνα 5 (α) δείχνει πράγματι ότι η θέση στο A υποπλέγμα έχει πλησιέστερους γείτονες (nh) στις κατευθύνσεις βορειο-ανατολικά, βόρειο-δυτικά και νότια, ενώ στη θέση για το υποπλέγμα B έχει (nhs) στις κατευθύνσεις βόρεια, νότια-δυτικά, και νότιο-ανατολικά. Και τα δύο A και B υποπλέγματα, ωστόσο, είναι τριγωνικά Bravais πλέγματα, και μπορεί κανείς να δει το κυψελοειδές πλέγμα ως ένα τριγωνικό Κρυσταλλικό πλέγμα με βάση δύο άτομα (A και B). Η απόσταση μεταξύ των ατόμων άνθρακα nh είναι 0,142 nm, η οποία είναι ο μέσος όρος της απόστασης των μονών (C-C) και των διπλών (C = C) ομοιοπολικών σ δεσμών.



**Εικόνα 5:** α) Το Honeycomb πλέγμα. (β) Μοναδιαία κυψελίδα του τριγωνικού πλέγματος

Τα διανύσματα  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  και  $\delta_3$  συνδέουν nh άτομα άνθρακα, που χωρίζονται από απόσταση  $a = 0.142 \text{ nm}$ . Τα διανύσματα  $a_1$  και  $a_2$  είναι τα διανύσματα βάσης του τριγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος. Στην εικόνα 5 (β) παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα του τριγωνικού πλέγματος. Διανύσματα βάσης του πλέγματος είναι  $a_1^*$  και  $a_2^*$ . Η σκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει την πρώτη ζώνη Brillouin (BZ), με κέντρο της το  $\Gamma$  και δύο μη ισότιμες γωνίες K (μαύρα τετράγωνα) και  $K'$  (λευκά τετράγωνα). Το παχύ τμήμα των συνόρων της πρώτης BZ αντιπροσωπεύει τα σημεία εκείνα που προσμετρώνται στον ορισμό, έτσι ώστε να μην υπάρχουν σημεία που υπολογίζονται διπλά. Η πρώτη BZ, που ορίζεται με αυστηρό τρόπο, είναι, ως εκ τούτου, η σκιασμένη περιοχή συν το παχύ τμήμα των συνόρων. Για λόγους πληρότητας, έχουμε

δείξει τα τρία μη ισότιμα κρυσταλλογραφικά σημεία M, M', και το M' (λευκά τρίγωνα).[6]

Τα τρία διανύσματα που συνδέουν μία θέση του ενός υποπλέγματος η με το υποπλέγμα B δίδονται από:

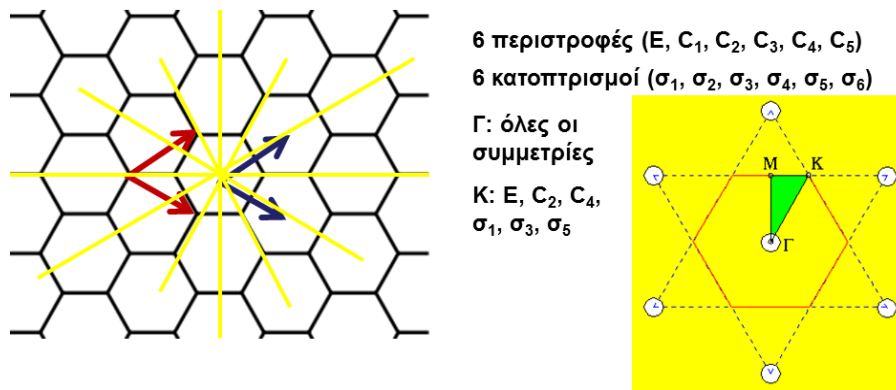
$$\delta_1 = \frac{\alpha}{2} (\sqrt{3} e_x + e_y), \quad \delta_2 = \frac{\alpha}{2} (-\sqrt{3} e_x + e_y), \quad \delta_3 = -\alpha e_y, \quad (1)$$

και το τριγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα διατρέχεται από το διανύσματα βάσης:

$$\alpha_1 = (\sqrt{3} \alpha e_x) \text{ και } \alpha_2 = \frac{\sqrt{3} \alpha}{2} (e_x + \sqrt{3} e_y), \quad (2)$$

Το μέτρο των διανυσμάτων βάσης δίδει την απόσταση πλέγματος,  $\tilde{a} = \sqrt{3} a = 0.24 \text{ nm}$ , και η περιοχή της μοναδιαίας κυψελίδας είναι  $A_{uc} = \sqrt{3} \tilde{a}^2 / 2 = 0,051 \text{ nm}^2$ . η πυκνότητα των ατόμων άνθρακα είναι, ως εκ τούτου,  $n_c = 2 / A_{uc} = 39 \text{ nm}^{-2} = 3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Επειδή υπάρχει ένα π ηλεκτρόνιο ανά άτομο άνθρακα που δεν εμπλέκεται σε κανένα ομοιοπολικό δεσμού σ, υπάρχουν τόσα ηλεκτρόνια σθένους όσα και άτομα άνθρακα. Η πυκνότητά τους είναι, ως εκ τούτου,  $n_\pi = n_c = 3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . [7]

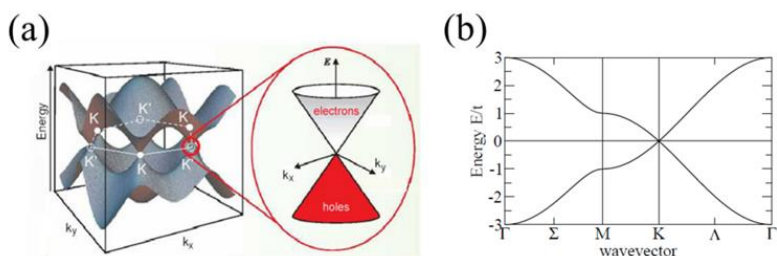
Για το πλέγμα του γραφενίου υπάρχουν συνολικά 12 συμμετρίες



**Εικόνα 6:** Συμμετρίες εξαγωνικού πλέγματος. Η ζώνη Brillouin παρουσιάζετε με πράσινο χρώμα[7]

Η ενεργειακές ζώνες μπορεί να παρίστανται γραφικά κατά συνήθη τρόπο (το λεγόμενο «διάγραμμα σπαγγέτι»), φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1(β), κατά μήκος των γραμμών που ορίζονται από τα υψηλά σημεία συμμετρίας στις άκρες της αμείωτης ζωνής Brillouin. Επιπλέον, δεδομένου ότι η διασπορά των ζώνων  $\epsilon(k_x, k_y)$  για 2D κρύσταλλο είναι απλά μία συνάρτηση δύο μεταβλητών,

μπορούμε να σχεδιάσουμε την πλήρη επιφάνεια της όπως φαίνεται στην Σχήμα.1(α).

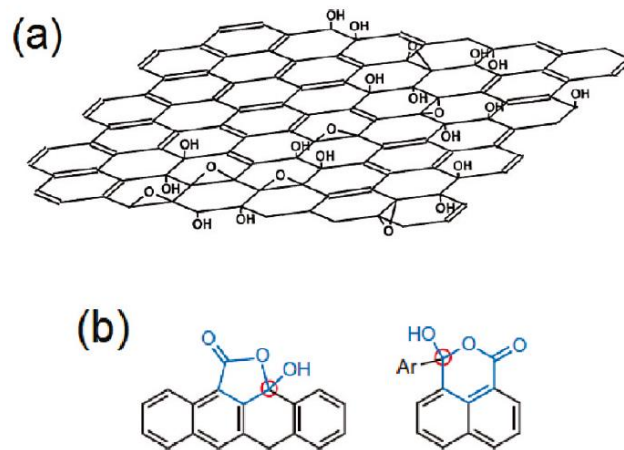


**Σχήμα 1:** (α) Η πλήρης διασπορά των ενεργειακών ζωνών σε όλη την ζώνη Brillouin. (β) Συμβατική γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου κατά μήκος των γραμμών που συνδέουν τα σημεία υψηλής συμμετρίας.[8]

Αυτή η μορφή των ΕΖ μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος.

### ΔΟΜΗ GO

Ανάλογα με τον γραφίτη, το GO αποτελείται από στοίβες φύλλων GO που στοιβάζονται σε μια απόσταση μεταξύ 6 και 10 Å ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νερό. Το μοντέλο του Lert-Klinowski το οποίο περιγράφει το GO θεωρεί ότι αυτό δομείται από παρθένα αρωματικά "νησιά" τα οποία διαχωρίζονται από αλειφατικές περιοχές που περιέχουν εποξειδικές και υδροξυλικές ομάδες και διπλούς δεσμούς, όπως φαίνεται στο σχήμα (α). Από την επιστημονική ομάδα του Gao η οποία μελέτησε τη δομή του GO χρησιμοποιώντας C NMR, επίσης, προτάθηκε ότι το GO περιέχει κετόνες, 6-μελείς δακτυλίους λακτόλης, και τριτοταγή αλκοόλη Σχήμα (b) μαζί με τις ομάδες εποξειδίου και υδροξυλίου. Το GO έχει μια προσέγγιση στην ατομική αναλογία 2/1 / 0.8.53(C / O / H ).[9] Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο  $sp^3$  υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεδωμένες στις άκρες των  $sp^2$  ανθρακικών ατόμων.



**Εικόνα 7:** Δομή οξειδίου του γραφενίου

### ΓΡΑΦΕΝΙΟ NANOPLATELETS (GNP)

Το γραφένιο nanoplatelets είναι υπέρλεπτα σωματίδια γραφίτη τα οποία μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως μικρές στοιβές φύλλων γραφενίου σε σχήμα αιμοπεταλίου . Παράγονται διάφορες ποιότητες και μεγέθη με πάχος που κυμαίνεται από 1 έως 20 νανόμετρα και πλάτος που κυμαίνεται από 1 έως 50 μικρόμετρα. Το μοναδικό μέγεθος και η μορφολογία των GnP nanoplatelets κάνει αυτά τα σωματίδια ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού, ενώ η καθαρή σύνθεση γραφίτη , τα καθιστά άριστους ηλεκτρικούς και θερμικούς αγωγούς. Μπορεί ακόμα να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες όπως τη δύναμη και σκληρότητα της επιφάνειας του υλικό μήτρας. Τα GnP είναι συμβατά με σχεδόν όλα τα πολυμερή, και μπορεί να είναι ένα δραστικό συστατικό σε μελάνια ή επιστρώσεις καθώς και ένα άριστο πρόσθετο σε πλαστικά όλων των τύπων. Το υλικό έχει μια παρθένα γραφίτικη επιφάνεια μορίων άνθρακα  $sp^2$  που το καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αγωγιμότητα.

### ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή μηδενικού χάσματος ημιαγωγός έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $>Cu$  σε θερμοκρασία δωματίου) και αντίσταση μικρότερη και από τον άργυρο (Ag) (η χαμηλότερη γνωστή αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου). Ακόμα παρουσιάζει μεγάλη ευκινησία φορέων  $\mu=15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  που μπορεί να φτάσει έως  $100000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  η

οποία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Παρουσιάζει βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων δηλαδή συμπεριφορά σαν σφαίρες που βάλονται κατά μήκος της διεπαφής, οι οποίες δεν επηρεάζονται από την επίδραση της σύνθετης αντίστασης. Τέλος εμφανίζει ανώμαλο (υπερβολικό) κβαντικό φαινόμενο Hall (η αγωγιμότητα παίρνει συγκεκριμένες κβαντισμένες τιμές, ακέραια πολλαπλασιασμού του  $e^2/h$ ). Συνειδητοποιήθηκε νωρίς ότι η σχέση E-k είναι γραμμική για χαμηλές ενέργειες κοντά στις έξι γωνίες των δισδιάστατων εξαγωνικών ζώνων Brillouin, που οδηγεί σε μηδενική ενεργή μάζα για τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Λόγω αυτής της γραμμικής διασποράς, η σχέση σε χαμηλές ενέργειες περιγράφεται από την εξίσωση Dirac για σωματίδια με spin 1 / 2. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές κοντά σε αυτά τα έξι σημεία, (δύο εκ των οποίων είναι μη ισοδύναμα) συμπεριφέρονται σαν σχετικιστικά σωματίδια και ονομάζονται φερμιόνια Dirac. Οι έξι γωνίες της ζώνης Brillouin ονομάζονται σημεία Dirac. Η εξίσωση που περιγράφει τη σχέση E-k είναι  $E = \hbar v_F (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$  όπου η ταχύτητα Fermi είναι  $v_F \sim 10^6$  m/s.[4]

## ΤΡΟΠΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

---

Το σημαντικό εμπόδιο για τη σύνθεση και επεξεργασία ποσότητας γραφενίου, είναι η συσσωμάτωση που επιδεικνύουν τα γραφικά υμένα. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Οι μέθοδοι με τις οποίες γίνεται η παράγωγή του γραφενίου χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις bottom-up και τις top-down. Στις διαδικασίες bottom-up, συντίθεται γραφένιο από άτομα άνθρακα. Υπάρχει μια ποικιλία μεθόδων όπως:

- χημική εναπόθεση ατμών (CVD)
- εκκενώσεως τόξου( arc discharge)
- επιταξιακή ανάπτυξη σε SiC(epitaxial growth on SiC)
- χημική μετατροπή(chemical conversion)
- αναγωγή του GO
- τομή σε νανοσωλήνες άνθρακα
- αυτο-συναρμολόγησης τασιενεργών (self assembly of surfactants).

Στις top-down διαδικασίες, γραφένιο ή τροποποιημένα φύλλα γραφένιο, παράγονται με διαχωρισμό / απολέπιση του γραφίτη ή γραφίτικων παράγωγων (όπως οξειδίο του γραφίτη (GO) και φθοριούχο γραφίτη). Διαδικασίες παραγωγής με προσέγγιση εκ των άνω είναι οι ακόλουθες:

- Μηχανική διάσπαση (Mechanical cleavage)
- άμεση κατεργασία με υπερήχους (direct sonication),
- ηλεκτρο-χημική, (electro-chemical) -> fG , διάλυση σε υπερ οξύ (super acid dissolution) για παραγωγή απο γραφίτη.
- Χημική αναγωγή, (Chemical reduction) -> CRG
- θερμική κατεργασία ( thermal treatment)-> TRG για παραγωγή GO.

Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής του γραφενίου. [9]

## TOP- DOWN ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΓΡΑΦΙΤΗ

---

### ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ (MECHANICAL CLEAVAGE)

Η μικρομηχανική διάσπαση του γραφίτη είναι η μέθοδος που δημιούργησε το ενδιαφέρον για το γραφένιο, με αυτή την τεχνική μπορεί να παραχθεί μεγάλου μεγέθους και υψηλής ποιότητας φύλλα, αλλά σε πολύ περιορισμένες ποσότητες, το οποίο το καθιστά κατάλληλο μόνο για θεμελιώδεις μελέτες ή ηλεκτρονικές εφαρμογές. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, κρύσταλλος γραφίτη τοποθετείται ανάμεσα σε κολλητικό φιλμ, που διπλώνεται ώστε να βρίσκεται εντός των συγκολλητικών επιφανειών. Οι επιφάνειες αυτές στην συνέχεια έρχονται σε επαφή. Κατά την αποκόλλησή τους ο γραφίτης αρχίζει να διαχωρίζεται. Αυτό επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι επιτυγχάνεται ο προοδευτικός διαχωρισμός γραφίτικων επιπέδων. [10]

### ΆΜΕΣΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ (DIRECT SONICATION)

Γραφίτης έχει επίσης άμεσα διαχωριστεί σε μονά φύλλα γραφενίου ή και πολλαπλών στρώσεων, μέσω κατεργασίας με υπερήχους. Υπό την παρουσία πολυβινυλοπυρρολιδόνης ή N-μεθυλοπυρρολιδόνης, ηλεκτροχημική

λειτουργοποίηση γραφίτης υποβοηθούμενη από ιοντικά υγρά, και μέσω της λύσης σε υπέρ οξέα. Η άμεση μέθοδος των υπερήχων έχει τη δυνατότητα να κλιμακωθεί για να παράγει μεγάλες ποσότητες μονών και πολλαπλών στοιβάδων γραφενίου ή functionalized γραφενίου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνθετες εφαρμογές. [11]

#### ΔΙΑΛΥΣΗ ΣΕ ΥΠΕΡ ΟΞΥ (SUPER ACID DISSOLUTION)

Η διάλυση του γραφίτη σε χλωροσουλφονικό οξύ έχει δυνατότητες για παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα, αλλά η επικίνδυνη φύση του hydrosulfonic και το κόστος της αφαίρεσης του μπορεί να περιορίσει τη δυνατότητα αυτή. [11]

#### ΗΛΕΚΤΡΟ-ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ, (ELECTRO-CHEMICAL)

Ηλεκτροχημικές τεχνικές απολέπισης παράγουν φύλλα γραφενίου ενεργοποιείμένα με ομάδες ιμιδαζολίου που βοηθούν διασπορά σε απρωτικούς διαλύτες. [11]

#### TOP- DOWN ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

---

Οι πλέον υποσχόμενες μέθοδοι για μεγάλης κλίμακας παραγωγή του γραφενίου με βάση την απολέπιση και τη μείωση των οξειδίων των φύλλων GO. Το GO ήταν το πρώτο που παρασκευάστηκε πριν πάνω από 150. Παράγεται χρησιμοποιώντας διαφορετικές παραλλαγές στις μεθόδους στις οποίες ο γραφίτης οξειδώνεται χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά όπως  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , και  $\text{NaNO}_2$  υπό την παρουσία νιτρικού οξέος ή μίγμα του με θειικό οξύ.

#### ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ GO. (CHEMICAL REDUCTION)

Με αυτές τις μεθόδους παράγεται αρχικά μια σταθερή κolloειδής διασπορά του GO, η οποία ακολουθείται από χημική, αναγωγή και απολέπιση φύλλων οξειδίου του γραφενίου. Σταθερά κolloειδή οξειδίου του γραφενίου μπορούν να ληφθούν χρησιμοποιώντας διαλύτες όπως το νερό, η αλκοόλη, και άλλους πρωτικούς και πολικούς απρωτικούς διαλύτες σε συνδυασμό με υπερήχους ή μακρά ανάδευση. Παρά το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτά τα αιώρηματα, για την παραγωγή GO/πολυμερών σύνθετων υλικών, η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλή θερμική σταθερότητα του οξειδίου του γραφενίου αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα. Το κolloειδές οξείδιο του

γραφενίου ή το βιολογικά επεξεργασμένη έκδοση του μπορεί να αναχθεί χημικά. Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου αποκαθιστά την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αν και η χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου παρέχει μια αποτελεσματική οδό για την παραγωγή του CRG, τα επικίνδυνα για τη φύση χημικά και το κόστος των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην αναγωγή περιορίζουν την εφαρμογή του. Μια εναλλακτική χημική αναγωγή είναι η αφυδάτωση των υδροξυλ ομάδων σε οξείδιο του γραφενίου σε νερό, σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, 120-200° C. [12]

#### ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΛΕΠΙΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ. (THERMAL TREATMENT)

Θερμικά μειωμένο οξείδιο γραφενίου (TRG) μπορεί να παραχθεί με ταχεία θέρμανση του ξηρού GO υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και υψηλή θερμοκρασία. Θέρμανση του GO σε αδρανές περιβάλλον σε 1000° C για 30 s οδηγεί στην αναγωγή και απολέπιση του GO και την παραγωγή φύλλων TRG. Η απολέπιση λαμβάνει χώρα όταν η πίεση που παράγεται από το (αέριο CO<sub>2</sub>) ενισχύεται λόγω της αποσύνθεσης των εποξυ και υδροξυλ περιοχών του GO. Η δύναμη που παράγεται λόγω της πίεσης υπερβαίνει τις δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου μαζί. Λόγω των δομικών ατελειών που προκαλούνται από την απώλεια του CO<sub>2</sub>, τα φύλλα αυτά είναι εξαιρετικά ζαρωμένα. Το πλεονέκτημα της θερμικής μεθόδου αναγωγής είναι η ικανότητα να παράγει χημικώς τροποποιημένα φύλλα γραφενίου χωρίς την ανάγκη για διασπορά σε ένα διαλύτη.

#### BOTTOM-UP ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

---

#### ΑΠΟΘΕΣΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΤΜΟΥ (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION CVD).

Το CVD είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως για εναπόθεση ή ανάπτυξη λεπτών φύλλων, κρυσταλλικών ή άμορφων, από τους στερεούς, υγρούς ή αεριώδεις προδρόμους πολλών υλικών. Η CVD είναι η κύρια μέθοδος για την εναπόθεση πολλών υλικών χρησιμοποιούμενων για υλικά ημιαγωγών αν και είναι ακόμα σχετικά νέα μέθοδος, αφού για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε το 2006 από τον Somanι [13], ο οποίος, χρησιμοποίησε



καμφορά σαν πρόδρομο επάνω σε επιφάνεια νικελίου. Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10-3 Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C, ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο.[13]

### Η ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΤΟΞΟΥ ( ARC DISCHARGE)

Η εκκένωση τόξου στηρίζεται σε θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια που υποστηρίζουν το τόξο. Εκκένωση τόξου ήταν η πρώτη αναγνωρισμένη τεχνική για την παραγωγή MWNTs και SWNTs. Η τεχνική εκκένωσης τόξου γενικά περιλαμβάνει τη χρήση δύο υψηλής καθαρότητας ηλεκτροδίων γραφίτη ως την άνοδο και την κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια εξατμίζονται με το πέρασμα ενός ρεύματος DC (~ 100 A) σε ατμόσφαιρα Ηλίου σε 400 mbar. Μετά το πέρας μίας χρονικής περιόδου, μία ράβδος άνθρακα είναι δομημένη πάνω στην κάθοδο. Η ποσότητα και η ποιότητα όπως μήκη, διάμετροι, καθαρότητα κ.λπ. των νανοσωλήνων που λαμβάνονται εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση του μετάλλου, η πίεση αδρανούς αερίου, ο τύπος αερίου, το τόξο πλάσματος, η θερμοκρασία, το τρέχον σύστημα και γεωμετρία. Η σύνθεση των φύλλων γραφενίου έχει επιτευχθεί με την παλμική εκκένωση τόξου σε νερό με άσφαλο πετρελαίου ως πηγή άνθρακα.[14]

### ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΕ ΚΑΡΒΙΔΙΟ ΠΥΡΙΤΙΟΥ SIC (EPITAXIAL GROWTH ON SIC)

Η παραγωγή του γραφίτη από το SiC, αναφέρθηκε από τον Acheson από το 1896 για εφαρμογές λιπαντικών. Σε αυτή τη μέθοδο, χρειαζόμαστε ένα υπόστρωμα από Καρβίδιο του Πυριτίου (SiC) πάνω στο οποίο εναποθέτουμε το GO και θερμαίνοντάς το σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C, το υλικό μέσω

της διαδικασίας γνωστή ως «γραφίτοποίηση» (graphitization), ανάγεται σε γραφένιο. Αυτή, αποτελεί μια ιδιαίτερα προσφιλή διαδικασία, καθώς, αφενός το πολύ-επίπεδο γραφένιο που σχηματίζεται έχει ιδιότητες του μονό-επίπεδου, αφετέρου, είναι μια διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται με συνήθεις μεθόδους μικροηλεκτρονικής.

### ΤΟΜΗ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το “ξετύλιγμα” των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar).

### ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ(CHEMICAL CONVERSION) - ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ GO

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως ( $H_2SO_4$ ), νιτρικού νατρίου ( $NaNO_3$ ) και υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ). Το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή, η οποία, με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες, με χρήση αναγωγικών μέσων, μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα. Χημικώς μετατροπιομένο γραφένιο (CCG) συνήθως ανάγεται με υδραζίνη ή βοροϋδρίδιο. Οι ιδιότητες του CCG δεν μπορούν να ταυτιστούν απόλυτα με εκείνες του γραφενίου για δύο λόγους: α) Η οξείδωση προς GO εισάγει ελαττώματα και β), η χημική μείωση δεν αποκαθιστά πλήρως την γραφίτική δομή. Όπως θα αναμενόταν, το CCG είναι επιρρεπής σε συσσωμάτωση, εκτός εάν σταθεροποιηθεί.

---

#### 1.1.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

---

Οι τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο εξαρτώνται έντονα από τις συνθήκες επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της κατασκευής των νανοσύνθετων υλικών. Η διασπορά, η διεπιφανειακή αντοχή,

η χημική συγγένεια των συστατικών, και η χωρική οργάνωση είναι μεγάλης σημασίας για τον προσδιορισμό από τις διάφορες συνθήκες παρασκευής της τελικής ακαμψίας, αντοχής, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σκληρότητας καθώς και επιμήκυνσης των νανοσύνθετων.

Οι διαδικασίες προεπεξεργασίας και οι μέθοδοι κατασκευής ελέγχουν τη λεπτή μορφολογία και τις φυσικές / χημικές ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο. Για διάφορα νανοσύνθετων γνωστά μέχρι σήμερα, η έκταση της διασποράς και η απολέπιση των γραφίτικών στρωμάτων ελέγχεται από την εφαρμοζόμενη διατμητική δύναμη, τη θερμοκρασία και την πολικότητα του διαλύτη. Ο αποτελεσματικός έλεγχος της νέας στοίβαξης (ρυτίδες, και ομαδοποίηση των φύλλων γραφενίου) είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη λειτουργικών νανοσύνθετων με υψηλή απόδοση. Στην πραγματικότητα, το εξαιρετικά εύκαμπτο και υψηλής αναλογίας διαστάσεων γραφένιο είναι επιρρεπές σε τυχαίες ρυτιδώσεις, κυρτώσεις ή αναδιπλώσεις κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, οι οποίες επηρεάζουν δραματικά την τελική συμπεριφορά των νανοσύνθετων. Στην περίπτωση της μετα-επεξεργασίας, ο βαθμός διασποράς μπορεί να επηρεαστεί περαιτέρω από την υδρόφοβη φύση των μειωμένων φύλλων οξειδίου του γραφένιο καθώς και των διαδικασιών αφυγροποίησης στις διεπιφάνειες. Η επιλογή των μεθόδων κατασκευής καθορίζεται από την επιφανειακή ενεργοποίηση των ενοποιημένων φύλλων γραφίτη. Σε γενικές γραμμές, παραδοσιακές φόρμες κατασκευής περιλαμβάνουν επεξεργασίες που βασίζονται σε διάλυμα (solution-based processing) και επεξεργασίες που βασίζονται σε τήγμα (melt-based processing). Μεταξύ των πιο δημοφιλών προσεγγίσεων, για τη χημική τροποποίηση και σύνθεση, είναι ο πολυμερισμός επί τόπου (in situ polymerization), η χημική μόσχευση (chemical grafting), η ανάμιξη γαλακτώματος (latex emulsion blending), στρώμα με στρώμα (LBL) συναρμολόγηση (layer-by-layer assembly) και η καθοδηγούμενη συναρμολόγηση (directed assembly). Πρακτικά παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι διαδικασίες παρασκευής των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο και εξετάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

## ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΕΤΑΙ ΣΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Η μέθοδος αποτελείται από τρία βήματα, τη διασπορά του πληρωτικού σε ένα κατάλληλο διαλύτη, την ενσωμάτωση του πολυμερούς και την απομάκρυνση του διαλύτη με απόσταξη ή εξάτμιση. Η επεξεργασία που βασίζεται στο διάλυμα μεγιστοποιεί την διασπορά του πληρωτικού στην μήτρα του πολυμερούς. Διαφορετικοί διαλύτες (υδατικοί ή οργανικοί) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάλυση των υλικών του γραφενίου, συμπεριλαμβανομένων οξειδίου του γραφενίου και μειωμένα οξείδια του γραφενίου. Αυτή η προσέγγιση έχει ευρέως αξιοποιηθεί λόγω της αποτελεσματικότητας της, της υψηλής διασποράς του γραφενίου στο πολυμερές, της εύκολης και γρήγορης κατασκευής και τέλος, του υψηλού επιπέδου ελέγχου στη συμπεριφορά των συστατικών. Τα μειονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι οι προκλήσεις για την εξεύρεση κοινών διαλυτών, η χρήση τοξικών διαλυτών, ο περιορισμός των λεπτών φιλμ, δυσκολίες στην απομάκρυνση του διαλύτη, τα ζητήματα συσσωμάτωσης κατά τη διάρκεια της ανάμιξης και η εισαγωγή σταδίου εξάτμισης του διαλύτη. [2]

## ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΕΤΑΙ ΣΕ ΑΝΑΜΙΞΗ ΤΗΓΜΑΤΟΣ

Η ανάμιξη τήγματος είναι μια διαδικασία χωρίς διαλύτη στην οποία εφαρμόζεται μηχανική δύναμη διάτμησης που διασπείρει τα πληρωτικά στη μήτρα του πολυμερούς χρησιμοποιώντας ένα εξωθητήρα με κοχλία ή ένα μίξερ ανάμιξης. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει στοιβαγμένα φύλλα γραφίτη ή μειωμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου να 'ξεχωρίσουν' σε ένα παχύρρευστο τήγμα πολυμερούς καταστέλλοντας τις δυσμενείς αλληλεπιδράσεις και προκαλώντας τη διασπορά του συστατικού. Η ανάμιξη τήγματος αναγνωρίζεται ως μια πρακτική προσέγγιση που μπορεί να προσαρμοστεί στα νανοσύνθετα πολυμερή με βάση το γραφένιο. Ωστόσο, η θέρμανση και υψηλές τοπικές μηχανικές καταπονήσεις μπορεί να επηρεάσουν τη σταθερότητα των συστατικών, το σχήμα, καθώς και την κατάσταση των μειωμένων των φύλλων οξειδίου του γραφενίου. [2]

## ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ

Εναλλακτική (ή συμπληρωματική) προς τις δύο προηγούμενες μεθόδους είναι η μέθοδος παρασκευής με πολυμερισμό στο μείγμα (polymerization in situ). Στο πρώτο στάδιο της μεθόδου αυτής (όπως και των δύο προηγούμενων) μετατρέπουμε κατάλληλα το γραφένιο ή τα παράγωγα του ώστε να είναι διαλυτά. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε διάφορα τασιενεργά (surfactants). Το δεύτερο στάδιο συνίσταται στην ενδοπαρεμβολή του μονομερούς (προφανώς με τη βοήθεια του τασιενεργού), ενώ στο τρίτο στάδιο πολυμερίζουμε το μονομερές. Ένα πρόβλημα που έχουμε να αντιμετωπίσουμε στη μέθοδο αυτή είναι ότι η παρουσία του γραφενίου και των τασιενεργών επηρεάζει τη κινητική του πολυμερισμού, έτσι ώστε οι βέλτιστες συνθήκες πολυμερισμού, που είναι γνωστές για πολυμερισμό απουσία του γραφενίου και των τασιενεργών (bulk polymerization), πρέπει τώρα να μελετηθούν εκ νέου και να επανακαθορισθούν. [15]

### ΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΡΩΜΑ ΜΕ ΣΤΡΩΜΑ LAYER BY LAYER (LBL)

Η LBL συναρμολόγηση είναι μια αποτελεσματική προσέγγιση κατασκευής για την ανάπτυξη εξαιρετικά ισχυρών λεπτών φιλμ και υπέρλεπτων μεμβρανών, με υψηλή αντοχή, ελεγχόμενη πρόσφυση, ευελιξία, και περιβαλλοντική σταθερότητα. Αυτές οι στρώσεις των οργανωμένων δομών μπορούν να παρέχουν μια οδό για να κατασκευαστεί με ακρίβεια η διεπαφή γραφενίου-πολυμερούς και να ελεγχθούν η διασπορά και η συγκέντρωση του γραφενίου σε μοριακό επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται με εναλλασσόμενη απόθεση των συμπληρωματικών συστατικών. Επιπλέον, η μορφολογία των φιλμ των νανοσύνθετων μπορεί να ρυθμιστεί λεπτομερώς από τον τρόπο εναπόθεσης, τη διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη, την εφαρμοζόμενη δύναμη διάτμησης (είτε μέσω άμεσης εμβάπτισης είτε με περιστρεφόμενο ψεκασμό) και με μεθόδους υποβοηθούμενης LBL. Από την άλλη πλευρά, η συναρμολόγηση βοηθούμενη με κενό χρησιμοποιεί μικροροή στη διεπαφή φίλτρο/διάλυμα καθιστώντας έτσι τη διαδικασία εναπόθεσης συνεχή. Ωστόσο, η υποβοηθούμενη μέθοδος κενού μπορεί να μην ελέγχει με ακρίβεια την διεύθυνση των διαφόρων συστατικών στο προκύπτον νανοσύνθετο . [2]

---

### 1.1.5 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ- ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

---

Μία από τις πλέον ελπιδοφόρες πτυχές των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραφένιο είναι η δυνατότητα τους για χρήση σε συσκευές και άλλες ηλεκτρονικές εφαρμογές, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους. Προκειμένου ένα νανοσύνθετο με μονωτική μήτρα να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο, η συγκέντρωση του αγώγιμου πληρωτικό πρέπει να είναι πάνω από το ηλεκτρικό κατώφλι διήθησης, όπου και σχηματίζεται ένα αγώγιμο δίκτυο σωματιδίων πληρωτικού. Με τον όρο percolation threshold αναφερόμαστε στο σημείο που δημιουργείται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος.

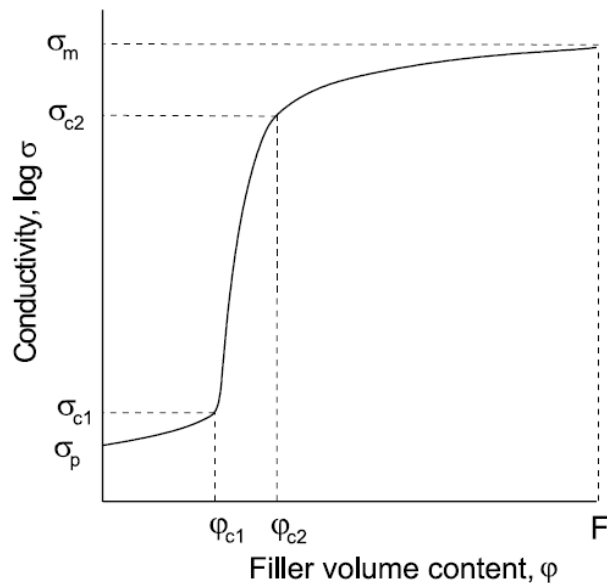
#### ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΣΤΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

---

Το κατώφλι διήθησης είναι ένας μαθηματικός όρος που σχετίζεται με τη θεωρία διήθησης, η οποία περιγράφει τη συμπεριφορά των συνδεδεμένων συμπλεγμάτων σε ένα τυχαίο γράφημα. Ορίζεται η κρίσιμη επιφάνεια για μια ομάδα παραμέτρων  $P_1, P_2, \dots$ , έτσι ώστε να εμφανίζεται για πρώτη φορά 'άπειρη' συνδεσιμότητα.

Όταν σε μια πολυμερή μήτρα, που έχει αγωγιμότητα  $\sigma_p$ , διασκορπίζεται αγώγιμο έγκλεισμα που έχει αγωγιμότητα  $\sigma_f$ , το νανοσύνθετο υλικό που παρασκευάζεται, αποκτά τιμή αγωγιμότητας  $\sigma$ . Όταν το κλάσμα πλήρωσης όγκου  $\phi$  φθάσει σε μια κρίσιμη τιμή  $\phi_c$  (κατώφλι διασποράς), σχηματίζεται ένα άπειρο αγώγιμο σύμπλεγμα (IC), και, κατά συνέπεια, το νανοσύνθετο πολυμερές γίνεται αγώγιμο.[16] Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση πλήρωσης από  $\phi_c$  στο όριο πλήρωσης  $F$ , η τιμή του  $\sigma$  αυξάνει ταχέως κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, από  $\sigma_c$ , στο κατώφλι διασποράς, προς μια μέγιστη τιμή  $\sigma_m$ . Κάτω από το κατώφλι διήθησης, η αλλαγή στην αγωγιμότητα είναι αμελητέα και η αγωγιμότητα του νανοσύνθετου είναι ίση με την  $\sigma_p$  του πολυμερούς ή ελαφρώς υψηλότερη.

Η τυπική εξάρτηση του λογαρίθμου της αγωγιμότητας σε σχέση με τον όγκο πλήρωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (1).



**Σχήμα 2:** Τυπική εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (λογάριθμος) σε σχέση με την περιεκτικότητα κατ' όγκο αγώγιμου πληρωτικού.[16]

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Οι αλλαγές των φυσικών ιδιοτήτων του μείγματος δύο φάσεων (δηλαδή μείγμα καλός και κακός αγωγός) μπορεί να συζητηθεί στο πλαίσιο των ακόλουθων τριών συνθηκών :

1. Αφού έχει επιτευχθεί ηλεκτρική διήθηση  $\varphi > \varphi_{c2}$ , η αύξηση στην αγωγιμότητα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας κατ' όγκο του εγκλείσματος μπορεί να μοντελοποιηθεί με μια απλή έκφραση :

$$\sigma_c = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t \quad (3)$$

όπου  $\varphi$  είναι το κλάσμα όγκου του πληρωτικού,  $\varphi_c$  είναι το κατώφλι διήθησης,  $\sigma_f$  είναι η αγωγιμότητα του πληρωτικού,  $\sigma_c$  είναι η σύνθετη αγωγιμότητα, το  $t$  είναι ένας εκθέτης κλίμακας για την αγωγιμότητα που εξαρτάται από τις διαστάσεις και εκφράζεται σύμφωνα με την προσέγγιση Skal-Shklovskii-de Gennes [17]

$$\text{ως: } t = (d-2)v - \zeta \quad (4)$$

όπου: όπου  $d$  είναι ο αριθμός των διαστάσεων του δείγματος και  $v$  ο κρίσιμος δείκτης για το μήκος της συνοχής που σχετίζεται με το πρόβλημα διήθησης.  $\zeta$  καλείται ο δείκτης στρέψης (twistedness index) για τους δεσμούς σύνδεση του συμπλέγματος διήθησης

2. Η φάση μονωτή  $\varphi < \varphi_{c1}$ , σε αυτήν την περίπτωση, η αγωγιμότητα του μείγματος ρυθμίζεται από τα στενά διάκενα μεταξύ μεγάλων αλλά πεπερασμένων γειτονικών συστάδων του καλού αγωγού, και η κλίμακά της καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του κακού αγωγού που χρησιμοποιείται στο μίγμα. Όπως καθώς  $\varphi \rightarrow \varphi_c$ , στη δευτερεύουσα αυτή φάση σταδιακά σχηματίζεται ένα συνεχές σύμπλεγμα διήθησης. Η αγωγιμότητα αναμένεται να ακολουθήσει τον νόμο:

$$\sigma_c = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^s \quad (5)$$

Ο κρίσιμος εκθέτης  $s$  περιγράφει τη αποκλίνουσα συμπεριφορά της αγωγιμότητας του μείγματος και εξαρτάται επίσης από της διαστάσεις.

3. Στην περιοχή μεταξύ  $\varphi_{c1} - \varphi_{c2}$  η αγωγιμότητα δεν μπορεί να περιγραφεί από τις παραπάνω δυο εξισώσεις με ακρίβεια. Χρειάζεται ο συνδυασμός τους για να υπάρξει ικανοποιητική προσέγγιση:

$$\sigma \sim \sigma_p^u \sigma_c^{1-u} \quad (6)$$

$$\text{όπου : } u = t/(t+s) \quad (7)$$

Οι παράγοντες  $t$  και  $s$  θεωρούνται ότι είναι καθολικοί, δηλαδή εξαρτώνται μόνο από τη χωρική διάσταση του νανοσύνθετου, αλλά όχι για την τοπική μικροδομή του, εφ' όσον η μικροδομή είναι ιστροπική και η στοιχειοθεσία έχει μικρή διακύμανση. [18]

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΙΚΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Στο σύστημα ενός νανοσύνθετου πολυμερικής μήτρας και αγωγίμου εγκλείσματος, η αγωγιμότητα εξαρτάται από την αγωγιμότητα της μήτρας και τη μετακίνηση του φορτίου, μέσω του δικτύου των αγωγίμων νανοσωματιδίων, ανάμεσα σε γειτονικά νανοσωματίδια, από το έγκλεισμα στη μήτρα αλλά και από τη μήτρα στο έγκλεισμα.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, σχετίζονται κυρίως με τη μεταφορά μέσω αλμάτων (hopping) ή κβαντομηχανικών φαινομένων σήραγγας (quantum tunnel effect) αλλά και μέσω μεταλλικής αγωγιμότητας, ενώ λαμβάνει χώρα και ο μηχανισμός της διάχυσης. Για περιεκτικότητες μικρότερες από το κατώφλι διαφυγής, ο μηχανισμός της μεταλλικής αγωγιμότητας δεν εμφανίζεται, ενώ κυριαρχεί η



μεταφορά μέσω αλμάτων ή φαινομένων σήραγγας. Ο όρος υπερπήδηση, αναφέρεται στην ξαφνική μετακίνηση ενός φορέα φορτίου από μια θέση σε μια γειτονική και περιλαμβάνει τόσο το άλμα πάνω από ένα φραγμό δυναμικού, όσο και το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας[19]. Σε χαμηλή συγκέντρωση εγκλείσματος, τα αγώγιμα νανοσωματίδια απέχουν κάποια απόσταση, ενώ ανάμεσά τους παρεμβάλλεται το πολυμερικό υλικό της μήτρας. Μέσω της αύξησης της περιεκτικότητας του εγκλείσματος, η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων μειώνεται, ενώ όταν γίνει συγκρίσιμη με τις ατομικές αποστάσεις ( $\leq 100 \text{ \AA}$ ), τότε πραγματοποιούνται μετακινήσεις ηλεκτρικών φορτίων μέσω υπερπηδήσεων μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων. [20] Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μικρότερης αντίστασης από εκείνη που θα αναμενόταν για τη μεμονωμένη διηλεκτρική πολυμερική μήτρα. Τα άλματα, σε αντίθεση με τις κβαντομηχανικές κινήσεις φορτίων μεταξύ αγώγιμων περιοχών, είναι πιο αργές κινήσεις ενώ προϋποθέτουν θερμική ενεργοποίηση. Κατ'επέκταση, η διενέργεια αλμάτων ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε τιμές συγκέντρωσης πάνω από το κατώφλι διαφυγής, κυριαρχεί ο μηχανισμός της μεταλλικής αγωγιμότητας λόγω της απευθείας σύνδεσης μεταξύ των αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων. Οι κινήσεις των φορέων φορτίου καθορίζονται από τον προσανατολισμό του εφαρμοζόμενου πεδίου ενώ επιβραδύνονται λόγω της αλληλεπίδρασης με τα θετικά ιόντα. Στο μηχανισμό αυτό, η θερμοκρασία προκαλεί αύξηση της αντίστασης του υλικού, καθώς είναι πιο ισχυρή η σκέδαση των ηλεκτρονίων στα εντονότερα ταλαντώμενα θετικά ιόντα.

Γίνεται πλέον κατανοητό ότι σε ένα αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερούς, είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του και συγκεκριμένα ο εντοπισμός και ο καθορισμός του κατωφλίου διαφυγής.

Το πληρωτικό δεν χρειάζεται απαραίτητα να είναι σε άμεση επαφή για να έχουμε ροή ρεύματος, η αγωγή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω φαινομένων σήραγγας μεταξύ των λεπτών στρωμάτων πολυμερούς γύρω από τα σωματίδια πληρωτικού. Αυτή η αντίσταση σήραγγας λέγεται ότι είναι ο περιοριστικός παράγοντας στην σύνθετη αγωγιμότητα.

Το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας περιγράφει την πιθανότητα διάδοσης ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου ενός μονωτικού υλικού ορισμένου

ενεργειακού ύψους, από έναν αγωγό σε έναν άλλο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η απόσταση των δύο αγωγών, δηλαδή το πάχος του μονωτή να μην ξεπερνά τα 10 nm. Πραγματοποιείται δηλαδή μεταφορά φορτίου σε ένα σύστημα μετάλλου – μονωτή – μέταλλου. Για να μπορέσει να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο θα πρέπει να φύγει από μία ενεργειακή κατάσταση του πρώτου μετάλλου και να μεταβεί σε μία κενή ενεργειακή κατάσταση του δεύτερου υπακούοντας την αρχή του Pauli. Το ρεύμα λόγω του κβαντικού φαινομένου σήραγγας υπολογίζεται από την σχέση:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^\infty p(E) \cdot p(E + eV_b) \cdot |T(E)|^2 \cdot [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (8)$$

όπου:  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $p(E)$  η πυκνότητα καταστάσεων,  $V_b$  η τάση που εφαρμόζουμε,  $T(E)$  ο συντελεστής διέλευσης και  $f(E)$  είναι η πιθανότητα εύρεσης μίας κατειλημμένης στάθμης σύμφωνα με την κατανομή Fermi – Dirac. Για μικρές τιμές της τάσης  $V_b$  ( $e V_b \ll E_F$ ) και θερμοκρασία στα επίπεδα δωματίου τα επίπεδα που κυριαρχούν στο φαινόμενο σήραγγας είναι αυτά που είναι κοντά στην ενέργεια Fermi. Επομένως η σχέση απλοποιείται και γίνεται :

$$I = \frac{\sigma_0}{e} \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (9)$$

Όπου το  $\sigma_0$  είναι:

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \cdot p(E_F)^2 \cdot |T(E_F)|^2 \quad (10)$$

Επιλύοντας το ολοκλήρωμα της σχέσης προκύπτει :

$$I = \sigma_0 \cdot V_b \quad (11)$$

$$\sigma_0 \propto \exp(-2kL) \quad (12)$$

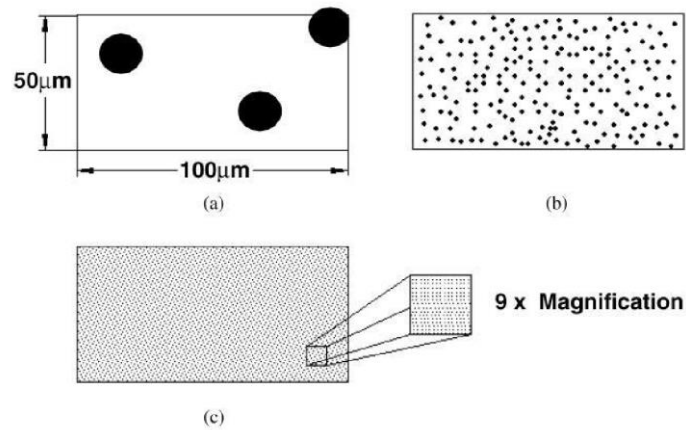
Επομένως, ο όρος  $\sigma_0$  φθίνει εκθετικά όσο μεγαλώνει το πάχος του μονωτή, δηλαδή η απόσταση των δύο αγωγών. [21]

## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΚΑΤΩΦΛΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Οι μέθοδοι επεξεργασίας και σύνθεσης των νανοσύνθετων πολυμερών διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Η τελική διανομή στη μήτρα (συγκέντρωση, συνάθροιση, ευθυγράμμιση) του πληρωτικού επηρεάζει σημαντικά το κατώφλι διήθησης και κατ' επέκταση την ηλεκτρική αγωγιμότητα του τελικού προϊόντος. Ακόμα η μορφολογία του πληρωτικού, όπως η αναλογία διαστάσεων των φύλλων γραφενίου, η φύση της αλληλεπίδρασης δεσμού στη διεπιφάνεια μεταξύ του πληρωτικού και της μήτρας και η πιθανή παρουσία λειτουργικών ομάδων, ρυτίδων και πτυχώσεων, επηρεάζουν την διασπορά του στη μήτρα, την αγωγιμότητα του καθώς και την δυνατότητα του να δημιουργεί αγωγίμους δρόμους.

### ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΟΣ

Το μέγεθος των σωματιδίων του εγκλείσματος παίζει σημαντικό ρόλο καθώς επηρεάζει τη μεταξύ τους απόσταση μέσα στη μονωτική μήτρα, γεγονός που καθορίζει το κατώφλι διαφυγής. Με σταθερή την τιμή της περιεκτικότητας  $\phi$ , η τιμή της απόστασης μειώνεται με μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων του εγκλείσματος. Επομένως, είναι φανερό η εξάρτηση του κατωφλίου αγωγιμότητας από το μέγεθος των αγωγίμων σωματιδίων, καθώς, όσο μικραίνουν οι διαστάσεις τους τόσο εγγύτερα έρχονται, και το φαινόμενο της μετάβασης από τη μονωτική στην αγωγή φάση πραγματοποιείται σε μικρότερες τιμές περιεκτικότητας. Αν διατηρηθεί σταθερή η τιμή της απόστασης, η μείωση της διαμέτρου προκαλεί ταχεία μείωση της κατ' όγκο περιεκτικότητας. Ως αποτέλεσμα, η αγωγιμότητα μπορεί είτε να αυξηθεί είτε να μειωθεί, ανάλογα με το μηχανισμό αγωγιμότητας που υπερισχύει. Αν η μεταφορά φορτίου γίνεται μέσω κβαντομηχανικών κινήσεων, τότε η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων, οδηγεί σε μείωση της μεταξύ τους απόστασης και τελικά σε αύξηση της αγωγιμότητας του νανοσύνθετου. Αντίθετα, όταν απαιτείται, για τη μετακίνηση φορτίων, επαφή των γειτονικών σωματιδίων, η μείωση των διαστάσεων των σωματιδίων αυξάνει την αντίσταση στένωσης, οδηγώντας σε μείωση της αγωγιμότητας. [22]



**Εικόνα 8:** Απεικόνιση της διασποράς των σωματιδίων του εγκλείσματος και της μεταξύ τους απόστασης, για σταθερή τιμή της κατ' όγκο περιεκτικότητας (3 vol%) και διάμετρο σωματιδίων a) 10 μm, b) 1 μm και c) 0.1 μm .

### ΣΧΗΜΑ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΟΣ

Οι τύποι των εγκλεισμάτων ενίσχυσης συναντώνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη γεωμετρία τους: σφαιρικά σωματίδια (αιθάλη, μεταλλικά σωματίδια), σωματίδια υπό τη μορφή ενός ή περισσότερων φύλλων (γραφίτης, φυλλόμορφοι πηλοί) και ινώδη σωματίδια (νανοΐνες και νανοσωλήνες). Η πρώτη κατηγορία εγκλεισμάτων παρουσιάζει αξονικό λόγο  $l/d=1$ , η δεύτερη κατηγορία  $l/d \ll 1$ , ενώ η τρίτη κατηγορία εγκλεισμάτων  $l/d \gg 1$ . Σημειώνουμε ότι τα εγκλείσματα με το μεγαλύτερο αξονικό λόγο ευνοούν τη δημιουργία αγωγίμων δρόμων, με αποτέλεσμα η αντίσταση να παρουσιάζει ραγδαία μείωση σε μικρή τιμή περιεκτικότητας εγκλείσματος.

### ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΟΣ

Το αγωγήμο δίκτυο πραγματοποιείται έπειτα από τη πολύ κοντινή προσέγγιση ή επαφή των νανοσωματιδίων, για τη μετακίνηση των φορέων φορτίου είτε μέσω υπερπηδησεων είτε μέσω βαλλιστικής μεταφοράς. Στην δεύτερη περίπτωση, η αγωγιμότητα αυξάνεται όταν η επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων είναι μεγαλύτερη. Επομένως, όσο λιγότερο σκληρό είναι το έγκλεισμα, τόσο πιο εύκολα παραμορφώνεται στο σημείο επαφής, οδηγώντας σε αύξηση της επιφάνειας επαφής.

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Στη μελέτη της αγωγιμότητας σε σύνθετα υλικά, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ύπαρξη φαινομένων διεπιφανειών, δηλαδή των επιφανειών επαφής μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα γίνονται καθοριστικά στα νανοσύνθετα υλικά, διότι το νανοσκοπικό έγκλεισμα παρουσιάζει σημαντική αύξηση του πηλίκου επιφάνεια/όγκος. Η παρουσία νανოსωματιδίων περιορίζει την κινητικότητα των αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας, ενώ η αλληλεπίδραση των δύο φάσεων, οδηγεί στη δημιουργία ενός ακινητοποιημένου στρώματος πάχους μερικών νανομέτρων γύρω από το έγκλεισμα το οποίο αποτελεί μια τρίτη φάση (μεσοφάση). [23]

### ΌΡΙΟ ΠΛΗΡΩΣΗΣ F

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του νανοσύνθετου παλυμερούς είναι ο παράγοντας συσκευασίας του πληρωτικού F. Η τιμή του F εξαρτάται από το σχήμα των σωματιδίων και από την δυνατότητα διαμόρφωση της δομής του. [24] Η παράμετρος F είναι ένα όριο πλήρωσης του συστήματος και ίσο με το υψηλότερο δυνατό κλάσμα όγκου πληρωτικού σε ένα δεδομένο τύπο συσκευασίας:

$$F = V_f / (V_f + V_p) \quad (13)$$

όπου  $V_f$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνεται από τα σωματίδια πληρωτικού στην υψηλότερη δυνατή συγκέντρωση πληρωτικού και  $V_p$  ο όγκος καταλαμβάνεται από το πολυμερές (χώρος μεταξύ των σωματιδίων του εγκλείσματος). [25] Πλατώ κορεσμού στην αγωγιμότητα, παρατηρείται σε αρκετά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε έγκλεισμα, όπου πλέον έχει δομηθεί ένα ευρύτατο αγώγιμο δίκτυο στη μονωτική μήτρα [26]

### ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΟΥ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΟΣ

Τέλος, για την παρασκευή ενός νανοσύνθετου, απαιτείται η όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά των νανოსωματιδίων ενάντια στην τάση τους για συσσωμάτωση, λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων Van der Waals που υφίστανται.

---

### 1.1.6. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΙΣΘΗΣΗΣ ΣΤΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

---

Τα αγωγιμα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας/αγωγιμου εγκλείσματος, χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε χημικούς αισθητήρες, ως ευαίσθητα υλικά για την ανίχνευση αερίων. Η λειτουργία αυτών των χημικών αισθητήρων συνδέεται με το μηχανισμό αίσθησης των νανοσύνθετων, κατά τον οποίο η ρόφηση και διάχυση αερίου αναλύτη στο ευαίσθητο υλικό προκαλεί μεταβολές στις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Συγκεκριμένα, η ρόφηση και η διάχυση του αερίου προκαλεί μεταβολές στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, οι οποίες αποδίδονται στη διόγκωση της πολυμερικής μήτρας ή/και στις μεταβολές στην αγωγιμότητα του εγκλείσματος, λόγω της απορρόφησης του διαλύτη.[27] Η διόγκωση του πολυμερούς συνεπάγεται την απομάκρυνση των σωματιδίων του αγωγιμου εγκλείσματος με αποτέλεσμα, την καταστροφή ορισμένων αγωγιμων δρόμων ή ακόμα και ολόκληρου του δικτύου.[28] Επομένως, προκαλείται η αύξηση της μετρούμενης ηλεκτρικής αντίστασης του νανοσύνθετου, με τη συμπεριφορά αυτή να αναφέρεται ως φαινόμενο θετικού συντελεστή ατμών της αντίστασης (positive vapor coefficient of resistance-PVC). Εναλλακτικά, εμφανίζονται περιπτώσεις όπου παρουσία της διέγερσης, προκαλείται μείωση της αντίστασης. Π.χ. Σε ορισμένα υλικά, η ρόφηση και διάχυση υγρασίας προκαλεί την αύξηση των φορέων φορτίου (πρωτόνια) οι οποίοι συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα. Σε κάθε περίπτωση, η απομάκρυνση του νανοσύνθετου από το περιβάλλον του αερίου, προκαλεί την εκρόφηση των μορίων του και το υλικό τείνει να επανέλθει στην αρχική κατάσταση πριν την έκθεση. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η επαναδημιουργία των αγωγιμων δρόμων με την αντίσταση να επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Όταν η διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης του αερίου αναλύτη είναι επαναλήψιμη, με την αντίσταση να μεταβάλλεται και να επανέρχεται με όμοιο τρόπο, τότε το νανοσύνθετο υλικό θεωρείται κατάλληλο για χρήση σε χημικούς αισθητήρες αερίων.

---

### 1.1.7 Η ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

---

Στην βιβλιογραφία, έχει καταγραφεί πληθώρα νανοσύνθετων πολυμερούς τα οποία περιέχουν μια σειρά από εγκλείσματα όπως ο γραφίτης (EG-expanded graphite), οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), το nanoplatelete γραφένιο (GnP), οι carbon black (CB) και νανοϊνες άνθρακα (CNF), κ.α.[29,30,31,32,33]

Η μέθοδος ανάμιξης διαλυμάτων έχει χρησιμοποιηθεί ως μια επιτυχημένη τεχνική παρασκευής νανοσύνθετων υλικών. Η μέθοδος αυτή, σε συνδυασμό με την κατεργασία με υπέρηχους, χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή μιας σειράς από μήτρες πολυμερούς, συμπεριλαμβανομένων των: πολυ(βινιλική αλκοόλη) (PVA) [34], πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) [35], πολυουρεθάνη (PU) [36], και πολυανιλίνη (PANI). [37]

Έντονη κατεργασία με υπέρηχους χρησιμοποιήθηκε για την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη σε μονά φύλλα οξειδίου του γραφενίου που οδηγεί σε καλύτερη διασπορά του στη μήτρα του πολυμερούς. [38] Νανοσύνθετα υλικά πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) / γραφενίου παρασκευάστηκαν με απλή μέθοδο ανάμιξης διαλύματος. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων, η οποία αυξήθηκε περισσότερο από δώδεκα τάξεις μεγέθους, έφτασε μέχρι  $0,037 \text{ S / m}$ , με μόνο 2,0% wt% του εγκλείσματος.[39] Σε παλαιότερη εργασία, νανοσύνθετο (PMMA) / γραφίτη (EG) είχε παρασκευαστεί. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νανοσύνθετου είναι υψηλή, μπορεί δε να φθάσει  $60 \text{ S / cm}$ , όταν το έγκλεισμα του EG είναι περίπου 8 wt%. [40]

Προσπάθειες παρασκευής νανοσύνθετων υλικών έχουν γίνει και για εποξειδικές πολυμερικές μήτρες. Πρόσφατα, ο Wajid και η επιστημονική του ομάδα παρουσίασαν μια μελέτη της τεχνικής ανάμιξης διαλυμάτων για το υψηλής αντοχής αγωγίμο νανοσύνθετο γραφενίου / εποξειδική (epoxy) μήτρα. [41.] Ειδικότερα, στην εργασία του M. Monti και της επιστημονικής του ομάδας ένα ηλεκτρικό κατώφλι διήθησης επιτεύχθηκε στο εύρος 1-2 wt% για νανοσύνθετα υλικά γραφενίου με epoxy πολυμερική μήτρα.[42] Σε άλλη εργασία, με σκοπό την καλύτερη διασπορά του, το γραφένιο (GnP) τροποποιήθηκε στην επιφάνειά του και επιτεύχθηκε κατώφλι διήθησης της

ηλεκτρικής αντίστασης για τα προκύπτοντα νανοσύνθετα σε περιεκτικότητα 0,31 wt%. [43]

## 1.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

---

### 1.2.1 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

---

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καλή απόδοση ενός χημικού αισθητήρα συνδέεται με την επιλεκτική και γρήγορη αλληλεπίδραση του ευαίσθητου πολυμερικού υλικού με τα μόρια του αερίου αναλύτη. Το ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές ή το αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερούς που χρησιμοποιείται κατά περίπτωση, ενσωματώνεται στον αισθητήρα υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάχους ορισμένων μικρομέτρων. Χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών πολυμερικών φιλμ με στόχο την προσαρμογή τους σε μια μεγάλη γκάμα αισθητήρων που ακολουθούν διαφορετικές διαμορφώσεις. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες και σημαντικότερες μέθοδοι εναπόθεσης νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή χημικών αισθητήρων αερίων.

#### ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΕΚ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ (SPIN COATING)

Στα πλαίσια αυτής της τεχνικής, το πολυμερές αρχικά βρίσκεται υπό τη μορφή διαλύματος παρουσία πτητικού διαλύτη. Μικρή ποσότητα του διαλύματος τοποθετείται και απλώνεται πάνω σε καθαρό υπόστρωμα το οποίο στη συνέχεια περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα περιστροφής. Η γρήγορη περιστροφή έχει ως αποτέλεσμα την άμεση απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του διαλύματος από το υπόστρωμα, αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα το οποίο ρέει με κατεύθυνση από το κέντρο του δίσκου προς τα έξω υπό την εφαρμογή της φυγόκεντρου δύναμης. Όσο το φιλμ λεπταίνει, ο διαλύτης εξατμίζεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητάς του και κατ' επέκταση του ιξώδους του, γεγονός που μειώνει την ακτινική ροή. Τελικώς, το ιξώδες αυξάνεται τόσο πολύ ώστε η σχετική κίνηση πρακτικά παύει. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τερματισμό της περιστροφής και εξάτμιση του εναπομείναντος διαλύτη μέσω θέρμανσης του υμενίου σε φούρνο. Μέσω της



τεχνικής αυτής παράγονται λεπτά υμένια μεγάλης ομοιογένειας στα οποία υπάρχει η δυνατότητα καθορισμού του πάχους τους. Η ταχύτητα και ο χρόνος περιστροφής, η συγκέντρωση του διαλύματος και η πτητικότητα του διαλύτη αποτελούν τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το πάχος των δοκιμίων. Λεπτότερα υμένια μπορούν να προκύψουν με αύξηση της ταχύτητας και του χρόνου περιστροφής, με χρήση μικρής συγκέντρωσης διαλύματος και παρουσία διαλύτη υψηλής πτητικότητας.[44]

#### ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ (IN SITU)

Στην τεχνική αυτή, το πολυμερικό υμένιο αναπτύσσεται μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού η οποία λαμβάνει χώρα παρουσία της επιφάνειας του υποστρώματος. Επομένως, η παρασκευή του υμενίου σε κατάλληλο πάχος και η εναπόθεση του στο υπόστρωμα, είναι διαδικασίες που πραγματοποιούνται παράλληλα χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερος εξοπλισμός. Ο ρυθμός πολυμερισμού και, κατ' επέκταση η ταχύτητα ανάπτυξης του υμενίου, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μονομερούς και του μέσου οξειδωσης, τη θερμοκρασία στο περιβάλλον πολυμερισμού καθώς και από την επεξεργασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα.

#### ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ (DIP COATING)

Στα πλαίσια της μεθόδου αυτής, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται σε διάλυμα χημικού πολυμερισμού, με αποτέλεσμα την εναπόθεση μέρους του πολυμερούς στην επιφάνειά του μετά την απομάκρυνση του. Το πάχος του υμενίου καθορίζεται κατά κύριο λόγο, από το χρόνο παραμονής του υποστρώματος στο διάλυμα. Μια παραλλαγή της μεθόδου, η οποία συνδυάζει στοιχεία και από την τεχνική της εναπόθεσης επί τόπου, είναι η διαδοχική εμβάπτιση του υποστρώματος στο διάλυμα του μονομερούς και στο διάλυμα του οξειδωτή. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται στο διάλυμα του πολυμερούς στο οποίο έχει εισαχθεί το αγωγίμο έγκλεισμα και στη συνέχεια, ο διαλύτης εξατμίζεται για τον τελικό σχηματισμό του πάχους του υμενίου.

#### ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΣΤΑΓΟΝΑΣ (DROP COATING)

Στην τεχνική αυτή, μέρος του διαλύματος πολυμερούς προσπίπτει στο υπόστρωμα υπό μορφή σταγόνας και στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης

μέσω εξάτμισης. Το πάχος του φιλμ εξαρτάται από την πυκνότητα του διαλύματος της σταγόνας αλλά και από τον όγκο της. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής αποτελούν η ανομοιογένεια που συχνά παρουσιάζει το προκύπτον υμένιο καθώς και η ανακρίβεια στο πάχος του.

### ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΞΑΧΝΩΣΗ

Το αγώγιμο πολυμερές θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (400ο) υπό κενό και εναποτίθεται σε υπόστρωμα. Η διάρκεια της εξάχνωσης και η θερμοκρασία του εξαχνωτή καθορίζουν το πάχος του προκύπτοντος υμενίου.

### ΤΕΧΝΙΚΗ LANGMUIR-BLODGETT

Η δημοφιλής αυτή τεχνική αφορά την ανάπτυξη υπέρλεπτων υμενίων, αποτελούμενα από ένα ή περισσότερα μονοστρωματικά επίπεδα του πολυμερούς μεταξύ των οποίων υπάρχει σύνδεση με χρήση κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών. Η εναπόθεση κάθε επίπεδου γίνεται με εμβάπτιση στο πολυμερικό διάλυμα ή εναλλακτικά με εναπόθεση του μονομερούς και ακόλουθο πολυμερισμό της επιφάνειας. Τα επιμέρους μονοστρωματικά επίπεδα αναπτύσσονται έπειτα από διαδοχικές εμβάπτισεις του υποστρώματος στο διάλυμα του πολυμερούς, καθιστώντας το δοκίμιο πολυστρωματικό. Τα μονοστρωματικά επίπεδα αποτελούνται συνήθως από αμφιφιλικά μόρια με υδρόφιλη κεφαλή και υδρόφοβη ουρά. Το τελικό πάχος των υμενίων προκύπτει από τον αριθμό των επαναλήψεων εμβάπτισης, επομένως υπάρχει η δυνατότητα πλήρους ελέγχου και καθορισμού του πάχους.

### ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΥΤΟ-ΑΝΑΠΤΥΣΣΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (LAYER BY LAYER-LBL)

Κατά τη μέθοδο αυτή, μια φορτισμένη επιφάνεια εκτίθεται διαδοχικά σε αραιά υδατικά διαλύματα αντίθετα φορτισμένων πολυκατιόντων και πολυανιόντων, τα οποία επιτρέπουν την ηλεκτροστατικής φύσης εναπόθεση των πολυηλεκτρολυτών, υπό τη μορφή διαδοχικών στρωμάτων νανομετρικής κλίμακας . Η συγκεκριμένη τεχνική είναι κατάλληλη για εναπόθεση κυρίως εμπλουτισμένων με φορείς πολυμερικών υμενίων, στα οποία το πάχος καθορίζεται στην κλίμακα του νανομέτρου. [45]

## ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (INKJET PRINTING)

Η εναπόθεση με εκτύπωση ψεκασμού είναι μια γενική τεχνική εναπόθεσης υλικών σε υγρή μορφή. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εκτόξευση συγκεκριμένης ποσότητας διαλύματος του πολυμερούς από το ακροφύσιο του θαλάμου, η οποία είναι της τάξης των pl<sub>t</sub>. Η εκτόξευση του υλικού πραγματοποιείται έπειτα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, η οποία οδηγεί σε εφαρμογή του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου το οποίο και εκμεταλλευόμαστε για την εφαρμογή πίεσης και την απομάκρυνση της σταγόνας. Μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή η, έπειτα από τη διαδοχική πρόσπτωση σταγόνων από το ακροφύσιο, ανάπτυξη αραιών διαλυμάτων πολυμερούς με συνεχή τρόπο. [46]

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΠΡΟΣΘΙΑΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΛΕΙΖΕΡ (LASER INDUCED FORWARD TRANSFER-LIFT)

Στην τεχνική αυτή αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα του πολυμερικού νανοσύνθετου και στη συνέχεια εναποτίθεται πάνω σε υπόστρωμα χαλαζία (quartz), αποκτώντας ομοιόμορφο πάχος έπειτα από τη διαδικασία επίστρωσης εκ περιστροφής. Συγκεκριμένα, το υμένιο επιστρώνεται πάνω σε λεπτό στρώμα μετάλλου (τιτάνιο, χρώμιο) ή σε παχύτερο στρώμα πολυμερούς, το οποίο προηγουμένως έχει εναποτεθεί στο quartz. Ακολουθεί η ξήρανση για απομάκρυνση του διαλύτη και το προκύπτον υμένιο αποκτά πάχος στη τάξη του μm. Εν συνεχεία, και υπό συνθήκες κενού, ο στόχος τοποθετείται σε μικρή απόσταση από δέσμη λέιζερ. Οι παλμοί του λέιζερ προσκρούουν πάνω στη μη επικαλυπτόμενη (πίσω) πλευρά του quartz, με αποτέλεσμα την απορρόφηση της ενέργειας από το ενδιάμεσο μεταλλικό ή πολυμερικό στρώμα στην περιοχή πρόσκρουσης. Συνακόλουθα, πραγματοποιείται η μεταφορά ενέργειας στο νανοσύνθετο υλικό που γειτονεύει με την περιοχή πρόσκρουσης και η δημιουργία πίδακα για τη μεταφορά περιοχής του υλικού του υμενίου στο υπόστρωμα που επιθυμούμε υπό τη μορφή σταγόνας. Πρέπει να σημειωθεί ότι το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης υλικού από μια περιοχή πάνω στο πλακίδιο του χαλαζία προκύπτει μετά την πρόσκρουση ενός μόνο παλμού του λέιζερ στην περιοχή εκείνη. Με χρήση κατάλληλου συστήματος φακών, η εξερχόμενη δέσμη του λέιζερ διευρύνεται, ενώ, στη συνέχεια, ακτινοβολεί μάσκα επιλεγμένης

γεωμετρίας, η οποία αποτυπώνεται από την πρόσκρουση του ομοιογενούς τμήματος της δέσμης στο στόχο. Ακολουθώντας, η γεωμετρία αυτή μεταφέρεται στη διαμόρφωση του πολυμερικού υλικού πάνω στο υπόστρωμα. Η μέθοδος προσφέρει αυξημένη χωρική διακριτική ικανότητα. [47]

---

## 1.2.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.

---

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

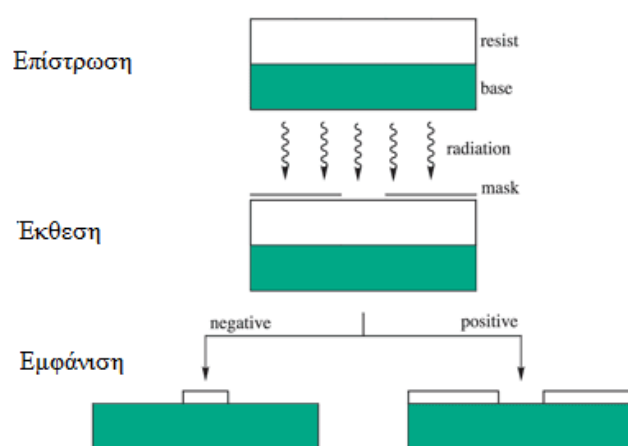
---

Η λιθογραφία ορίζεται ως το σύνολο των διεργασιών, με την βοήθεια των οποίων γίνεται η αποτύπωση σε λεπτό στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερικού υλικού ενός επιθυμητού σχήματος. Με την αποτύπωση, το φωτοπολυμερικό υλικό αφαιρείται επιλεκτικά από ορισμένες μόνο περιοχές. Μια από τις βασικές διεργασίες της μικροτεχνολογίας είναι η λιθογραφία για την μικρο και νανο σχηματοποίηση πολυμερικών υποστρωμάτων. Οι διεργασίες της λιθογραφίας δεν είναι εφαρμόσιμες μόνο στην μικροηλεκτρονική αλλά και σε οποιαδήποτε επίπεδη τεχνολογία. Μικροσυστήματα, μικροαισθητήρες και ανιχνευτές χημικών ή φυσικών μεγεθών, επίπεδοι καταλύτες, μικροαντιδραστήρες και μικροδομές για ανάπτυξη κυττάρων είναι μερικές σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές των τεχνολογιών αποτύπωσης σχήματος. Η αποτύπωση σχήματος πάνω στο πολυμερικό υπόστρωμα περιλαμβάνει δυο στάδια:

- i. Αποτύπωση του διαγράμματος σε μάσκα. Το σχέδιο γίνεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- ii. Μεταφορά του διαγράμματος από τη μάσκα στο υπόστρωμα. Η μεταφορά του σχήματος της μάσκας γίνεται με τη διεργασία της λιθογραφίας και τη διεργασία της εμφάνισης σε κατάλληλο εμφανιστή.

Ένα στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερούς (φωτοπολυμερές) που παίζει το ρόλο ενός φωτογραφικού υλικού εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα με περιστροφή από το διάλυμα του. Το φωτοπολυμερές φωτίζεται μέσα από μια μάσκα με διαφανείς και αδιαφανείς περιοχές η οποία περιέχει το σχήμα που ζητούμε να αποτυπώσουμε στο πολυμερικό υπόστρωμα. Το φως που περνά από τις διαφανείς περιοχές προκαλεί χημικές αλλαγές στο φωτοευαίσθητο

πολυμερές. Ακολουθεί η εμφάνιση του πολυμερούς σε κατάλληλο εμφανιστή που απομακρύνει είτε τις φωτισμένες περιοχές αφήνοντας άθικτες τις αφώτιστες (διεργασία θετικού τόνου, positive tone resist), είτε το αντίστροφο (αρνητικού τόνου διεργασία, negative tone resist). Με το τέλος της εμφάνισης, στο πολυμερές έχει εναποτεθεί το σχήμα της μάσκας ή το αρνητικό του. Στο παρακάτω Σχήμα (3) παριστάνεται η αποτύπωση ενός σχήματος πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. [48]



**Σχήμα 3:** Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας αποτύπωσης σχήματος πάνω σε πυρίτιο (Si) [49]

## ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

### ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη Μικροηλεκτρονική για την αποτύπωση σχήματος είναι φωτοευαίσθητα ή ακτινοευαίσθητα πολυμερικά συστήματα. Αποτελούνται από ένα, δύο, τρία ή και περισσότερα συστατικά, που βρίσκονται διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη. Συγκεκριμένα, τα συστατικά ενός φωτοπολυμερικού υλικού μπορούν να είναι τα ακόλουθα:

1. Πολυμερές: παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας ομοιόμορφης επίστρωσης, τη δυνατότητα αλλαγής διαλυτότητας με μικρής έκτασης χημικές αλλαγές και την αντίσταση στο μέσο εγχάραξης.

2. Φωτοευαισθητοποιητής: απορροφά στην περιοχή έκθεσης και οδηγεί μέσω κατάλληλων φωτοχημικών αντιδράσεων στην ενεργοποίηση της χημικά δραστικής ομάδας.

3. Χημικά δραστική ομάδα: ανήκει στο φωτοευαισθητοποιητή ή ενεργοποιείται από το φωτοευαισθητοποιητή. Η δράση της επιφέρει αλλαγή διαλυτότητας του υλικού.

4. Ειδικά πρόσθετα: ελέγχουν συγκεκριμένη ιδιότητα.

#### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

Με βάση τα κύρια στάδια της διεργασίας διαμόρφωσης σχήματος, ένα φωτοπολυμερές που χρησιμοποιείται στη Μικροηλεκτρονική πρέπει να συνδυάζει τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- Δυνατότητα ομοιόμορφης και ομογενούς επίστρωσης με περιστροφή, ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή φιλμ από το διάλυμα του πολυμερούς.
- Κατάλληλη απορρόφηση ακτινοβολίας στο μήκος κύματος έκθεσης.
- Φωτοχημεία που οδηγεί σε αλλαγή διαλυτότητας, έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η εμφάνιση του σχήματος που αποτυπώθηκε με την έκθεση.

Η αλλαγή διαλυτότητας μπορεί να γίνεται με ένα από τους παρακάτω τρόπους:

α. Δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking) ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Το φωτοπολυμερικό υλικό χρησιμοποιείται για λιθογραφία αρνητικού τόνου.

β. Φωτοδιάσπαση δεσμών της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς. Σε αυτή την περίπτωση το φωτοπολυμερές χρησιμοποιείται για λιθογραφία θετικού τόνου.

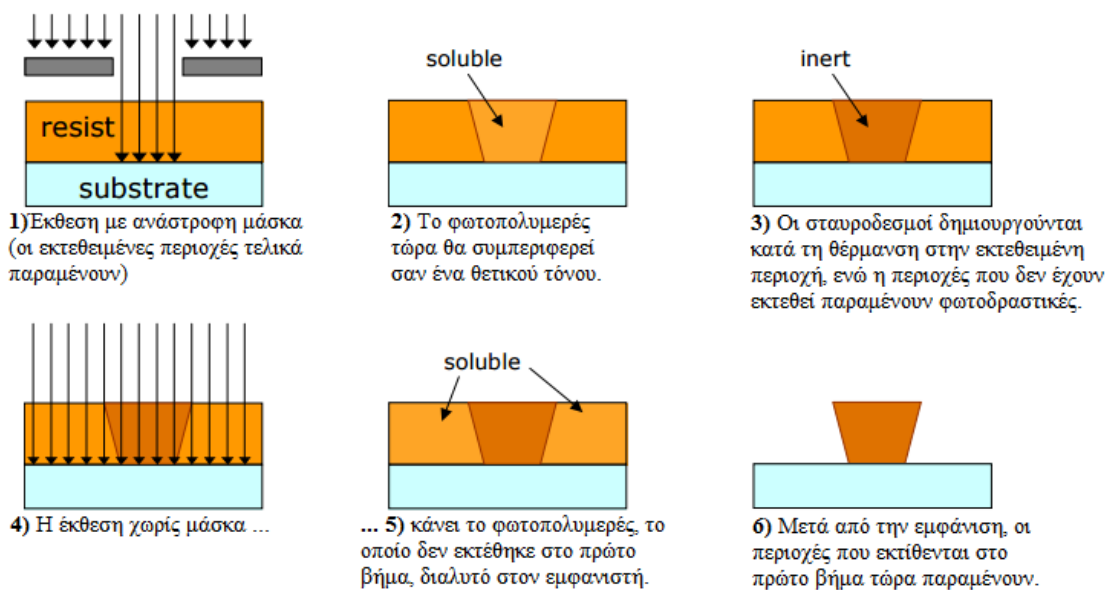
γ. Χημική αλλαγή της υδροφιλικότητας συνήθως μιας πλευρικής ομάδας του πολυμερούς ή ενός κατάλληλου προσθέτου.

- Μεγάλη ευαισθησία. Η ευαισθησία του φωτοπολυμερικού υλικού είναι ουσιαστικά ένα μέτρο της «ταχύτητας» με την οποία αποκρίνεται το

φωτοπολυμερικό υλικό σε δεδομένη ενέργεια ακτινοβολίας. Μεγάλη ευαισθησία φωτοπολυμερικού υλικού σημαίνει μικρό χρόνο έκθεσης.

- Διακριτική ικανότητα, δηλ. ικανότητα αποτύπωσης μικρών διαστάσεων χωρίς παραμόρφωση.
- Αντίσταση στο μέσο εγχάραξης.
- Ικανοποιητικές ανοχές διεργασίας.
- Κατάλληλες θερμικές ιδιότητες. Χημικές ιδιότητες του φωτοπολυμερούς, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και η θερμοκρασία αποικοδόμησής του ( $T_d$ ), χαρακτηρίζουν ένα φωτοπολυμερικό υλικό και επηρεάζουν την απόδοσή του. [50]

Τα περισσότερα φωτοπολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνηθέστατα στην οπτική λιθογραφία, είναι θετικού ή αρνητικού τόνου. Υπάρχουν όμως και φωτοπολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τους δυο τύπους λιθογραφίας. Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται πολυμερή αντιστροφής εικόνας (image reversal) και έχουν την δυνατότητα κατά την έκθεση σε ακτινοβολία να αλλάζουν την διαλυτότητά του, ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας, σε θετικού ή αρνητικού τόνου. Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν αποκρυσταλλώνεται στο παρακάτω Σχήμα (4).



**Σχήμα 4:** Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας σχηματοποίησης με φωτοπολυμερές (image reversal)

## ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

---

Μετά το πέρας των διεργασιών λιθογραφίας έχει δημιουργηθεί ένα επιθυμητό μοτίβο στο φωτοπολυμερές πάνω σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου. Στα κενά του μοτίβου εναποτίθεται το νανοσύνθετο πολυμερές-στόχος και έρχεται σε άμεση επαφή με το υπόστρωμα. Στις υπόλοιπες περιοχές υπάρχει ένα στρώμα φωτοπολυμερούς μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος. Στη συνέχεια ακολουθεί η τεχνική (lift-off) για την αποτύπωση του επιθυμητού σχήματος. Το δοκίμιο εμβαπτίζεται σε κατάλληλο διαλύτη, για ορισμένο χρόνο, όπου το φωτοπολυμερές διαλύεται ενώ το υλικό-στόχος όχι. Έπειτα ανυψώνεται και πλένεται με καθαρό νερό ώστε να σταματήσει η διαδικασία της διάλυσης. Το υλικό-στόχος παραμένει μόνο στις περιοχές όπου είχε άμεση επαφή με το υπόστρωμα.

## 1.3 ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

---

### 1.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ – ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

---

Με τον όρο αισθητήρες περιγράφονται όλες εκείνες οι συσκευές που μετρούν μια φυσική ποσότητα και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρικό -συνήθως- σήμα. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον μέτρησης.

Η τεχνολογία των αισθητήρων έχει προχωρήσει εντυπωσιακά κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και έχει γίνει μία από τις απαραίτητες τεχνολογίες για τη σύγχρονη κοινωνία. Πολλοί τύποι αισθητήρων διατίθεται στο εμπόριο, χρησιμοποιώντας καινοτόμες ιδέες, γίνονται όμως παράλληλα προσπάθειες για να αναπτυχθεί η επόμενη γενιά αισθητήρων που έχουν πολύ μικρό μέγεθος με πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Το απόλυτο πρότυπο για αυτό δίδεται ίσως από τα αισθητήρια όργανα του σώματός μας, τα οποία είναι τέλεια εναρμονισμένα με το σώμα και λειτουργούν καλά με μια πολύ μικρή ποσότητα ενέργειας. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, είναι



σημαντικό να διερευνηθούν διάφορες πτυχές των αισθητήρων. Αυτές περιλαμβάνουν, κατανόηση των μηχανισμών ανίχνευσης, την ανάπτυξη νέων υλικών, π.χ. χρήση καινοτόμων νανοδομημένων υλικών. Καθώς και την βελτιστοποίηση μεθόδων, όπως μεθόδων μέτρησης και μικροκατασκευαστικής των αισθητήρων κ.λπ., για τη δημιουργία ακριβέστερων αισθητήρων.

Στη βιβλιογραφία εμφανίζονται πολλοί τρόποι κατηγοριοποίησης των αισθητήρων, τρεις από τους οποίους αναφέρονται στη συνέχεια.

- Ο πρώτος αφορά το τι μπορεί να μετρήσει ένας αισθητήρας με πιο σημαντική διάκριση αυτή μεταξύ των φυσικών και χημικών αισθητήρων. Οι φυσικοί αισθητήρες ελέγχουν φυσικά μεγέθη όπως θέση, μάζα, ρεύμα, χρόνο και σχετικά τους μεγέθη ενώ οι χημικοί ελέγχουν την παρουσία διαφορετικών αερίων σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα.
- Ο δεύτερος τρόπος σχετίζεται με τα υλικά στις φυσικές ιδιότητες των οποίων βασίζεται η λειτουργία του αισθητήρα, με κύριες κατηγορίες τους αισθητήρες με αγωγή, ημιαγωγή, διηλεκτρικά, μαγνητικά και υπεραγωγή υλικά.
- Τέλος ο τρίτος τρόπος κατηγοριοποίησης αναφέρεται στη χρήση του αισθητήρα με σημαντικότερες κατηγορίες τους βιομηχανικούς, τους ιατρικούς, στρατιωτικούς, περιβαλλοντικούς αισθητήρες καθώς και τους αισθητήρες μεταφοράς και αυτοματισμού.[51]

Οι χημικοί αισθητήρες αερίων αποτελούν την υποκατηγορία αισθητήρων που ανιχνεύουν χημικά στοιχεία και ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση, με την παράλληλη παροχή πληροφοριών όσον αφορά τη συγκέντρωσή τους και την εν γένει σύσταση του περιβάλλοντος μέτρησης.

---

### 1.3.2 ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

---

Οι αισθητήρες έχουν ποικίλες εφαρμογές. Μερικά παραδείγματα συσκευών και συστημάτων περιλαμβάνουν εκτυπωτές μελάνης, φορητούς αναλυτές αίματος, συστήματα lab-on-a-chip και μικρο-ολοκληρωμένα συστήματα ανάλυσης. Οι εφαρμογές δεν περιορίζονται μόνο στη διαγνωστική, τη φαρμακευτική, τη βιοτεχνολογία και την περιβαλλοντολογική τεχνολογία, αλλά και σε εμπορικά ηλεκτρονικά, χημικές βιομηχανίες και βιομηχανίες αυτοκινήτων και τροφίμων. Συνοπτικά οι εφαρμογές των μικροαισθητήρων κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Διαγνωστική - ολοκληρωμένα συστήματα ανάλυσης
- Φαρμακευτική - ανίχνευση και έλεγχος φαρμάκων
- Ιατρική - παροχή φαρμάκων, διαγνωστική in vivo
- Βιομηχανία τροφίμων και αγροτική οικονομία - διαγνωστική τροφίμων
- Βιοτεχνολογία - ψηφίδες DNA, ψηφίδες πρωτεϊνών, ψηφίδες κυττάρων
- Χημεία - lab-on-a-chip, μικροαντιδράσεις
- Τεχνολογία περιβάλλοντος - μετρήσεις αποβλήτων, ποιότητας του νερού και του αέρα
- Αυτοκινητοβιομηχανία - έλεγχος της ποιότητας των καυσίμων, ανάλυση αερίων, αερόσακοι
- Εμπορικά ηλεκτρονικά - εκτυπωτές μελάνης, συστήματα ισχύος ρευστών

---

### 1.3.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

---

Η σχέση μεταξύ μιας μετρήσιμης φυσικής ποσότητας  $X$  και της μεταβλητής  $Y$  του σήματος εξόδου του αισθητήρα είναι θεμελιώδης για τη λειτουργία του. Βάση αυτής της σχέσης καθορίζονται τα χαρακτηριστικά και γίνεται η βαθμονόμηση του αισθητήρα. Οι αισθητήρες βαθμονομούνται με εφαρμογή γνωστών φυσικών μεγεθών και καταγραφή της απόκρισης του συστήματος. Τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα καθορίζουν την απόδοση του, τη σταθερότητα της λειτουργίας του και την ταχύτητα της απόκρισης του στα ερεθίσματα που δέχεται. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να είναι είτε στατικά, είτε δυναμικά.[52,53]

## Α)ΣΤΑΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

---

Τα στατικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα καθορίζουν την απόδοσή του σε μια σταθερή κατάσταση και είναι τα ακόλουθα:

### ➤ **Ακρίβεια**

Η ακρίβεια είναι η ικανότητα ενός συστήματος να δίνει αποτελέσματα ταυτόσημα με την πραγματική τιμή της μετρήσιμης ποσότητας. Ως ανακρίβεια ορίζεται η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος. Είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα άλλων χαρακτηριστικών όπως της υστέρησης και των σφαλμάτων βαθμονόμησης. Μπορεί να εκφρασθεί σαν απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, ποσοστό της κλίμακας εισόδου ή ποσοστό της κλίμακας εξόδου.

### ➤ **Διακριτική Ικανότητα**

Ορίζεται ως η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας που χρειάζεται για να παρατηρηθεί ανιχνεύσιμη μεταβολή στο σήμα εξόδου. Η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης ποσότητας από το μηδέν ορίζεται ως όριο της διακριτικής ικανότητας.

### ➤ **Επαναληψιμότητα**

Είναι η ικανότητα ενός μετρητικού συστήματος να δίνει το ίδιο αποτέλεσμα όταν μετρά την ίδια φυσική ποσότητα υπό τις ίδιες συνθήκες. Σχετίζεται με τη στατιστική διακύμανση των μετρήσεων. Η πιστότητα είναι απαραίτητη αλλά όχι αρκετή συνθήκη για την ακρίβεια.

### ➤ **Ικανότητα αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων**

Είναι η πιστότητα των μετρήσεων σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, ή σε διαφορετικά εργαστήρια, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικό εξοπλισμό.

### ➤ **Ευαισθησία**

Η ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς τη μετρήσιμη φυσική ποσότητα για μια ορισμένη τιμή της ποσότητας αυτής. Για μια γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η ευαισθησία του αισθητήρα είναι γραμμική. Ένας αισθητήρας με ιδανικά χαρακτηριστικά έχει μεγάλη και σταθερή ευαισθησία.

➤ **Μονοτονικότητα**

Η μονοτονικότητα της συνάρτησης μεταφοράς ενός αισθητήρα σημαίνει ότι η καμπύλη της συνάρτησης μεταφοράς είναι πάντα αύξουσα ή πάντα φθίνουσα ως προς την αύξηση της μετρήσιμης ποσότητας.

➤ **Πλήρης κλίμακα εισόδου**

Ορίζεται ως η μέγιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας την οποία μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας με σχετική ακρίβεια.

➤ **Πλήρης κλίμακα εξόδου**

Ορίζεται ως η αλγεβρική διαφορά μεταξύ των τιμών εξόδου ενός αισθητήρα που αντιστοιχούν στην μέγιστη και την ελάχιστη ανιχνεύσιμη τιμή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας.

➤ **Υστέρηση**

Είναι η απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων του αισθητήρα, όταν η μετρήσιμη φυσική ποσότητα προσεγγίζεται από αντίθετες κατευθύνσεις.

➤ **Σφάλμα μη γραμμικότητας**

Ορίζεται μόνο για αισθητήρες με γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η οποία στην πράξη δεν είναι τελείως γραμμική. Για να έχει νόημα το σφάλμα αυτό, πρέπει να ορίσουμε την ευθεία γραμμή σε σχέση με την οποία θα το μετρήσουμε. Μια συνήθης επιλογή είναι η ευθεία που προκύπτει την ανάλυση των τιμών των μετρήσεων με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Το σφάλμα μη γραμμικότητας υπολογίζεται ως ποσοστό της μέγιστης τιμής εισόδου.

➤ **Σφάλματα βαθμονόμησης**

Τα σφάλματα βαθμονόμησης οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση του αισθητήρα. Έτσι αν η βαθμονόμηση δεν γίνει αναλυτικά (για κάθε σημείο της συνάρτησης μεταφοράς) αλλά για λίγα μόνο αντιπροσωπευτικά σημεία, προκύπτει ένα συστηματικό σφάλμα. Τα σφάλματα βαθμονόμησης μπορεί επίσης να σχετίζονται με την ανακρίβεια στη γνώση της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας κατά τη βαθμονόμηση ή την λανθασμένη καταγραφή της απόκρισης του αισθητήρα στην αλλαγή αυτής της ποσότητας.

### ➤ **Συστηματικά σφάλματα**

Τα συστηματικά σφάλματα είναι αποτέλεσμα διάφορων παραγόντων όπως:

- Μεταβλητές που επηρεάζουν τη λειτουργία του αισθητήρα (π.χ. θερμοκρασία)
- Αλλαγές στη χημική σύνθεση ή μηχανική τάση εξαρτημάτων του αισθητήρα
- Επίδραση της μετρητικής διαδικασίας στη μετρήσιμη φυσική ποσότητα
- Φαινόμενα εξασθένησης του σήματος
- Τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να διορθωθούν με τεχνικές αντιστάθμισης όπως η ανάδραση και το φιλτράρισμα.

### ➤ **Τυχαία σφάλματα**

Τα τυχαία σφάλματα, γνωστά και ως "θόρυβος" είναι ένα σήμα που δε μεταφέρει δεδομένα. Πραγματικά τυχαία σφάλματα όπως ο "λευκός θόρυβος" περιγράφονται από μια γκαουσιανή κατανομή. Μπορεί να οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες ή να σχετίζονται με τη μετρητική διαδικασία και τη μετάδοση του σήματος. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις τους, θα πρέπει ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο να είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας.

## **B) ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ**

Η απόκριση ενός αισθητήρα σε ένα μεταβλητό σήμα εισόδου είναι διαφορετική από την απόκριση σε ένα σταθερό σήμα εισόδου. Η απόκριση χαρακτηρίζεται από μια δυναμική συμπεριφορά που δε μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο λόγος για αυτή τη δυναμική συμπεριφορά είναι η παρουσία εξαρτημάτων που συσσωρεύουν ενέργεια όπως μάζες, πυκνωτές, επαγωγικά ή θερμικά στοιχεία κ.α. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα προσδιορίζονται εξετάζοντας την απόκριση του σε διάφορες κυματομορφές του σήματος εισόδου. Αυτές μπορεί να είναι κυματομορφές ώθησης, βήματος, γραμμικές, ημιτονοειδείς ή θορύβου (Σχήμα 5).[53]



Σχήμα 5: Κυματομορφές σήματος εισόδου

Χαρακτηριστικά	Ιδανική τιμή
Απόκριση $\Delta y$	Γραμμική και χωρίς "θόρυβο".
Αρχική τιμή εξόδου $y_0$	Σημείο Μηδέν
Χρόνος απόκρισης $\tau_a$	Μηδενικό για στιγμιαία απόκριση
Εύρος συχνοτήτων	Άπειρο
Χρόνος ως το 90 % της τελικής τιμής, $t_{90}$	Μηδέν για στιγμιαία απόκριση
Ένδειξη πλήρους κλίμακας, $y_{max}$	Βαθμονομημένη μέγιστη έξοδος
Περιοχή λειτουργίας, $y_{max} - y_{min}$	Άπειρη
Ευαισθησία, S	Υψηλή και σταθερή καθόλη την περιοχή λειτουργίας
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Πίνακας 1: Επιθυμητά χαρακτηριστικά αισθητήρα [54]

Σε ένα πραγματικό αισθητήρα η συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά του πάντα αποκλίνουν από τον ιδανικό (πίνακας 1). Οι αιτίες είναι τόσο τα κατασκευαστικά προβλήματα που προκύπτουν όσο και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία του. Το ηλεκτρονικό κύκλωμα που συνοδεύει έναν αισθητήρα μπορεί επίσης να επιβάλλει περιορισμούς στη λειτουργία του.

<b>Χαρακτηριστικά</b>	<b>Σημασία</b>
Μη γραμμικότητα	Η απόκριση δεν είναι ανάλογη προς το σήμα εισόδου.
Αργή απόκριση	Η έξοδος αργεί να φτάσει στην τιμή μόνιμης κατάστασης (δηλαδή μεγάλη τιμή του $\tau$ ).
Μικρή περιοχή λειτουργίας	Η περιοχή λειτουργίας περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό.
Χαμηλή ευαισθησία	Ο αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε μεγάλα σήματα εισόδου (δηλαδή μικρό $S$ ).
Ολίσθηση της ευαισθησίας	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο π.χ. μεταβάλλεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
Ολίσθηση της αναφοράς	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο.
Αντιστάθμιση (Offset)	Συστηματικό λάθος στην έξοδο του αισθητήρα.
Ολίσθηση αντιστάθμισης	Μετατόπιση αντιστάθμισης με το χρόνο π.χ. λόγω γήρανσης.
Γήρανση	Η έξοδος του αισθητήρα μεταβάλλεται με το χρόνο.
Παρεμβολή	Η έξοδος είναι ευαίσθητη στις εξωτερικές συνθήκες π.χ. παρασιτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, υγρασία.
Υστέρηση	Συστηματικά σφάλμα στην καμπύλη εισόδου – εξόδου.
Θόρυβος	Η έξοδος περιλαμβάνει ένα ανεπιθύμητο τυχαίο σήμα.

**Πίνακας 2:** Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά αισθητήρα [54]

---

### 1.3.4 ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΤΥΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

---

Οι χημικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης (chemoresistors) αποτελούν την πιο γνωστή, απλή και ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία ηλεκτρικών πολυμερικών αισθητήρων εμπέδησης (conductometric sensors). Η λειτουργία ενός χημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης, βασίζεται στη αλληλεπίδραση της εξωτερικής επιφάνειας του αισθητήρα όταν αυτή εκτεθεί στο περιβάλλον του αέριου αναλύτη και προκληθεί μια μετρήσιμη μεταβολή της αντίστασης.

#### ΤΑ ΜΕΡΗ ΕΝΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

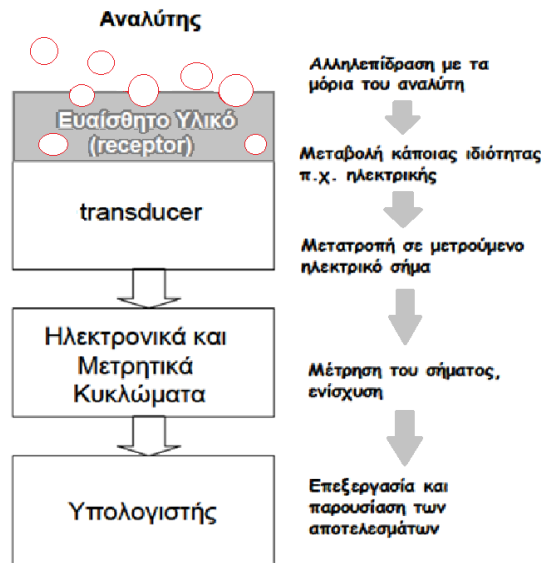
---

Για να μπορέσει ένας χημικός αισθητήρα αντίστασης να είναι λειτουργικός χρειάζεται μια συγκεκριμένη αρχιτεκτονική. Η αρχιτεκτονική ενός τυπικού χημικού αισθητήρα αποτελείται από μια θέση επιλεκτικής αναγνώρισης μιας ατομικής, μοριακής ή ιοντικής ουσίας συνδυαζόμενη με έναν τύπο μετατροπέα (transducer).

Τα βασικά μέρη του συγκεκριμένου αισθητήρα παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω:

1. Αισθητήριο όργανο(receptor). Ανιχνεύει μια συγκριμένη χημική μεταβολή. π.χ. μόρια αερίων
2. Μετατροπέας (Transducer) είναι αυτό που αντιλαμβάνεται και μετατρέπει τη μετρήσιμη χημική ποσότητα σε ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα.
3. Ηλεκτρονικό τμήμα, είναι αυτό που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε κάποιο τυποποιημένης μορφής σήμα κι ονομάζεται Κύκλωμα Οδήγησης (Driving Circuit)[53,54]
4. Ο υπολογιστής για επεξεργασία και παρουσίαση των αποτελεσμάτων





**Σχήμα 6:** Σχηματική περιγραφή των στοιχείων που αποτελούν ένα χημικό αισθητήρα αερίων και των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα .

Για την επίτευξη της παραπάνω αρχιτεκτονικής, χρησιμοποιείται η τεχνική η οποία σχετίζεται με τη χρήση επαφών σε γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων (interdigitated electrodes) Σχ. Το μεταλλικό υλικό των ηλεκτροδίων εναποτίθεται πάνω σε αδρανές μονωτικό υπόστρωμα με κατάλληλη επιλογή του μεγέθους και της γεωμετρίας των επαφών. Στη συνέχεια, το ευαίσθητο πολυμερικό υμένιο εναποτίθεται πάνω στα ηλεκτρόδια, έπειτα από την εφαρμογή κατάλληλης τεχνικής επίστρωσης.

Στην τεχνική χρήσης επαφών σε γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων, πραγματοποιείται μια πιο ενεργή χρήση της ευαίσθητης επιφάνειας του χημικού αισθητήρα, αφού μεγαλύτερο ποσοστό της έρχεται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια.[55] Επομένως, ο συγκεκριμένος αισθητήρας είναι σε θέση να παρακολουθήσει με μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του ευαίσθητου υλικού, παρουσία αερίου. Η έρευνα και η ανάπτυξη που παράλληλα πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των μικρομηχανικών τεχνικών και διεργασιών (λιθογραφία, εγχάραξη κλπ.), παρείχε τη δυνατότητα παρασκευής ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων σε μορφολογία πολλαπλών συστάδων, με ελάχιστη απόσταση μεταξύ τους, έως και κάποιες εκατοντάδες νανόμετρα.



**Σχήμα 7:** Γεωμετρία ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων.

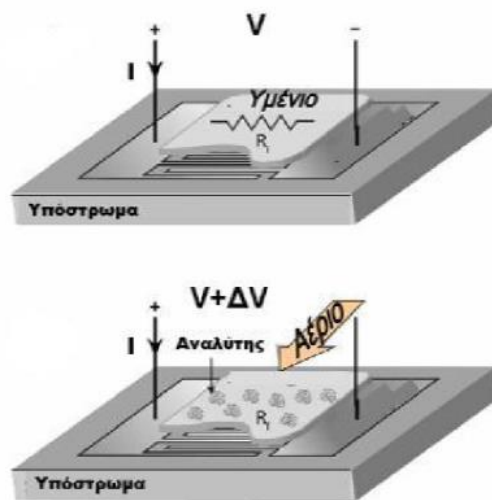
Το ευαίσθητο οργανικό υμένιο, το οποίο είναι είτε ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές, είτε κάποιο νανοσύνθετο πολυμερικής μήτρας, αρχικά εναποτίθεται πάνω σε μονωτικό υπόστρωμα. Στους περισσότερους χημικούς αισθητήρες το ρόλο του ευαίσθητου υμενίου αναλαμβάνει κατάλληλα επιλεγμένο πολυμερές, είτε ως μεμονωμένο υλικό, είτε ως συστατικό μήτρας νανοσύνθετου υλικού. Η επιλογή των πολυμερών βασίζεται κυρίως στην αλληλεπίδραση τους με πλήθος αερίων σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και στη δυνατότητα καθορισμού των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και στο χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Στην περίπτωση σύστασης νανοσύνθετων υλικών, στην πολυμερική μήτρα ενσωματώνεται διαφορετικής φύσης έγκλεισμα της τάξης του nm, για την παραγωγή συστήματος με ενισχυμένες ιδιότητες αλλά και για την εισαγωγή και εκμετάλλευση μηχανισμών αίσθησης αερίων.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό ενός αισθητήρα είναι το περίβλημα (package) μέσα στο οποίο θα συναρμολογηθεί. Το περίβλημα ενός αισθητήρα καθορίζεται από τις απαιτήσεις του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί. Τις περισσότερες φορές συνιστά όχι μόνο το φορέα του αισθητήρα αλλά και το μέσο προστασίας του από το περιβάλλον (υψηλή θερμοκρασία, διαβρωτική ατμόσφαιρα, ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές). Κατά συνέπεια, τα χαρακτηριστικά του περιβλήματος ενός αισθητήρα δύναται να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση του ίδιου του αισθητήρα, ιδίως στον χρόνο απόκρισής του. Τελικό κριτήριο για την τελική διαμόρφωση του αισθητήρα είναι το περιβάλλον μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί και η κρισιμότητα των μετρήσεων που πρόκειται να πραγματοποιηθούν.

## ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης, βασίζεται στη μεταβολή της αντίστασης του ευαίσθητου οργανικού υμενίου (bulk resistance) όταν ο αισθητήρας εκτεθεί στο περιβάλλον του αέριου αναλύτη που ανιχνεύεται. Τα μόρια του αέριου αναλύτη απορροφώνται κατά ένα μέρος από το πολυμερές και διαχέονται σε αυτό, επιδρώντας στο μηχανισμό αγωγιμότητας του υλικού, με αποτέλεσμα τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του.

Στην περίπτωση που το υμένιο είναι νανοσύνθετο πολυμερές με βάση το γραφένιο. Τα μόρια του αέριου αναλύτη απορροφώνται από το πολυμερές και διαχέονται σε αυτό. Ως εκ τούτου το πολυμερές διογκώνεται, η δε αύξηση του όγκου του έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του κλάσματος πλήρωσης όγκου ( $\phi$ ) και βάσει τις σχέσης : (3)  $\sigma_c = \sigma_f (\phi - \phi_c)^t$  την μείωση της αγωγιμότητας του. Δηλαδή αρχίζει να καταστρέφεται ο αγωγίμος δρόμος που έχει σχηματιστεί από το έγκλεισμα του γραφενίου.



**Σχήμα 8:** Αρχή λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα τύπου αντίστασης (chemoresistor) ηλεκτρόδια [56]

Στα πλαίσια της καλής λειτουργίας ενός αισθητήρα, η γρήγορη και ακριβής παρακολούθηση των μεταβολών της ηλεκτρικής αντίστασης παίζει σημαντικό ρόλο.

---

### 1.3.5 Η ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

---

Εξαιτίας της αλλαγής της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της προσρόφησης στην έκταση της επιφάνειάς του, την μεγάλη αγωγιμότητά του και τον χαμηλό θόρυβο Johnson, το γραφένιο έχει αποδειχθεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την ανίχνευση ποικιλίας αέριων αναλυτών. [57,58,59,60]

Επιπλέον, οι εφαρμογές του επεκτείνονται στη μέτρηση του pH [61], της πίεσης [62] της θερμοκρασίας [63] ακόμα, και στην ανίχνευση βιομορίων [64,65].

Η μεγάλη ανάπτυξη των νανοσύνθετων πολυμερών με γραφένιο ή παράγωγα του γραφενίου ως έγκλεισμα, οδήγησε την “έρευνα των χημικών αισθητήρων” στο να διερευνήσει το κατά πόσον υπάρχει η δυνατότητα ανίχνευσης αερίων ή ατμών διαφορών αναλυτών.

Υδατική διασπορά νανοσύνθετου πολυμερούς-γραφενίου (RGO/PSS) συντέθηκε με τη μέθοδο ανάμιξης διαλυτών για να κατασκευαστεί ένα υλικό με εφαρμογή ως αισθητήρας αερίων τύπου αντίστασης για ανίχνευση τριμεθυλαμίνη (TMA). Το παρασκευασμένο νανοσύνθετο πολυμερές είχε κατώφλι διήθησης κοντά στο 0,30% vol, με αγωγιμότητα 2,45 S / m. Η απόκριση αισθητήρα ήταν γραμμική από 23 έως 183 mg/L ( $r^2=0.95713$ ) και η ευαισθησία ήταν  $1.72 \times 10^{-3} \Delta R/R \text{ mg L}^{-1}$ . [66] . Σε άλλη έρευνα αποδείχθηκε ότι μία λεπτή μεμβράνη νανοσύνθετου πολυμερούς PMMA, αναμειγμένο με καλά διεσπαρμένα φύλλα γραφενίου, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας χημειοαντιστάτη για τον ευαίσθητο και επιλεκτικό προσδιορισμό ατμού φορμαλδεΐδης. Η τελική απόκριση του αισθητήρα στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδη ήταν γραμμική μεταξύ 0,05 και 5,0 ppm. Το όριο ανίχνευσης αυτής της συσκευής υπολογίζεται ίσο με 10 ppb. [67]

Νανοσύνθετα υλικά αποτελούμενα από οξειδίο του γραφενίου και Nafion χρησιμοποιήθηκαν ως αισθητήρες για την ανίχνευση των “επιπέδων ίχνους” τοξικών στοιχείων, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο. Παρατηρήθηκε ότι τα προκύπτοντα υμένα διαθέτουν υψηλή ευαισθησία προς μεταλλικά ιόντα και επιδεικνύουν ένα βελτιωμένο όριο ανίχνευσης στα  $0,02 \mu\text{gL}^{-1}$  για επιλεγμένα

μεταλλικά ιόντα.[68] Νανοσύνθετα γραφένιο/PANI έχουν επίσης κατασκευαστεί για εφαρμογές αισθήσεως υδρογόνου. Βρέθηκε ότι ο αισθητήρας βασισμένος στο συγκεκριμένο νανοσύνθετο υλικό είχε ευαισθησία 16,57% προς 1% H<sub>2</sub>. [69]

Ένας σύντομος πίνακας (3) νανοσύνθετων γραφενίου-πολυμερούς για την ανίχνευση διαφορετικών μορίων αερίου, παρουσιάζεται παρακάτω:

Είδος	Πολυμερές	Αέριο	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκριση (ΔR)	Χρόνος Απόκρισης (min)	Χρόνος αποκατάστασης (min)
Γραφένιο (PG)	Polyethyleneimine	CO <sub>2</sub>	3667	2,1%	10	10
	Poly pyrrole	H <sub>2</sub> O	-	138	0,25	0,33
	Polyaniline	NH <sub>3</sub>	20	3,65	0,85	0,35
	PMMA membrane	H <sub>2</sub>	2%	66,67%	1,81	5,52
Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO)	Nylon-6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	45	7,38%	1,67	-
	Polymethyl methacrylate	HCHO	2	13,7%	-	-
	Poly(3-hexylthiophene)	NH <sub>3</sub>	10	7,15%	1,34	8,1
	Polyaniline	NH <sub>3</sub>	50	31,7%	18	2
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	100	35,5%	11	54
		H <sub>2</sub>	10000	16,57%	-	-

**Πίνακας 3:** Περίληψη των παραμέτρων των αισθητήρων αερίου με βάση νανοσύνθετα υλικά γραφενίου / πολυμερών[70]

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ-ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

---

## 2.1 ΣΚΟΠΟΣ

---

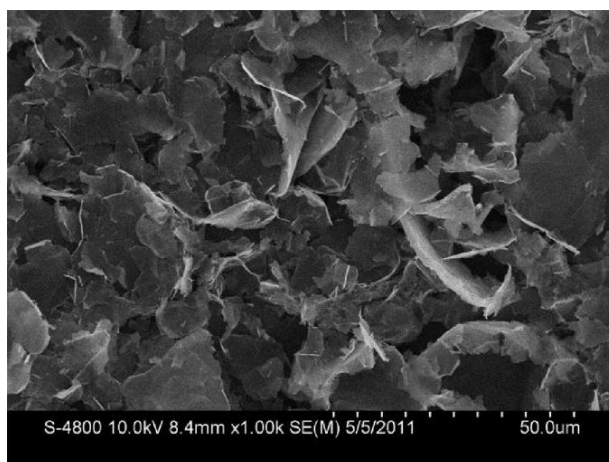
Στόχος, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, στόχος ήταν η παρασκευή, η μελέτη και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός αγώγιμων νανοσύνθετων, τα οποία αποτελούνται από πολυμερική μήτρα και GNP γραφένιο ως έγκλεισμα καθώς και η εύρεση του αιωρήματος με τη βέλτιστη ειδική αντίσταση για τη χρησιμοποίηση του σε διατάξεις αισθητήρων.

Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πόσο καλά διασπείρονται τα εγκλείσματα στην πολυμερική μήτρα. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία[71], παρατηρήθηκε πως η ανάμιξη διαλύματος οδηγεί σε χαμηλά κατώφλια διήθησης, ενώ πολύ κάλες διασπορές εγκλεισμάτων παρουσιάζει και ο *in situ* πολυμερισμός. Δεδομένου ότι οι δύο αυτές μέθοδοι (ανάμιξη διαλύματος – *in situ* πολυμερισμός) επέτρεψαν συνήθως καλύτερες διασπορές από την ανάμιξη τήγματος επιλέχθηκε, στην παρούσα εργασία, η μέθοδος ανάμιξης διαλυμάτων που αναπτύχθηκε από την ομάδα του Drzal [72] για την παρασκευή των αιωρημάτων νανοσύνθετων υλικών. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι η κατεργασία με υπερήχους διασπά τα συσσωματώματα GNP χωρίς να καταστρέφει τις αλυσίδες του πολυμερούς. Έτσι, το αιώρημα GNP/ πολυμερές /διαλύτης θα μπορούσε να επιτρέψει τον σχηματισμό ενός συνεχούς αγώγιμου δικτύου και θα παρουσίαζε ένα χαμηλότερο κατώφλι διήθησης στην καμπύλη αγωγιμότητας. Αποφασίσθηκε τα εγκλείσματα GNP να μην υποστούν επεξεργασία με δραστικές ομάδες στην επιφάνεια τους, παρόλο που πιθανώς θα είχαν καλύτερη διασπορά, διότι εκτιμήθηκε ότι με τον τρόπο αυτό θα έχαναν μέρος της αγωγιμότητας τους. Αυτό θα συνέβαινε επειδή θα άλλαζε η δομή της επιφάνειας τους και θα προσέγγιζε αυτή του GO.

---

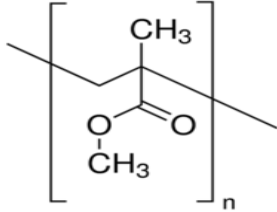
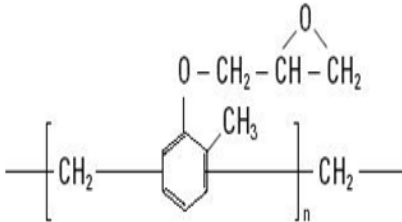
## 2.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Για την παρασκευή των αγώγιμων πολυμερών χρησιμοποιήθηκε σκόνη graphene nanoplatelets (GnP) της ACS Materials με πάχος μεταξύ 2-10 nm, διάμετρο περίπου 5 μm και 80000 S/m ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η μορφολογία του βιομηχανικού προϊόντος που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 9: Εικόνα από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) του GnP

Οι πολυμερικές μήτρες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Όνομασία πολυμερούς	Τύπος πολυμερούς	Εταιρία κατασκευής	Χημική δομή
PMMA – Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας Mw ~15000	Υδρόφοβο θερμοπλαστικό	ALDRICH chemistry	
Epoxy novolac (Epicote 164)	Υδρόφιλο θερμοσκλιρινομενο	Deutschen shell chemie	

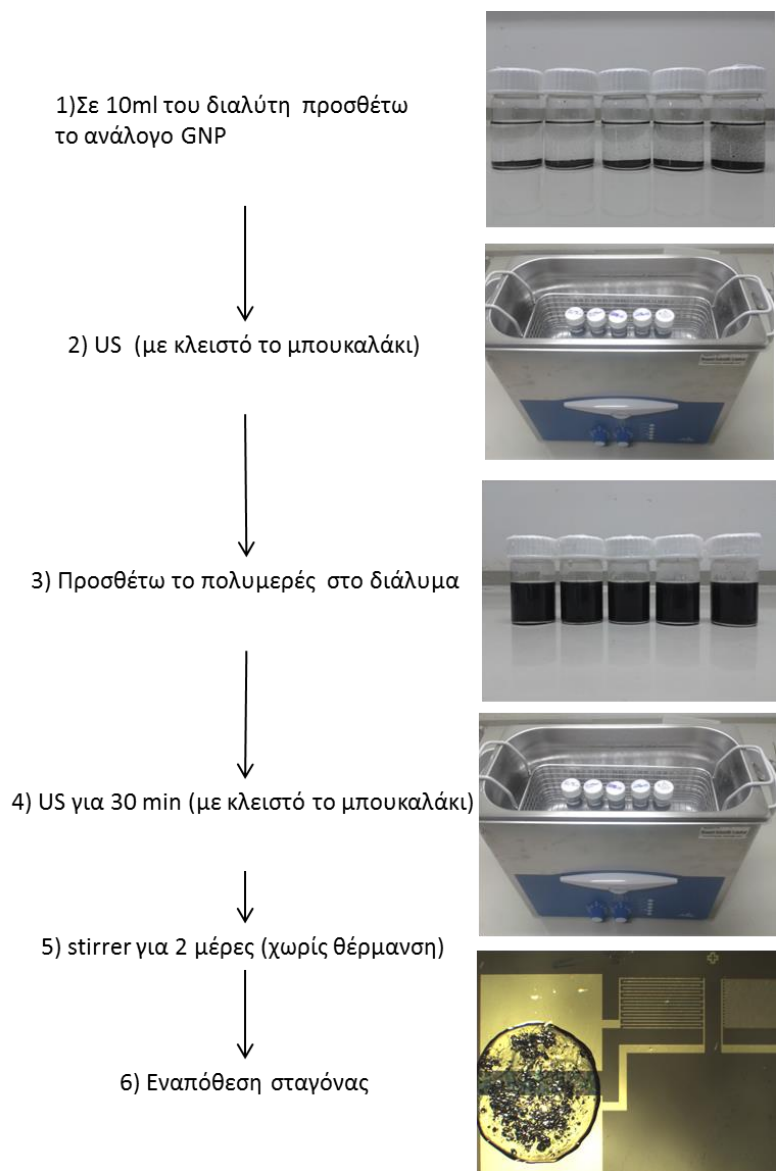
Πίνακας 4: Πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν

Η επιλογή των πολυμερικών αυτών υλικών έγινε με βάση το γεγονός ότι, αφενός μεν, κάποια από αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε διατάξεις αίσθησης αερίων και υπάρχουν ήδη για αυτά αναφορές σε δημοσιεύσεις, αφετέρου δε, διότι παρουσιάζουν ορισμένες εξαιρετικές ιδιότητες οι οποίες έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και έχει εξαχθεί πλήθος συμπερασμάτων για αυτές.

Μεταξύ των διαφόρων διαλυτών κατάλληλων για την διάλυση γραφενίου και παράγωγων του που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [73], επιλέχθηκαν το χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) και το τετραυδροφουράνιο (THF) ως ισχυροί διαλύτες καθώς και το μείγμα διαλυτών DEGDME/PGMEA (30:70) ως καλός και φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης. Ο διαλύτης DEGDME είναι κατάλληλος παράγοντας διασποράς για το GnP, ενώ το PGMEA αποτελεί καλό διαλύτη για το PMMA. Ο διαλύτης διμεθιλοφορμαλδεΐδη (DMF) παρότι καλός διαλύτης, απορρίφθηκε, διότι, πιθανώς θα μπορούσε να προκαλέσει αλλοιώσεις στα πολυμερή που θα χρησιμοποιούνταν ως μήτρα. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το chloroform Emsure® της acs iso reag και το Tetrahydrofuran της Riedel-de Haën.

Η παρασκευή των νανοσύνθετων αιωρημάτων πολυμερικής μήτρας για τα τρία πολυμερικά υλικά, περιλαμβάνει μια σειρά βημάτων. Το πρώτο εκ των οποίων είναι η διάλυση μιας ποσότητας GnP στον κατάλληλο διαλύτη που έχει επιλεγεί για το αντίστοιχο πολυμερές. Για την παρασκευή των αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκαν δοχεία των 20ml και ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

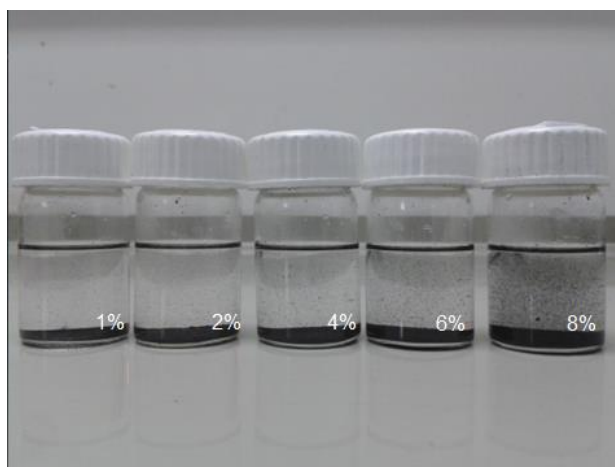




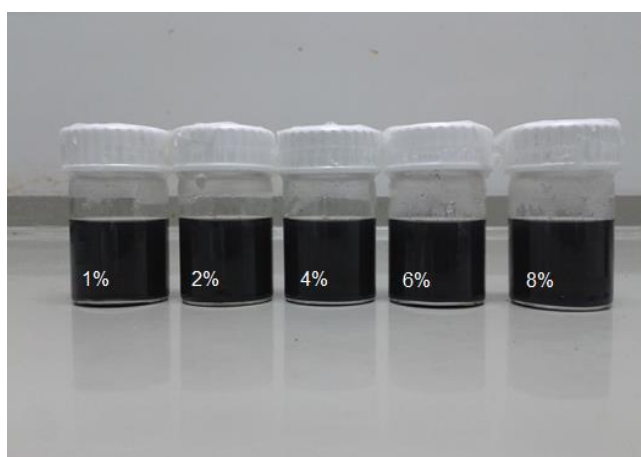
**Σχήμα 9:** Διαδικασία παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερών με GnP

Σε 10ml του διαλύτη προστίθεται η ανάλογη ποσότητα σκόνης GNP ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή συγκέντρωσης GnP-πολυμερούς όπως φαίνεται στην εικόνα 1. Τα δοχεία τοποθετούνται με κλειστό το καπάκι σε λουτρό υπερήχων (US) έτσι ώστε να διαχωριστούν τα συσσωματώματα του GnP. Η διαδικασία αυτή διαρκεί για 45 min και 5 ώρες για δυο διαφορετικές σειρές δειγμάτων. Επιπλέον, δοκιμάστηκαν και δυο διαφορετικές συσκευές, με διαφορετικές εντάσεις υπερήχων. Μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής (εικόνα 2), προστίθεται στα δοχεία το ανάλογο πολυμερές (Epicote ή PMMA). Μετά από αυτό, τα δοχεία επανατοποθετούνται σε US για 30 min ακόμα με κλειστό το μπουκαλάκι. Τέλος αναδεύονται σε μαγνητικό αναδευτήρα (stirrer)

για 2 μέρες χωρίς θέρμανση ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη το δυνατόν διασπορά του GnP και ομογενοποίηση του διαλύματος. Για τις ζυγίσεις των προκαθορισμένων ποσοτήτων χρησιμοποιείται ηλεκτρονικός ζυγός ακρίβειας 0.0001 g. Το σύνολο των ανωτέρω διεργασιών για την παρασκευή των προαναφερθέντων δειγμάτων αλλά και των δειγμάτων που ακολουθούν παρακάτω, πραγματοποιήθηκε στο Χημείο του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας του «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος». Όλες οι διαδικασίες έγιναν στο απαγωγό που βρίσκεται στο Χημείο, ενώ, για λόγους ασφαλείας, κατά την ζύγιση και μίξη των υλικών, έγινε χρήση κατάλληλης αναπνευστικής μάσκας.



**Εικόνα 10:** Δοχεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσύνθετου πολυμερούς GnP/Epoxy διαλυμένου σε  $\text{CHCl}_3$  πριν την επεξεργασία με υπέρηχους



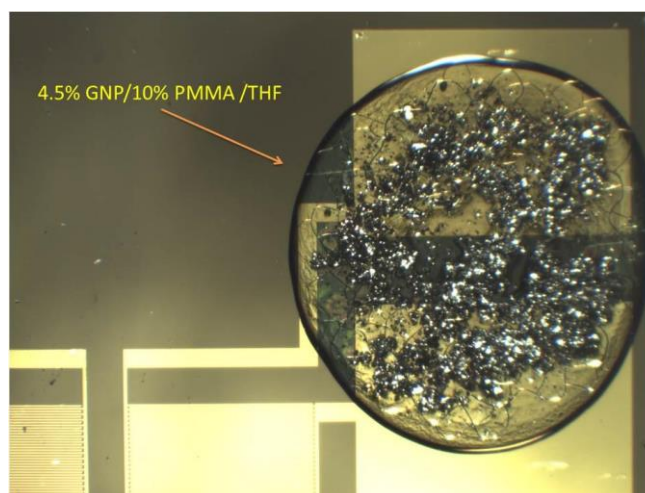
**Εικόνα 11:** Δοχεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσύνθετου πολυμερούς GnP/Epoxy διαλυμένου σε  $\text{CHCl}_3$  μετά την επεξεργασία με υπέρηχους

Έτσι παρασκευάστηκαν οι παρακάτω σειρές δειγμάτων (Πίνακας 5) ώστε να ακολουθήσει ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους και να επιλεγεί το ιδανικό αιώρημα που θα χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο ανίχνευσης του αισθητήρα.

Πολυμερές	Συγκέντρωση GnP στο πολυμερές (% w/w)	Συγκέντρωση Πολυμερούς στο διαλύτη (w/v)	Διαλύτης (10ml)	Χρόνος επεξεργασίας διαλύματος GnP σε US
PMMA	1-14	2%	CHCL <sub>3</sub>	45 min
PMMA	0.5-8	10%	THF	
PMMA	3-10	2%		
PMMA	1-14	10%	DEGDME/PGMEA	
Epoxy	1-10	2%	CHCL <sub>3</sub>	
Epoxy	1-10	20%		
Epoxy	1-8	2%	THF	
Epoxy	2-10		CHCL <sub>3</sub>	5h

**Πίνακας 5:** Σειρές δειγμάτων που παρασκευάστηκαν

Για κάθε νανοσύνθετο, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση με χρήση μικροπιπέτας σε υπόστρωμα Si / SiO<sub>2</sub> (wafer) με πάχος του διοξειδίου στα 2000 Å και πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού (Au) πάχους (5000 Å). Η ποσότητα που εναποτέθηκε με την μικροπιπέτα ήταν 1 μl. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε επιστρωμένο, έως ότου ο διαλύτης εξατμιστεί πλήρως. Οι πτητικοί διαλύτες (π.χ. THF) εξατμίζονται σε διάστημα μερικών δευτερολέπτων. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μια σταγόνα νανοσύνθετου περιεκτικότητας 4.5%(w/w) GnP σε PMMA πολυμερές. Το νανοσύνθετο ήταν διαλυμένο σε διαλύτη THF. Η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι 10%(w/v) PMMA σε THF διαλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη διαδικασία παραγωγής των δοκιμίων, δεν προηγήθηκε κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία των ηλεκτροδίων παρά μόνο ο καθαρισμός τους με ακετόνη.

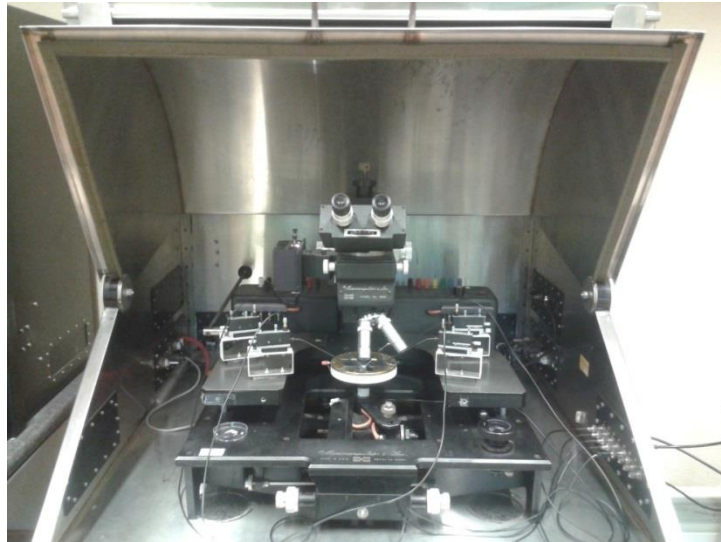


**Εικόνα 12:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου νανοσύνθετου πολυμερούς 4.5%(w/w) GnP/PMMA πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού

### 2.3 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

---

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων και την εύρεση των χαρακτηριστικών τάσης – ρεύματος με τη μέθοδο των δύο επαφών, χρησιμοποιήθηκε ο probe του ινστιτούτου νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος. Ο probe στον οποίο τοποθετούνται τα προς μέτρηση δείγματα φαίνεται στο Σχήμα. Διαθέτει οπτικό μικροσκόπιο για την σωστή τοποθέτηση των δειγμάτων, βάση που μετακινείται από μικρομετρική κλίμακα και έχει τρύπες παροχής κενού, που δημιουργείται από αντλία, για την καλή επαφή και στήριξη του δείγματος στην βάση. Τέλος διαθέτει ακόμα ακίδες που μέσω καλωδίων διασυνδέουν το δείγμα στον Prober. Από εκεί, μέσω καλωδίων BNC, συνεχίζεται η διασύνδεση με τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό.



**Εικόνα 13:** Prober ηλεκτρικού χαρακτηρισμού Μέτρηση ρεύματος – τάσης

Για την μέτρηση του ρεύματος σε συναρτήση με την τάσης στα δείγματα των νανοσύνθετων πολυμερών , χρησιμοποιήθηκε το αμπερόμετρο 4140B, pA meter/ DC Voltage Source, που απεικονίζεται στη παρακάτω εικόνα (14):



**Εικόνα 14:** Αμπερόμετρο 4140B, pA meter/ DC Voltage Source

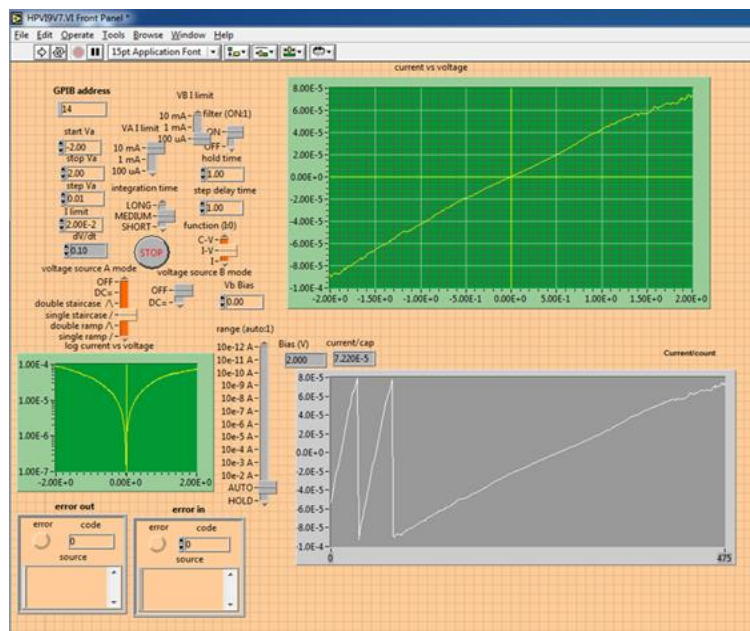
Επίσης χρησιμοποιείται κουτί, με την βοήθεια του οποίου, και βάσει της εσωτερικής του συνδεσμολογίας, το αμπερόμετρο που βρίσκεται μέσα στο όργανο 4140B, συνδέεται σε σειρά με το βολτόμετρο που βρίσκεται μέσα σε αυτό. Το κουτί απεικονίζεται στη παρακάτω εικόνα (15):



**Εικόνα 15:** Κουτί συνδεσμολογίας βολτομέτρου και αμπερομέτρου του οργάνου 4140B

Το κουτί συνδέεται με το 4140B, ως εξής: η υποδοχή I input του 4140B συνδέεται με την υποδοχή I του κουτιού, ώστε να μπορεί να μεταφέρει το ρεύμα. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση ρεύματος – τάσης, συνδέεται η ακίδα του Prober με το VA του 4140B και το υπόστρωμα με την υποδοχή VA στο κουτί.

Το πρόγραμμα Labview που χρησιμοποιείται είναι το HPV19V7, από όπου καθορίζονται η αρχική και η τελική εφαρμοζόμενη τάση και το βήμα μετάβασης μεταξύ τους. Για όλες τις σταγόνες νανοσύνθετου πολυμερούς επιλέχθηκε τάση από -2V έως 2V και το βήμα ορίστηκε στα 0.1 V



**Εικόνα 16:** Παράθυρο LabVIEW όπου φαίνονται οι παράμετροι .

Αφού καθορίσουμε τις παραμέτρους και πάρουμε τις μετρήσεις μας, έχουμε τη χαρακτηριστική I-V από την οποία συμπεραίνουμε το πόσο καλή ωμική

επαφή έχουμε για τα αγώγιμα υλικά διαφορετικής περιεκτικότητας που παρασκευάστηκαν και υπολογίζουμε την αντίσταση  $R_{ολ}$  κάνοντας linear fitting και βρίσκοντας την κλίση (slope).

Ισχύει:

$$\text{slope} = \frac{1}{R_{ολ}} \rightarrow R_{ολ} = \frac{1}{\text{slope}} \quad (14)$$

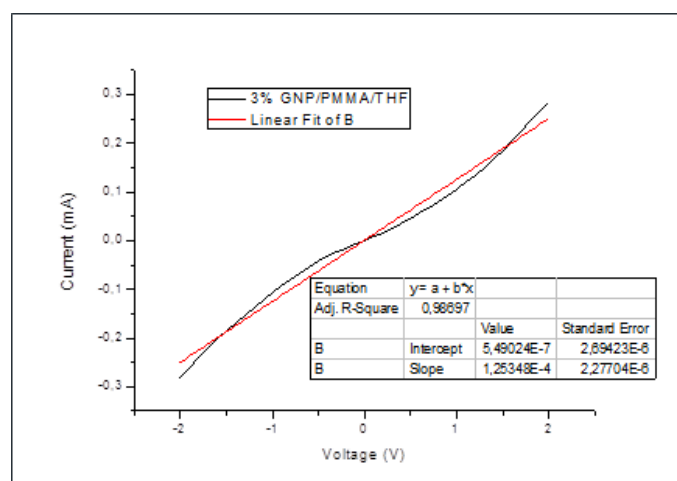
Η μέθοδος με την οποία υπολογίζεται η ειδική αντίσταση είναι η εξής:

Η τιμή της αντίστασης που υπολογίζεται από την κλίση αποτελεί τη συνολική αντίσταση  $R_{ολ}$  στο λεπτό υμένιο. Ισχύει λοιπόν:

$$\rho = \frac{R_{ολ} \cdot L \cdot t}{\text{gap}} \quad (15)$$

όπου L: το μήκος των ηλεκτροδίων που είναι καλυμμένα με τη σταγόνα, t: το πάχος της σταγόνας πάνω από τα ηλεκτρόδια και gap: η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η εύρεση ειδικής αντίστασης πάνω από το gap με χρήση μόνο της αντίστασης  $R_{ολ}$ .

Αφού έχει μετρηθεί η αντίσταση  $R_{ολ}$ , μπορεί πλέον να βρεθεί η ειδική αντίσταση  $\rho$  και άρα η αγωγιμότητα βάση του τύπου:  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  (16)

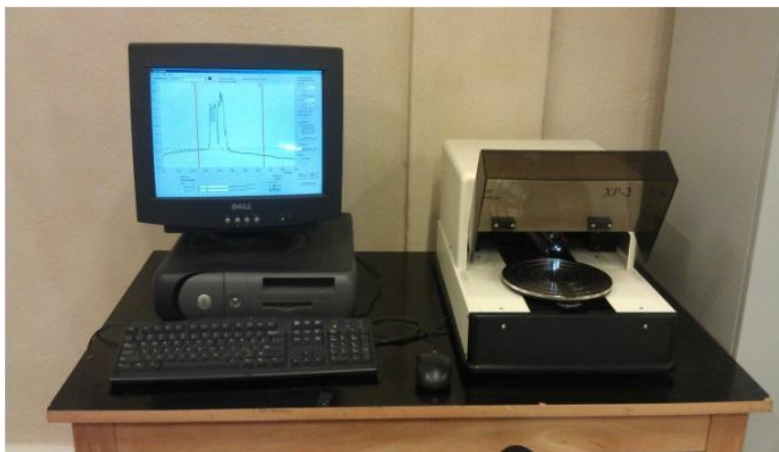


**Διάγραμμα 1:** Χαρακτηριστική ρεύματος τάσης I-V

Όπως είναι εμφανές από τον τύπο για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης, στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων υλικών, απαιτείται ο προσδιορισμός του πάχους των υμενίων που παρασκευάζονται και

εναποτίθενται σε ηλεκτρόδια καθώς και η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και το μήκος των ηλεκτροδίων που είναι καλυμμένα με τη σταγόνα. Για να μετρηθούν λοιπόν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο του καθαρού χώρου του ινστιτούτου νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, ενώ για τη μέτρηση του πάχους της κάθε σταγόνας έγινε χρήση του προφιλόμετρου του ίδιου ινστιτούτου.

Για τις μετρήσεις του πάχους των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε το προφιλόμετρο της εταιρείας Ambios Technology και συγκεκριμένα το μοντέλο XP-2, το οποίο μπορεί να μετρήσει δομές από 10 nm μέχρι και 100 μm. Το προφιλόμετρο ακίδας αποτελείται από δύο τμήματα: α) το χώρο του δείγματος όπου υπάρχει η ακίδα μέτρησης, τα αισθητήρια όργανα και η κάμερα και β), τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το όργανο αυτό εμφανίζεται αμέσως παρακάτω:



**Εικόνα 17:** Προφιλόμετρο ακίδας. Μοντέλο XP 2TM

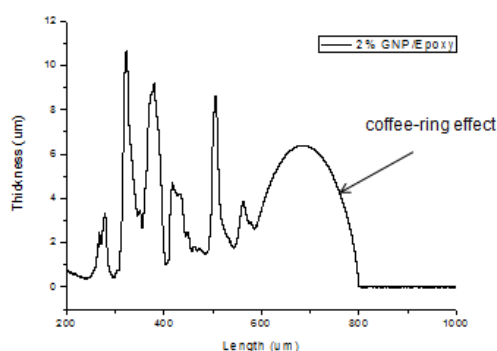
Ο χώρος του δείγματος, περιλαμβάνει:

1. Ακίδα πολύ μικρής τελικής διατομής, έτσι ώστε η επαφή με την επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου να είναι όσο το δυνατόν ανεπαίσθητη και να μη χαράζει το υμένιο. Επίσης, όσο πιο λεπτή είναι η κεφαλή της ακίδας τόσο πιο ακριβής είναι η μέτρηση.
2. Επιφάνεια τοποθέτησης του δείγματος, η οποία μετακινείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχοντας τη δυνατότητα μέτρησης του πάχους σε οποιοδήποτε σημείο του δοκιμίου.

Οι ρυθμίσεις που γίνονται στο χώρο του δείγματος αφορούν κυρίως την κλίση της επιφάνειας τοποθέτησης του δείγματος.



Οι ρυθμίσεις που γίνονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή αφορούν: το είδος του «βήματος», το μήκος του προφίλ, την ταχύτητα σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα και τέλος, την πίεση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του υμενίου. Μέσω του υπολογιστή δίνεται η εντολή σάρωσης του δείγματος και τελικά μετράται το πάχος από την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση. Ενδεικτικό διάγραμμα προφιλόμετρου στο οποίο απεικονίζονται οι υψομετρικές διαφορές μεταξύ των περιοχών του νανοσύνθετου δείγματος παρουσιάζεται παρακάτω:



**Διάγραμμα 2:** Προφίλ σταγόνας 2% w/w Epoxy /  $\text{CHCl}_3$

Στο προφίλ των σταγόνων διακρίνονται οι απότομες κορυφές που αναπαριστούν τα φύλλα του GNP. Τα οποία, είτε βρίσκονται κάθετα στο δήγμα είτε προεξέχουν πτυχώσεις αυτών. Επίσης παρατηρείται και το φαινόμενο του δακτυλίου (coffee-ring effect) που είθισται να εμφανίζεται κατά την εναπόθεση σταγόνων πολυμερούς.[74] Οι μετρήσεις του πάχους του νανοσύνθετου έλαβαν χώρα στο σημείο που δεν υπάρχουν οι απότομες κορυφές ή το coffee-ring effect.

Οι μετρήσεις του μήκους των ηλεκτροδίων που είναι καλυμμένα με τη σταγόνα καθώς και οι μετρήσεις της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων των νανοσύνθετων σταγόνων πολυμερούς πραγματοποιήθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο MX51 της Olympus. Σε αυτό σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι για κάθε διαφορετική συγκέντρωση GnP κάθε διαφορετικού νανοσύνθετου εναποτέθηκαν και μετρήθηκαν τρεις σταγόνες.

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με εφαρμογή συνεχούς διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια και την μέτρηση της έντασης του ρεύματος, για κάθε βήμα εφαρμοζόμενης τάσης. Από τις ληφθείσες τιμές

κατασκευάστηκαν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα I-V, ενώ από την κλίση των ευθειών υπολογίστηκε η αντίσταση για κάθε νανοσύνθετο υμένιο.

## 2.4 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

---

Όσον αφορά τον μηχανισμό της αγωγιμότητας (και παράλληλα μηχανισμό της ειδικής αντίστασης), αυτός βασίζεται στη δημιουργία των αγωγίμων δρόμων (conductive paths) λόγω percolation του GnP. Αυξάνοντας την αναλογία του GnP προς το πολυμερές αρχίζει να σχηματίζεται ένα συνεχές αγωγίμο δίκτυο μέσα στο νανοσύνθετο υλικό. Αυτό που αναμένεται είναι μια απότομη μείωση της ειδικής αντίστασης κοντά στο percolation threshold και άρα μια απότομη αύξηση της αγωγιμότητας. Η θεωρητική τιμή του κατωφλίου αγωγιμότητας για GnP υπολογίστηκε κοντά στο 0.5 vol%. [75]

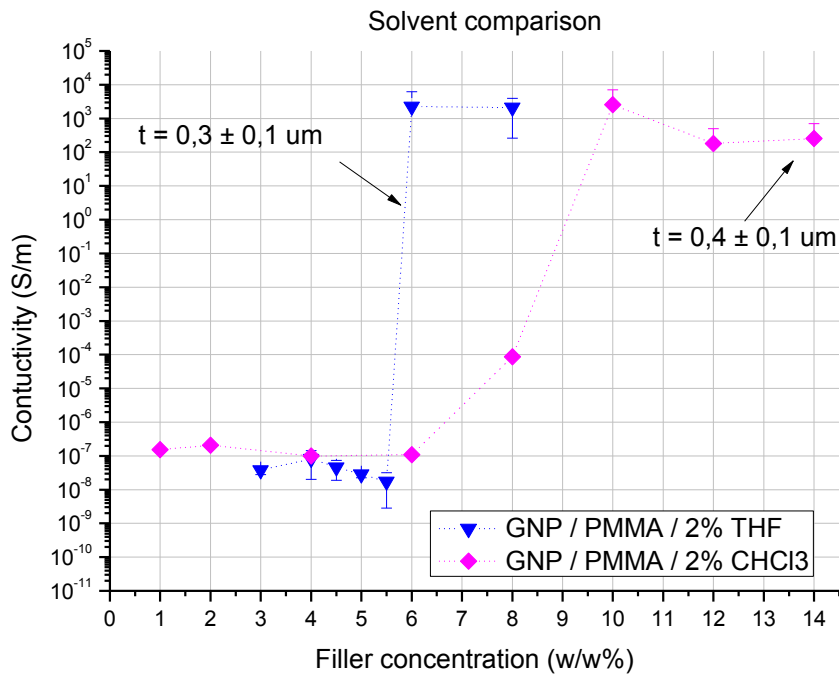
Από την εφαρμογή της μεθόδου των δύο επαφών, που επαναλαμβάνεται για κάθε σταγόνα νανοσύνθετου υλικού όπου και σημειώνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του, κατασκευάζεται το διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς των νανοσύνθετων, συναρτήσεως της περιεκτικότητας κατά βάρος σε αγωγίμο έγκλεισμα. Στη συνέχεια της εργασίας, παρουσιάζονται οι καμπύλες αγωγιμότητας για τα νανοσύνθετα με τις δύο διαφορετικές μήτρες και ανλύονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν

Έχοντας επιλέξει, όπως προαναφέρθηκε, τους διαλύτες  $\text{CHCl}_3$  και THF, παρασκευάστηκαν αρχικά τέσσερις σειρές δειγμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων GnP, δύο για κάθε μια πολυμερική μήτρα (PMMA, Epoxy novolac), με σκοπό να διερευνηθεί ποιος διαλύτης είναι καταλληλότερος για την κάθε πολυμερική μήτρα. Για την κάθε σειρά ακολουθήθηκε η διαδικασία παρασκευής που αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.1. και έτσι προέκυψαν οι εξής σειρές:

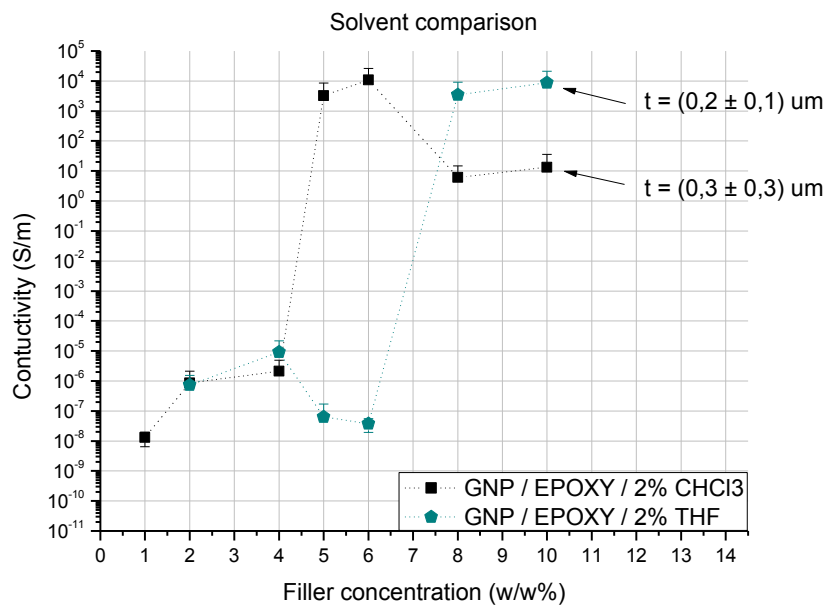
1. GnP/PMMA 2%(w/v)PMMA/THF
2. GnP/PMMA 2%(w/v)PMMA/  $\text{CHCl}_3$
3. GnP/Epoxy 2%(w/v)Epoxy/  $\text{CHCl}_3$
4. GnP/Epoxy 2%(w/v)Epoxy/THF

Δημιουργήθηκαν λοιπόν οι παρακάτω καμπύλες αγωγιμότητας ύστερα από Από την επεξεργασία των δεδομένων του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και των

διαστατικών μετρήσεων παίρνουμε τις παρακάτω καμπύλες αγωγιμότητας. Το κάθε σημείο της καμπύλης είναι ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων για μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης του εκάστοτε αιωρήματος.



**Διάγραμμα 3:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα PMMA με συγκέντρωση 2%(w/v) σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub> και THF αντίστοιχα



**Διάγραμμα 4:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα Epoxy novolac με συγκέντρωση 2%(w/v) σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub> και THF αντίστοιχα

Από τα δύο αυτά διαγράμματα (3,4) καθίσταται εμφανές , καθώς το κατώφλι αγωγιμότητας είναι χαμηλότερο, πως καταλληλότερος διαλύτης για τη πολυμερική μήτρα PMMA είναι ο διαλύτης THF . Ενώ για το Epoxy το χλωροφόρμιο  $\text{CHCl}_3$ . Έχοντας λοιπόν εξάγει αυτό το συμπέρασμα ακολούθησαν οι παρασκευές ακόμα μερικών σειρών δειγμάτων με σκοπό να διερευνηθεί το ιδανικό πάχος τής σταγόνας του νανοσύνθετου καθώς και ο βέλτιστος χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο λουτρό υπερήχων.

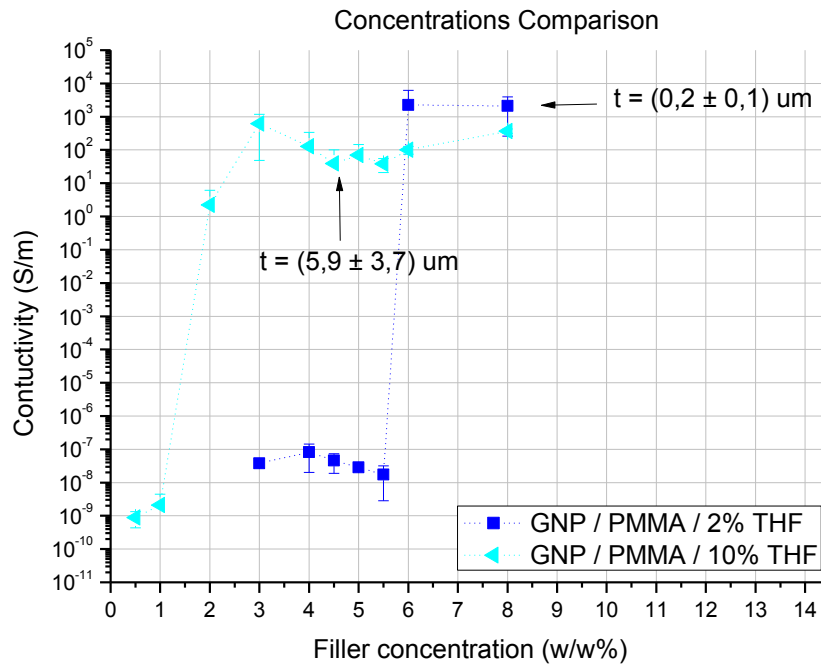
## 2.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

---

### 2.5.1 PMMA

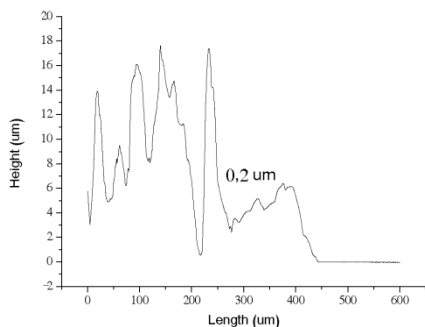
---

Λαμβάνοντας λοιπόν υπ' όψη τα παραπάνω συμπεράσματα παρασκευάστηκαν δυο επιπλέον σειρές δειγμάτων έχοντας ως πολυμερική μήτρα το PMMA. Αρχικώς παρασκευάστηκε, με την προαναφερθείσα διαδικασία, ένα πυκνότερο αιώρημα του νανοσύνθετου πολυμερούς στον διαλύτη THF που είχε επιλέγει ως καταλληλότερος . Το πυκνότερο αιώρημα (10% w/v PMMA/THF) οδηγούσε σε μεγαλύτερο πάχος σταγόνας κατά την εναπόθεσή του με την πιπέτα ακριβείας. Ο μέσος όρος του πάχους (t) για τα αραιά αιωρήματα μετρήθηκε στα  $(0,2 \pm 0,1)$  μm και στα  $(5,9 \pm 3,7)$  μm για τα πυκνότερα. Έτσι, με αυτό τον τρόπο, θα ήταν δυνατό να διερευνηθεί κατά πόσο το πάχος θα επηρέαζε το κατώφλι αγωγιμότητας και με ποιον τρόπο. Ακολούθως παρασκευάστηκε και μια σειρά με το μείγμα διαλυτών DEGDME/PGMEA σε αναλογία (30:70) με σκοπό να διερευνηθεί η συμπεριφορά της καμπύλης αγωγιμότητας και να υπολογιστεί το κατώφλι αγωγιμότητας για το φιλικό προς το περιβάλλον μείγμα διαλυτών. Η συγκέντρωση του PMMA ήταν 10% (w/v) στους διαλύτες. Έπιτα από την παρασκευή των αιωρημάτων και την επεξεργασία των δεδομένων του ηλεκτρικού τους χαρακτηρισμού καθώς και των διαστατικών μετρήσεών τους, δημιουργήθηκαν οι παρακάτω καμπύλες αγωγιμότητας. (Το κάθε σημείο της καμπύλης είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων για μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης του εκάστοτε αιωρήματος.)

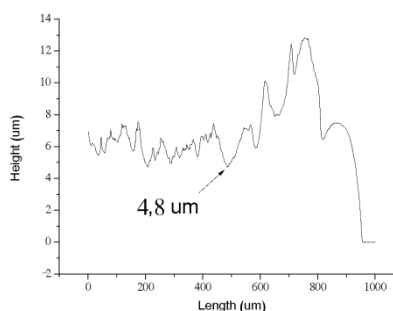


**Διάγραμμα 5:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα PMMA με συγκέντρωση πολυμερούς 2% και 10%(w/v) αντίστοιχα, σε διαλύτη THF.

Στο διάγραμμα (5) φαίνεται ξεκάθαρα πως το κατώφλι αγωγιμότητας μειώθηκε κατά πολύ μεγάλο βαθμό στην καμπύλη με το παχύτερο υμένιο. Το μέσο πάχος της σταγόνας νανοσύνθετου πολυμερούς  $t$  μετρήθηκε  $t = (0,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$  για το αραιό, ενώ για το πυκνό,  $t = (5,9 \pm 3,7) \mu\text{m}$ . Το φαινόμενο αυτό έρχεται σε αντιδιαστολή με την βιβλιογραφία[76]. Που προβλέπει χαμηλότερα κατώφλια αγωγιμότητας με την μείωση του πάχους. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό, κατά την γνώμη του γράφοντος την παρούσα, σχετίζεται με το γεγονός ότι το αραιό διάλυμα δημιουργούσε πολύ λεπτές σταγόνες με αποτέλεσμα το GnP να μην μπορεί να διασπαρθεί ομοιογενώς και να είναι δυσκολότερο να δημιουργήσει αγωγίμους δρόμους. Τα προφίλ δυο σταγόνων ίδιας συγκέντρωσης GnP (8% w/w) σε πολυμερές PMMA, αλλά διαφορετικής συγκέντρωσης πολυμερούς στον ίδιο διαλυτή THF, ενισχύουν τον ανωτέρω συλλογισμό (διάγραμμα ).



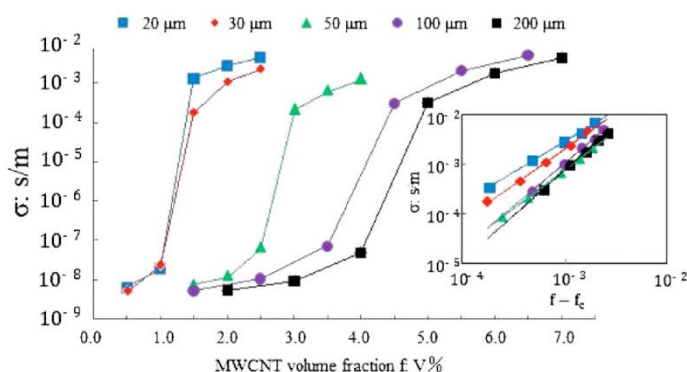
A)



B)

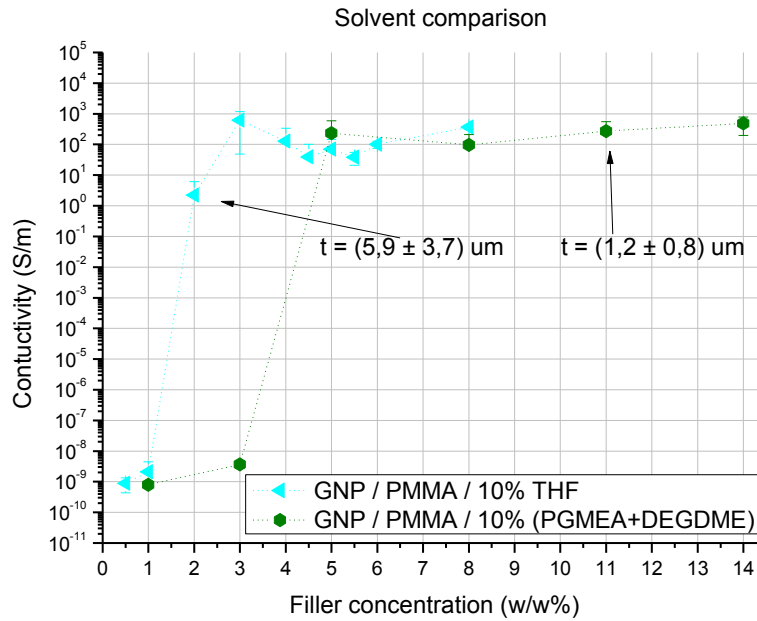
**Διάγραμμα 6:** Προφίλ σταγόνας νανοςύνθετου (8% w/w GnP/PMMA ) A) με συγκέντρωση PMMA 2% w/v σε THF. B) με συγκέντρωση PMMA 10% w/v σε THF

Επιπρόσθετα η δυσκολία του χειρισμού της σταγόνας με την μικροπιπέτα του αραιού αιωρήματος λόγω της μεγάλης πηχικότητας του διαλύτη, θεωρείται ότι οδηγούσε σε περισσότερα στατιστικά αποτελέσματα. Τέλος, τα πάχη που πραγματεύεται η βιβλιογραφία είναι κατά πολύ μεγαλύτερα από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν (διάγραμμα ).



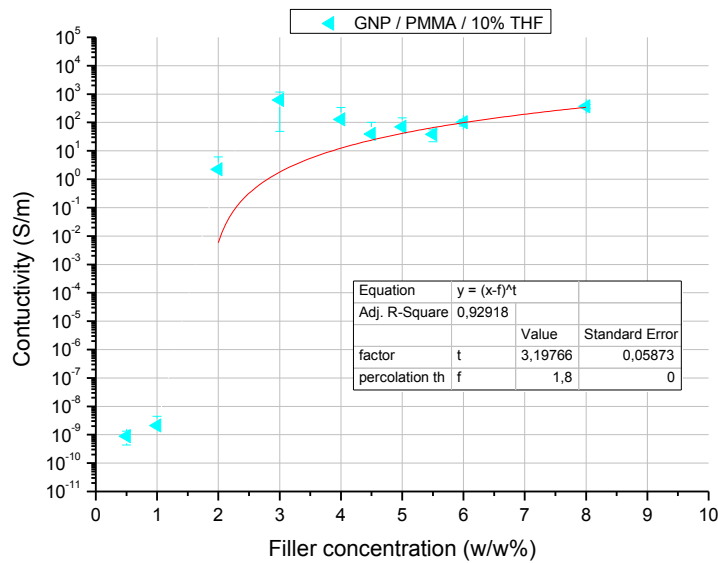
**Διάγραμμα 7:** Εξάρτηση του λογαρίθμου της dc αγωγιμότητας μεμβρανών με διαφορετικά πάχη, σε συνάρτηση με το κλάσμα όγκου πολυστρωματικών ράβδων γραφενίου.

Στο σημείο αυτό, και με σκοπό την διερεύνηση των τιμών του κατωφλίου αγωγιμότητας για ένα σκληρό και έναν φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτη, παρουσιάζονται σε σύγκριση οι καμπύλες αγωγιμότητας πυκνών αιωρημάτων νανοςύνθετων PMMA σε διαλύτη THF και μείγμα διαλυτών DEGDM/PGMEA σε αναλογία (30:70). Διάγραμμα.



**Διάγραμμα 8:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα PMMA με συγκέντρωση πολυμερούς 10%(w/v), σε διαλύτη THF και μείγμα διαλυτών DEGDME/PGMEA αντίστοιχα.

Παρατηρείται λοιπόν, πως το κατώφλι αγωγιμότητας είναι μικρότερο για τον σκληρό διαλύτη από ότι για το μείγμα φιλικών προς το περιβάλλον διαλυτών. Το πυκνό διάλυμα PMMA σε THF διαλύτη παρουσιάζει ως εκ τούτου το χαμηλότερο κατώφλι αγωγιμότητας. Στα σημεία του διαγράμματος πραγματοποιήθηκε προσαρμογή (fitting) για την εύρεση της καταλληλότερης καμπύλης, σύμφωνα με τη σχέση  $\sigma_c = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t$ . Συγκεκριμένα η εξίσωση προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα, έπειτα από τη διαδοχική μεταβολή της παραμέτρου  $\varphi_c$  για την αναζήτηση της καλύτερης καμπύλης, που διέρχεται από τα σημεία του διαγράμματος λογαριθμικής κλίμακας. Η τελική εύρεση της καλύτερης καμπύλης, παρείχε την πληροφορία για το κατώφλι αγωγιμότητας  $\varphi_c$  σε περιεκτικότητα κατά βάρος, καθώς και για την τιμή του κρίσιμου εκθέτη  $t$ .



**Διάγραμμα 9:** Καμπύλη αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα PMMA με συγκέντρωση πολυμερούς 10%(w/v) με προσαρμογή της σχέσης  $\sigma_c = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t$ .

Το  $\varphi_c$  υπολογίστηκε στο 1,8 (wt%) συγκέντρωσης GNP στο πολυμερές έναντι 1,2(wt%) της βιβλιογραφίας και ο παράγοντας υπολογίστηκε  $t \sim 3,2$ . Η τιμή του κρίσιμου εκθέτη είναι αρκετά μεγαλύτερη από την τιμή ( $t \approx 2.4$ ) που αναφέρεται για σύστημα GnP/PMMA παρασκευασμένο με in-situ πολυμερισμό [77]. Έχει βρεθεί ότι οι υψηλές τιμές του παράγοντα ( $t$ ) συνήθως λαμβάνουν χώρα σε ακραίες γεωμετρίες των αγωγίμων σωματιδίων που οδηγούν σε διαφορετικούς εκθέτες [78].

## 2.5.2 EPOXY

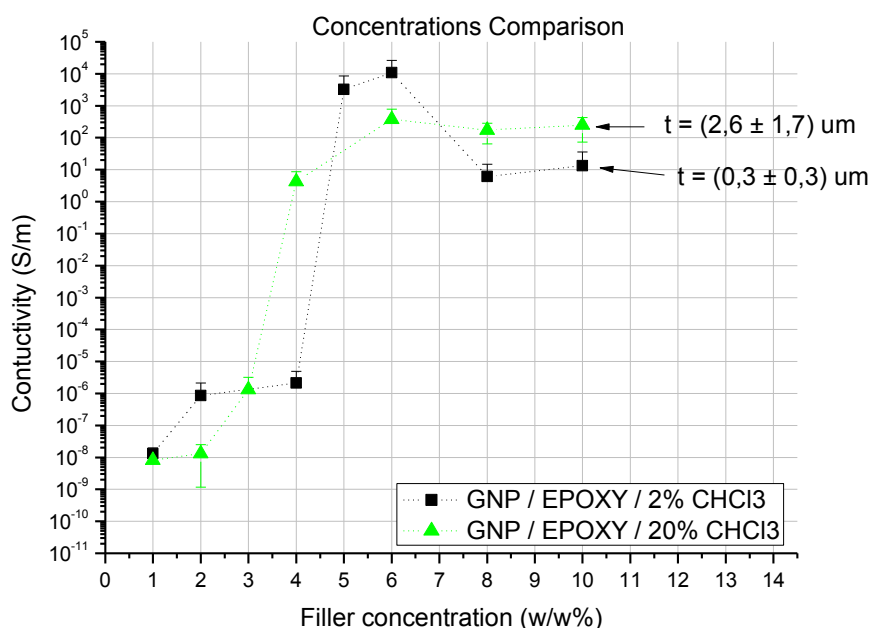
Παρόμοια στάδια έλαβαν χώρα και όσον αφορά τα αιωρήματα με μήτρα PMMA. Παρασκευάστηκαν στην περίπτωση της μήτρας Epoxy novolac δύο ακόμα σειρές δειγμάτων και σε αυτή την περίπτωση ελήφθησαν υπ' όψη τα συμπεράσματα της διερεύνησης των διαλυτών. Έτσι για τις δυο αυτές σειρές χρησιμοποιήθηκε ο διαλύτης χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία παρασκευής.

Στη πρώτη περίπτωση λοιπόν παρασκευάστηκε σειρά αιωρημάτων με διάφορες περιεκτικότητες GnP ως έγκλεισμα και 20%(w/v) περιεκτικότητα της πολυμερικής μήτρας στον διαλύτη. Το πυκνότερο αιώρημα (20% w/v



Εροxy/ $\text{CHCl}_3$ ) και σε αυτή την περίπτωση οδηγούσε σε μεγαλύτερο πάχος σταγόνας κατά την εναπόθεση του με την πιπέτα ακριβείας. Ο μέσος όρος του πάχους ( $t$ ) για τα αιωρήματα μετρήθηκε στα  $(0,3 \pm 0,3)$   $\mu\text{m}$  για τα αραιά και  $(2,6 \pm 1,7)$   $\mu\text{m}$  για τα πυκνότερα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την εναπόθεσή του, το νανοςύνθετο με μήτρα Εροxy σχημάτιζε εν γένει λεπτότερες και πλατύτερες σταγόνες από ότι το νανοςύνθετο με μήτρα PMMA, για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι το Εροxy είναι υδρόφιλο και έχει καλύτερη επαφή με το υδρόφιλο επίσης υπόστρωμα.

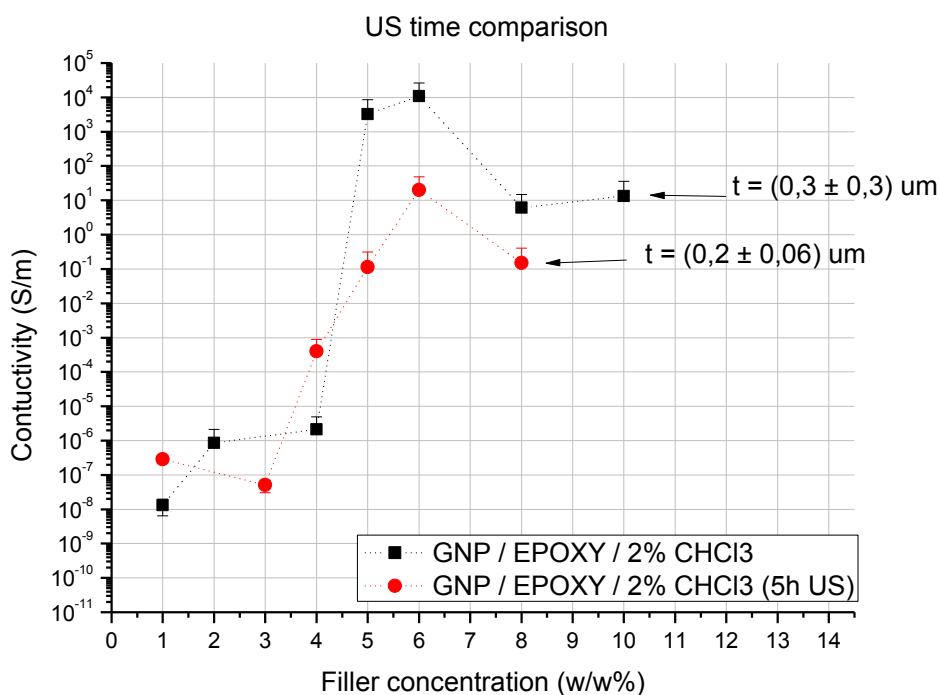
Στην δεύτερη περίπτωση παρασκευάστηκε άλλη μια σειρά με περιεκτικότητα 2% (w/v) της πολυμερικής μήτρας στον διαλύτη μόνο που αυτή τη φορά η διεργασία με τους υπερήχους για το αιώρημα GnP διαλύτης (δεύτερο βήμα) διήρκεσε 5 ώρες. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν η διερεύνηση του κατά πόσο ο παραπάνω χρόνος έκθεσης του αιωρήματος στους υπερήχους θα επηρέαζε το κατώφλι αγωγιμότητας και με ποιον τρόπο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα επόμενα δυο διαγράμματα. Το κάθε σημείο της καμπύλης και σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων για μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης GnP του εκάστοτε αιωρήματος.



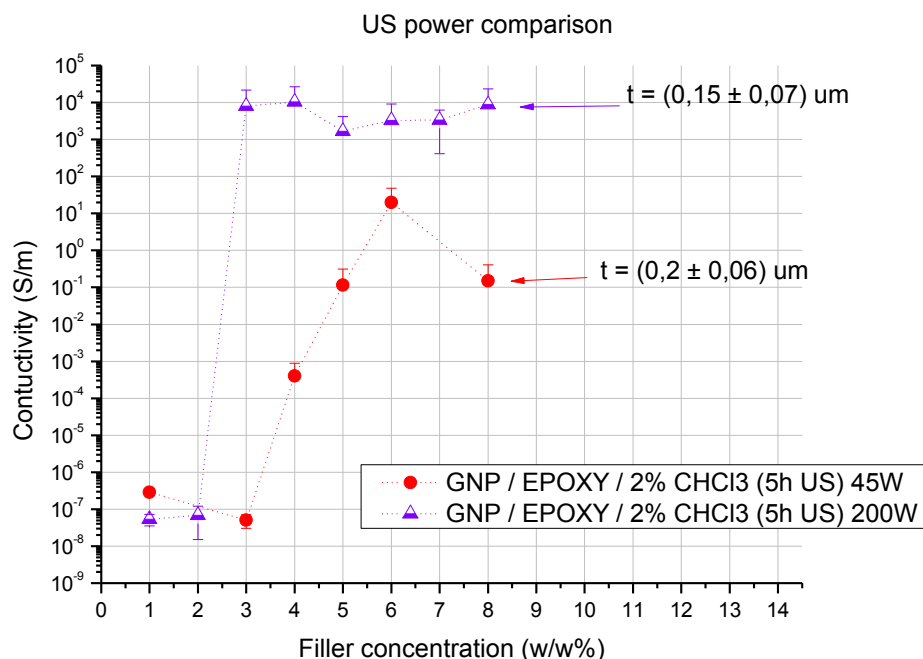
**Διάγραμμα 10:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα Εροxy που διαλύεται με συγκέντρωση του πολυμερούς 2% και 20%(w/v) αντίστοιχα, σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$ .

Στο διάγραμμα (10) γίνεται εμφανές πως όπως και στη περίπτωση του νανოსύνθετου GnP/ PMMA οι σταγόνες με το μεγαλύτερο πάχος παρουσιάζουν μικρότερο κατώφλι αγωγιμότητας . Η διαφορά στο κατώφλι αγωγιμότητας δεν είναι τόσο μεγάλη όπως στην περίπτωση του PMMA. Πιθανώς αυτό οφείλεται και στο ότι το πάχος της στασιγόνας δεν ήταν κατά πολύ μεγαλύτερο, λόγω της υδροφιλικότητας του Epoxy, για τις δύο διαφορετικές περιεκτικότητες 2 – 20% w/v. Για παράδειγμα το πάχος για το νανοςύνθετο GnP/PMMA μεταβλήθηκε, με την αύξηση της συγκέντρωσης, κατά περίπου 5,7 μm ενώ για το GnP/Epoxy κατά περίπου 2,3 μm.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα των καμπύλων αγωγιμότητας των δυο διαφορετικών χρόνων επεξεργασίας με υπέρηχους 45 W (45 λεπτά - 5 ώρες) του αιωρήματος GnP/CHCL<sub>3</sub> για ίδιες συγκεντρώσεις πολυμερούς Epoxy στον ίδιο διαλύτη. Επίσης παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα για δυο διαφορετικές ισχύς υπερήχων 45 και 200 W.



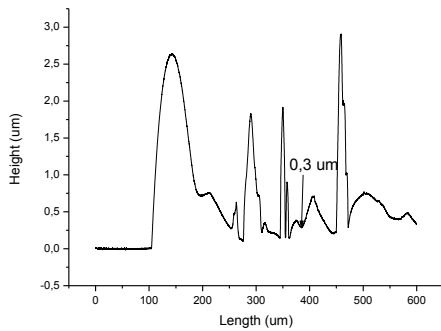
**Διάγραμμα 11:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα Epoxy novolac με συγκέντρωση του πολυμερούς 2%(w/v) σε διαλύτη CHCL<sub>3</sub>. Για δυο διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας με υπέρηχους



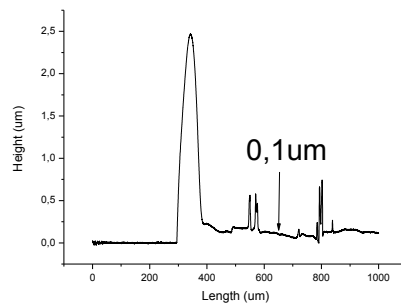
**Διάγραμμα 12:** Καμπύλες αγωγιμότητας για πολυμερική μήτρα Epoxy novolac με συγκέντρωση του πολυμερούς 2%(w/v) σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub>. Για δυο διαφορετικές ισχύες, 45 και 200 W, επεξεργασίας με υπέρηχους

Στο πρώτο διάγραμμα (11) αυτό παρατηρούμε πως το το κατώφλι αγωγιμότητας πρακτικά δεν έχει μετατοπιστεί. Η μόνη αλλαγή που παρατηρείται είναι η διάφορα της κλίσης στην περιοχή όπου τα νανοσύνθετα υλικά αρχίζουν να περνάνε από την μονωτική στην αγωγίμη φάση. Η διάφορα της κλίσης αυτής σχετίζεται με το παράγοντα  $t$  της σχέσης  $\sigma_c = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t$ . Ο τελευταίος, αποτελεί έναν εκθέτη κλίμακας, για την αγωγιμότητα, που εξαρτάται από τις διαστάσεις. Ο παράγοντας αυτός, κατά την επεξεργασία με τους υπερήχους, πιθανώς άλλαξε, διότι διαχωρίστηκαν καλύτερα τα συσσωματώματα του GnP και δημιουργήθηκαν μικρότερα σε διαστάσεις εγκλείσματα.

Παρατηρείται, στο δεύτερο διάγραμμα (12), πως το κατώφλι αγωγιμότητας είναι μικρότερο για την επεξεργασία με υπέρηχους 200 W. Το έγκλεισμα έχει διασπαρθεί καλύτερα με την μεγαλύτερη ισχύ γεγονός που επιβεβαιώνεται και από προφίλ των σταγόνων διάγραμμα (13) .



a)



b)

**Διάγραμμα 13:** Προφίλ των σταγόνων 2% GnP / Epoxy / CHCL<sub>3</sub> a) με κατεργασία υπερήχων 5 h στα 45 W και b) με κατεργασία υπερήχων 5 h στα 200 W

## 2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκεντρώνοντας τις παρατηρήσεις των διαγραμμάτων των καμπύλων αγωγιμότητας καταλήγουμε αρχικά στο συμπέρασμα ότι, καταλληλότερος, διαλύτης από αυτούς που δοκιμάστηκαν, για τα νανოსύνθετα με πολυμερική μήτρα PMMA είναι το THF ενώ για την πολυμερική μήτρα Epoxy νονολας το χλωροφόρμιο. Σχετικά με το πάχος της σταγόνας παρατηρήθηκε και στις δυο περιπτώσεις της πολυμερικής μήτρας πως οι πυκνότερες -και άρα παχύτερες- σταγόνες παρουσιάζουν μικρότερα κατώφλια αγωγιμότητας, ειδικότερα στην περίπτωση της μήτρας του PMMA. Επίσης έγινε εμφανές πως ο περισσότερος χρόνος επεξεργασία με υπερήχους των αιωρημάτων οδηγεί σε προδευτική αλλαγή της αγωγιμότητας (αλλαγή κλίσης). Ενώ η κατεργασία με μεγαλύτερη ισχύ υπερήχων οδηγεί σε χαμηλότερο κατώφλι διήθησης.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί μία γενική παρατήρηση για σχεδόν όλες τις καμπύλες αγωγιμότητας: Κατά την αγωγή φάση αρχικά παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας και στην συνέχεια μικρότερες. Στην βιβλιογραφία, έχει διαπιστωθεί πως αναφέρεται παρόμοια πτώση της αγωγιμότητας για πολυμερή που περιέχουν είτε γραφένιο είτε νανოსωλήνες άνθρακα.[72] Επίσης, είναι πιθανό να επανασυσσωματώνεται το GnP σε υψηλές συγκεντρώσεις καταστρέφοντας την συνέχεια του αγωγικού δικτύου.

Τέλος, βάσει των διαγραμμάτων αυτών θα ακολουθήσει η επιλογή των ιδανικότερων συγκεντρώσεων εγκλείσματος GnP σε δεδομένη πολυμερική μήτρα, με σκοπό, εν συνεχεία, την σχηματοποίηση της σταγόνας και τη χρήση

της ως στοιχείο ανίχνευσης του αισθητήρα. Κριτήριο για την επιλογή αυτή θα είναι η σταγόνα του νασύνθετου η οποία θα πρέπει να βρίσκεται στην αγωγή φάση και κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας ώστε να μπορούν να είναι μετρήσιμες από την διάταξη οι μεταβολές της αντίστασης κατά την ρόφηση των προς μέτρηση αέριων αναλυτών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ -GNP

---

### 3.1 ΣΚΟΠΟΣ

---

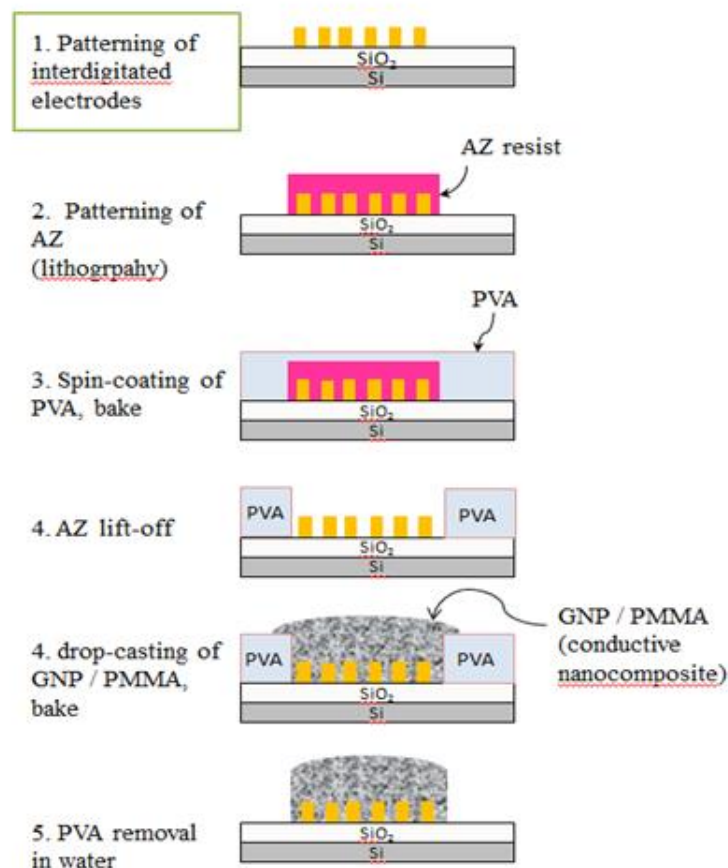
Στόχος του πειράματος είναι να σχηματοποιηθούν τετραγωνικές δομές αγωγίμων νανοσύνθετων πολυμερών με έγκλεισμα γραφένιο GnP, πάνω σε δισκίο (wafer) πυριτίου-Οξειδίου του πυριτίου, όπου έχουν προσχηματιστεί αλληλοπαρεμβαλλόμενα ηλεκτρόδια (interdigitated electrodes) χρυσού. Για την κατασκευή αυτή, χρησιμοποιείται μια ταχεία και χαμηλού κόστους μέθοδος που βασίζεται σε μια διαδικασία δύο σταδίων lift-off για την εναπόθεση και την άμεση σχηματοποίηση του νανοσύνθετου υλικού, με την βοήθεια της πολυ βινιλικής αλκοόλης (PVA). Αυτή η διαδικασία εκμεταλλεύεται την ιδιαίτερη διαλυτότητα του (PVA) η οποία διαλύεται στο νερό άλλα είναι πρακτικά αδιάλυτη στην ακετόνη και χρησιμοποιείται ως ένα θυσιαζόμενο στρώμα επιτρέποντας έτσι τη σχηματοποίηση σε κλίμακα wafer αρκετών μη υδατοδιαλυτών πολυμερών.

### 3.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

Αρχικά, πραγματοποιείται η αναγκαία προμήθεια ενός κατάλληλου δισκίου πυριτίου-οξειδίου του πυριτίου (wafer) το οποίο έχει επάνω του σχηματισμένα ηλεκτρόδια χρυσού (Au). Με την βοήθεια τεχνικών λιθογραφίας σχηματοποιούνται τετράγωνα ρητίνης AZ (φωτοευαίσθητο πολυμερές) που επικαλύπτουν τα ηλεκτρόδια. Έπειτα, με την τεχνική επίστρωσης εκ περιστροφής (spin-coating) δημιουργείται ένα φιλμ PVA που επικαλύπτει το σύνολο του δισκίου, συμπεριλαμβανομένων των δομών της AZ. Ακολούθως, το δισκίο τοποθετείται σε δοχείο με ακετόνη σε λουτρό υπερήχων ώστε να γίνει το lift-off της AZ και να ανοίξουν τετράγωνες δομές στο φιλμ του PVA. Με τις διαδικασίες αυτές επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός λεπτού υμενίου που στα κενά που δημιουργούνται υπάρχουν οι δομές των ηλεκτροδίων. Στις δομές αυτές και με την βοήθεια μικροπιπέτας, εναποτίθεται το αγωγίμο πολυμερές που έχουμε προπαρασκευάσει. Τέλος, με τελικό σκοπό την σχηματοποίηση της σταγόνας που είχε εναποτεθεί προηγουμένως στα αλληλοπαρεμβαλλόμενα ηλεκτρόδια, ακολουθείται άλλο ένα lift-off, αυτή τη φορά του PVA, σε δοχείο με νερό το οποίο τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων.

Ακολουθεί αμέσως παρακάτω η σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης διαδικασίας σχηματοποίησης των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών με βάση το γραφένιο GnP:



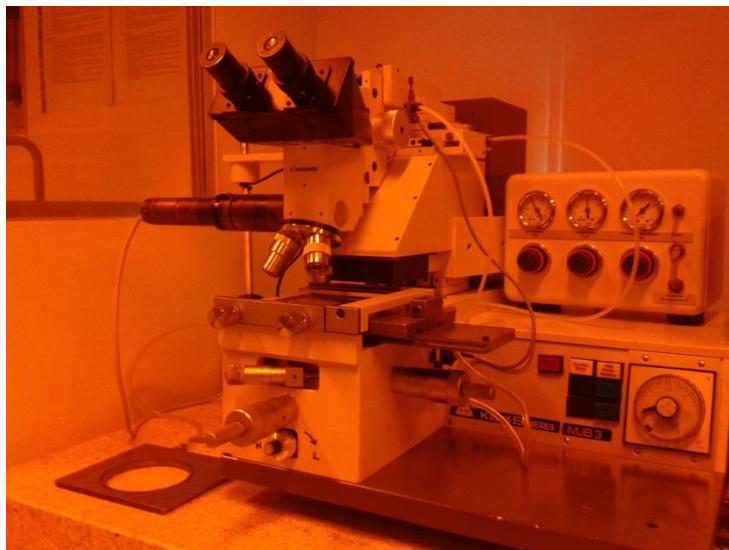
**Σχήμα 10:** Προτεινόμενη διαδικασία σχηματοποίησης των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών με βάση το γραφένιο GnP

### 3.3 ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ 2 ΒΗΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-GNP

Η διαδικασία της σχηματοποίησης των νανοσύνθετων πολυμερών έλαβε χώρα εξ'ολοκλήρου στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας του <<Ε.Κ.Φ.Ε. Δημόκριτος>>. Για την διαδικασία της λιθογραφίας χρησιμοποιήθηκε ο ευθυγραμμιστής μασκών (Mask Aligner) Karl Suss MJB 3.

Η διάταξη αυτή προορίζεται για οπτική λιθογραφία σε εργαστηριακό περιβάλλον. Παρέχει τη δυνατότητα χρήσης δισκίων διαμέτρου μέχρι 3" καθώς και δισκίων ακανόνιστου σχήματος και διαφορετικού πάχους.

Πρόκειται για ένα σχετικά απλό αλλά ικανοποιητικής διακριτικής ικανότητας οπτικό σύστημα, όπως φαίνεται στο σχήμα, που περιλαμβάνει μια λυχνία εκκένωσης υδραργύρου ισχύος 200 W. Εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στη φασματική περιοχή 350-500 nm.



**Εικόνα 18:** Ευθυγραμμιστής μασκών KARL SUSS MJB

Το σύστημα εκθέτει το φωτοευαίσθητο υλικό πάνω στο υπόστρωμα μέσω κατάλληλων μασκών. Η επαφή υποστρώματος – μάσκας είναι δύο τύπων: □

- ισχυρή επαφή (hard contact): χρησιμοποιείται ροή αζώτου για να πιέζει το υπόστρωμα πάνω στη μάσκα. □
- απαλή επαφή (soft contact): το υπόστρωμα πιέζεται μηχανικά πάνω στη μάσκα. Η μάσκα συγκρατείται με υποπίεση πάνω σε μεταλλικό υποδοχέα.

Το σύστημα επιτρέπει επίσης ευθυγράμμιση του υποστρώματος σε σχέση με τη μάσκα, ιδιαίτερα απαραίτητη όταν έχουν προηγηθεί ένα ή περισσότερα επίπεδα λιθογραφίας πάνω στο υπόστρωμα. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση τριών μικρομετρικών κοχλιών (positioners) που μετακινούν το υπόστρωμα κατά τους άξονες  $x$ ,  $y$  και τη γωνία  $\theta$ , ώστε να τοποθετηθεί κατάλληλα σε σχέση με τη μάσκα, ενώ η ευθυγράμμιση ελέγχεται ταυτόχρονα στο μικροσκόπιο. Όταν έχει πραγματοποιηθεί η κατάλληλη τοποθέτηση του υποστρώματος σε σχέση με τη μάσκα, το υπόστρωμα εκτίθεται στην ακτινοβολία μέσω της μάσκας για χρόνο που ρυθμίζεται ανάλογα με τον τύπο της λιθογραφίας (θετικού ή αρνητικού τόνου) και την εκάστοτε ισχύ της



λάμπας υδραργύρου. Κάτω από βέλτιστες συνθήκες, η μέγιστη ονομαστική διακριτική ικανότητα που μπορεί να επιτευχθεί με το οπτικό σύστημα είναι 1.5  $\mu\text{m}$  με ακρίβεια ευθυγράμμισης 0.2  $\mu\text{m}$ , ενώ είναι οριακά δυνατή και η αποτύπωση γραμμών ή διακένων πλάτους 1  $\mu\text{m}$ .

Οι δομές των δειγμάτων παρατηρήθηκαν και ελέγχθηκαν με την βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου MX51 της Olympus που διαθέτε ο καθαρός χώρος του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Το μικροσκόπιο αυτό είναι κατάλληλο για βιομηχανικούς ελέγχους, έχει βελτιστοποιηθεί για τις ανάγκες ελέγχου πληθώρας ηλεκτρονικών στοιχείων καθώς ακόμα wafer και μεγάλων δειγμάτων.



**Εικόνα 19:** Οπτικό μικροσκόπιο MX51 της Olympus

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία σχηματοποίησης των νανοσύνθετων πολυμερών είναι τα ακόλουθα:

1. Δισκίο πυριτίου(wafer) με πάχος οξειδίου του πυριτίου 2000Å το οποίο είχε πάνω του σχηματισμένα ηλεκτρόδια χρυσού (Au) πάχους 5000Å.
2. Τρία φωτοπολυμερικά υλικά διαφορετικού τόνου:
  - AZ® 15 nXT

Η ρητίνη AZ 15nXT είναι ένα φωτοευαίσθητο αρνητικού τόνου πολυμερές. Με την έκθεση σε UV i-line (365nm) έχουμε τη δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking) ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες που

καθιστούν την συγκεκριμένη ρητίνη αδιάλυτη στις περιοχές που εκτέθηκαν στην ακτινοβολία. Η ρητίνη αυτή επιλέχθηκε για την ικανότητα της να δημιουργεί μεγάλου και ομοιόμορφου πάχους φιλμ (5 -> 30 μm). Επίσης, τα πλευρικά τοιχώματά της είναι κάθετα. Με δυνατότητα το πάχος της μεμβράνης να φτάνει τα 10μm με υψηλή σταθερότητα και καλή πρόσφυση. Τα παραπάνω κάνουν την AZ® 15 NXT κατάλληλη για διεργασίες μικροηλεκτρονικής.[79]

- AZ 9260

Η ρητίνη AZ 9260 είναι ένα φωτοευαίσθητο θετικού τόνου πολυμερές. Με την έκθεση σε UV i-line (365nm) έχουμε τη φωτοδιάσπαση δεσμών της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς με αποτέλεσμα οι περιοχές που εκτέθηκαν να είναι πιο ευδιάλυτες από αυτές που δεν εκτέθηκαν. Η ρητίνη αυτή επιλέχθηκε για την ικανότητα της να δημιουργεί μεγάλου και ομοιόμορφου πάχους φιλμ (5 -> 20μm). [79]

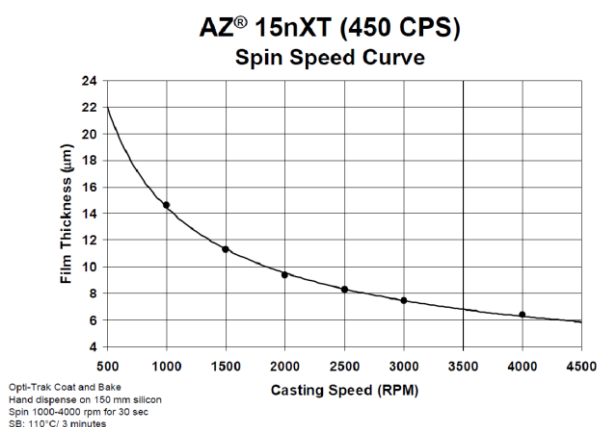
- AZ 4214E

Η ρητίνη αυτή είναι ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές αναστροφή της εικόνας(image reversal). Με την έκθεση σε UV συμπεριφέρεται σαν ένα θετικού τόνου φωτοπολυμερές. Κατά την θέρμανση μετά την έκθεση δημιουργούνται σταυραδερφοί στην εκτεθειμένη περιοχή. Η δεύτερη έκθεση χωρίς μάσκα κάνει το φωτοπολυμερές, το οποίο δεν εκτέθηκε στο πρώτο βήμα, διαλυτό στον εμφανιστή. Η ρητίνη αυτή επιλέχθηκε για την δυνατότητα της αναστροφής της εικόνας της.[79]

3. Υδατικό διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA FLUKA, MB: 15000).

Τα πάχη των προς σχηματοποίηση νανοσύνθετων πολυμερών κυμαίνονταν από 0,2 έως 6 μm. Για τον λόγο αυτό έπρεπε να διερευνηθεί το ιδανικό πάχος του PVA καθώς και του φωτοευαίσθητου πολυμερούς ώστε να είναι επιτυχής η διαδικασία του lift-off. Ακόμα γνώμονας για την διερεύνηση του βέλτιστου πάχους είναι το γεγονός ότι το πάχος του φιλμ που θα γίνει lift-off θα πρέπει να διατηρείται κατά προτίμηση μικρότερο από 1/3 του συνολικού πάχους του φωτοευαίσθητου πολυμερούς.[80]

Αρχικά δοκιμάστηκε πληθώρα επιστρώσεων για τα φωτοευαίσθητα πολυμερή AZ 9260 και AZ 15nXT. Στην περίπτωση του AZ 9260 δοκιμάστηκαν δυο διαδικασίες λιθογραφίας οι οποίες προτεινόταν από το φύλλο ιδιοτήτων προϊόντος. Μια μονής επίστρωσης που οδηγούσε σε φιλμ πάχους 10 μm και μια διπλής επίστρωσης που οδηγούσε σε πάχος 24 μm. Η δεύτερη διαδικασία απορρίφθηκε διότι το φωτοευαίσθητο πολυμερές γινόταν δυσδιάλυτο στην ακετόνη λόγω της διπλής ακτινοβολίας που δεχόταν. Έτσι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την πρώτη διαδικασία μονής επίστρωσης. Στη περίπτωση τώρα της AZ15nXT, λαμβάνοντας υπόψη δοκιμές και το το φύλλο ιδιοτήτων του προϊόντος.



**Διάγραμμα 14:** Καμπύλη ταχύτητας περιστροφής σε σχέση με το πάχος του φιλμ AZ 15nXT κατά την επίστρωση[79]

Οδηγηθήκαμε σε πάχη μικρότερα των 15 μm παρόλο που δινόταν η δυνατότητα για πάχη μέχρι και 22 μm. Αυτό συνέβη διότι τα φιλμ με μεγαλύτερα πάχη είχαν μεγαλύτερη ανομοιομορφία. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των διεργασιών θα παρουσιασθούν παρακάτω.

Η ρητίνη AZ5214E χρησιμοποιήθηκε βάσει της διαδικασίας που προτείνεται στο φυλλάδιο οδηγιών της και επιλέχθηκε δε η διαδικασία που οδηγεί σε πάχος 2 μm.

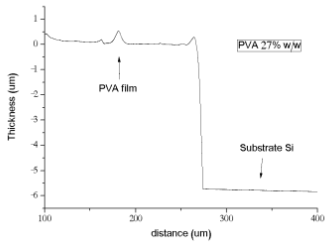
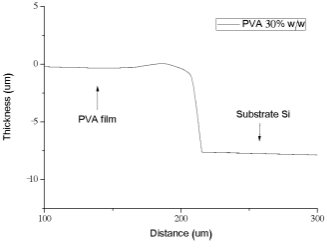
spin speed [rpm]	2000	3000	4000	5000	6000
AZ 5214E	1.98	1.62	1.40	1.25	1.14

**Πίνακας 6:** Πάχος [μm] ως συνάρτηση της ταχύτητας περιστροφής (rpm) της ρητίνης AZ5214E[79]

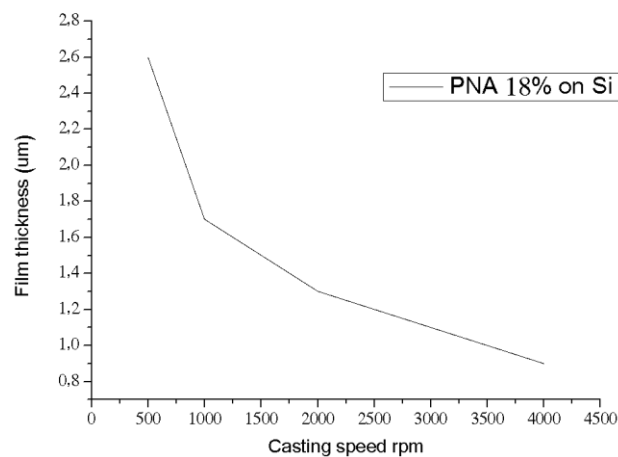
Η επιλογή της συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος PVA έγινε μετά από μια σειρά δοκιμών. Σκοπός ήταν η επίτευξη του ιδανικού πάχους για το φιλμ της ρητίνης ώστε να μπορεί να σχηματιστεί από τις AZ και να διαλύεται σε εύλογο χρονικό διάστημα στο νερό.

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα PVA (15,18,20,27,30,40)% w/w και στην συνέχεια επιστρώθηκαν σε κομμάτια πυριτίου. Το πάχος των φιλμ σε σχέση με την συγκέντρωση, παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα (7). Ο χρόνος της επίστρωσης καθώς και η περιστροφική συχνότητα παρέμειναν σταθερά. Επίσης σταθερά παρέμειναν ο χρόνος και οι βαθμοί του ψησίματος. 1000 rpm για 2 min και bake 90° C για 10min.

<b>PVA (MB: 15000)</b>		
Συγκέντρωση %(w/w)	Πάχος φιλμ (μm)	Προφίλ σταγόνων
15	1,117	
18	1.4-1.8	
20	8,746	

27	5,751	
30	7,8	

**Πίνακας 7:** Πάχος [μm] ως συνάρτηση της ταχύτητας περιστροφής (rpm) της ρητίνης PVA. Κατόπιν της παραπάνω διερεύνησης επιλέχθηκαν το PVA 15 και 18% w/w. Για το σκοπό του πειράματος, επιλέχθηκε το διάλυμα PVA 18% w/w και επιστρώθηκε σε κομμάτια πυριτίου με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση του ως προς το πάχος του συναρτήσει των στροφών της περιστροφικής επίστρωσης. Το πάχος των φιλμ συναρτήσει της περιστροφικής συχνότητας (rpm), παρουσιάζονται στον παρακάτω διάγραμμα (15). (Η συγκέντρωση και το ψήσιμο παρέμειναν σταθερά για όλες τις επιστρώσεις.)



**Διάγραμμα 15:** Περιστροφικής συχνότητας (rpm) σε συνάρτηση με το πάχος του φιλμ για PVA 18% w/w πάνω σε wafer πυριτίου.

Αφού μετρήθηκε το πάχος τους , τα παραπάνω δείγματα τοποθετήθηκαν σε νερό και υπολογίστηκε ο χρόνος που χρειάζεται για να φύγει το PVA από το υπόστρωμα του πυριτίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (8).

PVA (MB: 15000)	
Πάχος φιλμ (μm)	Χρόνος διάλυσης(sec)
2.6	40
1.6	25
1.3	20
0.9	12

**Πίνακας 8:** Χρόνος διάλυσης(sec) ως συνάρτηση με το πάχος [μm] της ρητίνης PVA

Με τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκε ο ρυθμός διάλυσης του PVA στο νερό και βρέθηκε περίπου ίσος με 1 μm ανά 15 sec. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα PVA 18% w/w και εξετάστηκε ο χρόνος που χρειάζεται για να διαλυθεί, με την χρήση υπερήχων, το PVA στην ακετόνη. Τα δείγματα παρέμειναν αναλλοίωτα για διάστημα μεγαλύτερο των 3 ωρών.

---

### 3.3.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ AZ 15 NXT

---

Λαμβάνοντας λοιπόν υπ' όψη όλα τα παραπάνω δεδομένα προχωρήσαμε σε δοκιμές στην διαδικασία σχηματοποίησης των νανοσύνθετων πολυμερών με βάση το γραγένιο GnP. Στη συνέχεια θα παρουσιασθούν οι ακριβείς διαδικασίες και τα βήματα που διενεργήθηκαν ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα για την περίπτωση της φωτοευαίσθητης πολυμερικής ρητίνης AZ 15nxT.

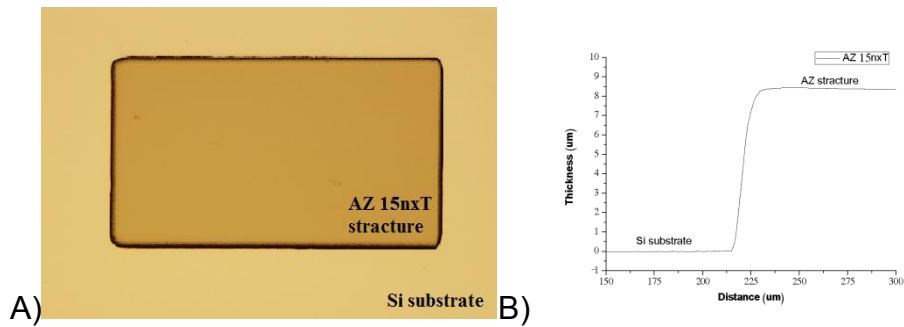
Οι δοκιμές για την σχηματοποίηση πραγματοποιήθηκαν σε κυμάτια δισκίου πυριτίου τα οποία είχαν πρώτα καθαρισθεί επιμελώς με ακετόνη και προπανόλη με την χρήση υδροβολέα. Μετά το πέρας του καθαρισμού, το δισκίο επιστρώθηκε στο σύνολο της επιφάνειάς του, με την τεχνική της επίστρωσης εκ περιστροφής, με ποσότητα AZ 15nxT. Η επίστρωση

πραγματοποιείται με περιστροφή του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, το δισκίο συγκρατείται με υποπίεση πάνω σε αυτοπεριστρεφόμενη «κεφαλή» ειδικού περιστροφέα (spinner). Ο spinner που χρησιμοποιήθηκε για τις επιστρώσεις των δειγμάτων φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



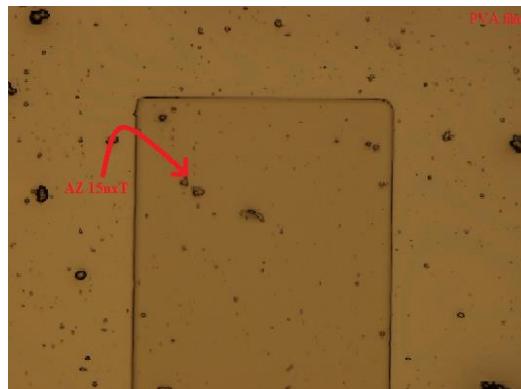
**Εικόνα 20:** Spinner για την επίστρωση εκ' περιστροφής των δειγμάτων

Η επίστρωση διήρκεσε 30 sec στις 1900 rpm. Ακολούθησε η θέρμανση του δισκίου στους 100 C, για 3min, με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη της ρητίνης. Έπειτα, το δείγμα τοποθετήθηκε στον ευθυγραμμιστή μασκών. Πάνω στο δείγμα τοποθετήθηκε κατάλληλη μάσκα που επιτρέπει να περνάει το φως σε συγκεκριμένα σημεία. Η μάσκα γυαλιού έχει σχεδιασθεί ώστε να έχει διάφανα τετράγωνα (περνάει φως) ενώ στην υπόλοιπη επιφάνεια να μην περνάει περνάει. Η μάσκα λοιπόν έρχεται σε 'σκληρή' επαφή με το δισκίο με την βοήθεια του ευθυγραμμιστή και εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 min. Το δείγμα αναθερμαίνεται στους 80 C για 3 min. Στη συνέχεια και για να τερματίσει η διαδικασία της εμφάνισης, το δείγμα εμβαπτίζεται στον εμφανιστή (AZ 726 MIF) για 2min και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Με αυτή τη διαδικασία στα σημεία όπου είχε εκτεθεί η ρητίνη, έχουν σχηματισθεί τετράγωνες δομές της AZ 15nxT πάχους 8.4 μm. Μια τέτοια δομή παρουσιάζεται στην εικόνα .



**Εικόνα 21:** A) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου και B) προφιλ της δομής AZ 15nxT.

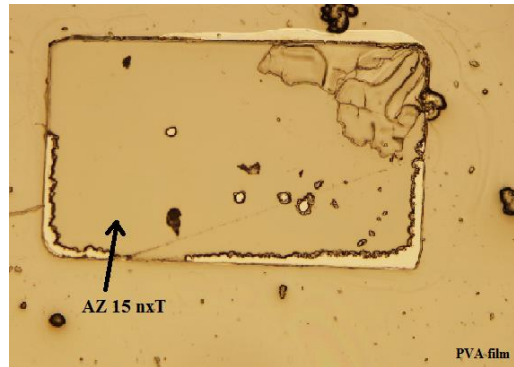
Έχοντας πλέον σχηματοποιημένες δομές, ακολουθεί η επίστρωση με περιστροφή του δισκίου με το υδατικό διάλυμα PVA 18% w/w. Αυτή τη φορά οι στροφές ανά λεπτό ρυθμίστηκαν στις 1000 και η διαδικασία διήρκεσε 2 min έτσι ώστε να μπορέσει το νερό να εξατμισθεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Το εναπομείναν νερό εξατμίσθηκε ύστερα από την θέρμανση του δισκίου στους 90 για 10 min. (Γνωρίζαμε από την διερεύνηση ότι το πάχος του PVA θα είναι περίπου 2 μm και ότι με τον τρόπο αυτό θα πληρούται η προϋπόθεση να είναι στο 1/3 του πάχους της ριτίνης.)



**Εικόνα 22:** Απεικόνιση PVA φιλμ από οπτικό μικροσκόπιο

Το επόμενο βήμα ήταν η σχηματοποίηση του PVA φιλμ. Για το σκοπό αυτό το δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο με ακετόνη μέσα σε λουτρό υπερήχων για 85 min. Εκεί όμως, άρχισαν απλά να αλλοιώνονται οι δομές της ριτίνης χωρίς να φύγουν.





**Εικόνα 23:** Απεικόνιση PVA φιλμ από οπτικό μικροσκόπιο έπειτα από την επεξεργασία με υπέρηχους

Το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό διότι δεν άνοιξαν οι δομές στο PVA. Θεωρήθηκε ότι λόγω της ακτινοβολίας που δέχεται η δομή της AZ (αρνητικού τόνου οπτικής λιθογραφίας) δημιουργούσε πολλούς σταβροδεσμούς και έτσι ήταν πολύ δύσκολο να διαλυθεί στην ακετόνη.

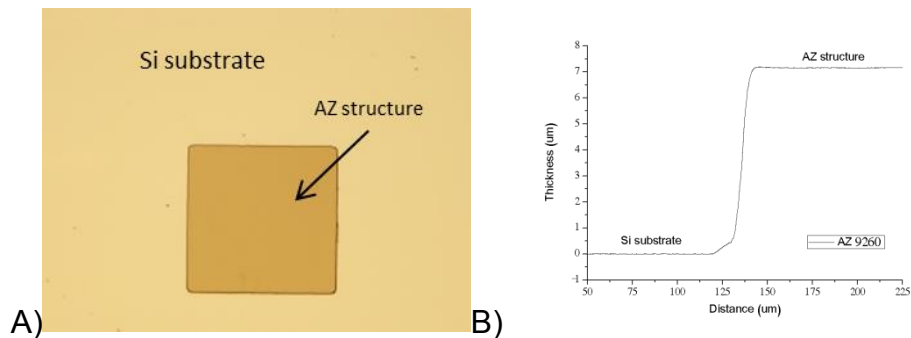
---

### 3.3.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ AZ 9260

---

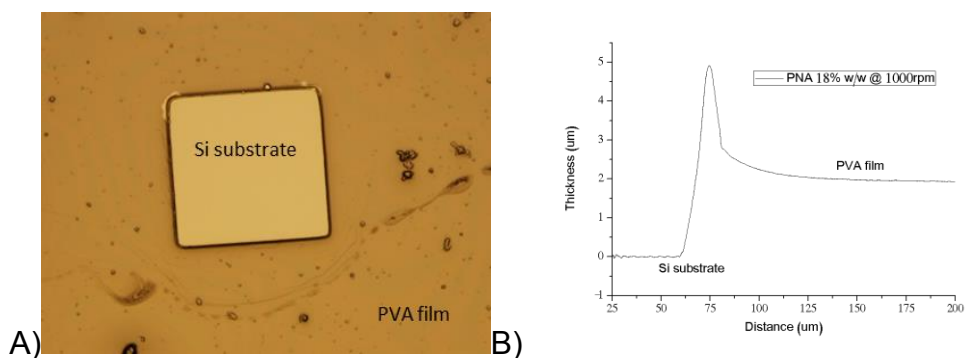
Εφόσον η λιθογραφία αρνητικού τόνου δεν ήταν επιτυχής, αποφασίσθηκε να δοκιμασθεί η ρητίνη AZ9260, κατάλληλη για θετικού τόνου οπτική λιθογραφία. Δοκιμές για την σχηματοποίηση πραγματοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση σε κυμάτια δισκίου πυριτίου τα οποία πρώτα με την χρήση υδροβολέα είχαν επιμελώς καθαρισθεί με ακετόνη και προπανάλη. Το δισκίο επιστρώνεται στο σύνολο τις επιφάνειάς του, με την τεχνική της επίστρωσης εκ περιστροφής, με ποσότητα AZ 9260. Η διάρκεια της επίστρωσης είναι 60 sec στις 2400 rpm. Ακολουθεί η θέρμανση του δισκίου στους 110 C για 2min και 45 sec έτσι ώστε να εξατμισθεί ο διαλύτης της ρητίνης. Έπειτα το δείγμα τοποθετείται στον ευθυγραμμιστή μασκών. Πάνω στο δείγμα τοποθετείται κατάλληλη μάσκα που επιτρέπει να περνάει το φως σε συγκεκριμένα σημεία. Η μάσκα γυαλιού έχει σχεδιασθεί ώστε να έχει μαύρα τετράγωνα (δεν περνάει φως), ενώ στην υπόλοιπη επιφάνεια να περνάει. Η μάσκα λοιπόν έρχεται σε 'σκληρή' επαφή με το δισκίο με την βοήθεια του ευθυγραμμιστή και εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 min. Η λάμπα έχει ένταση 3,8 mW/cm<sup>2</sup>. Στη συνέχεια το δείγμα εμβαπτίζεται στον εμφανιστή (AZ 726 MIF) για 17min και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να τερματίσει η διαδικασία της

εμφάνισης. Με τη διαδικασία αυτή, στα σημεία που είχε εκτεθεί η ρητίνη, έχουν σχηματισθεί τετράγωνες δομές της AZ 9260 πάχους 7.2  $\mu\text{m}$ . Μια τέτοια δομή παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα .



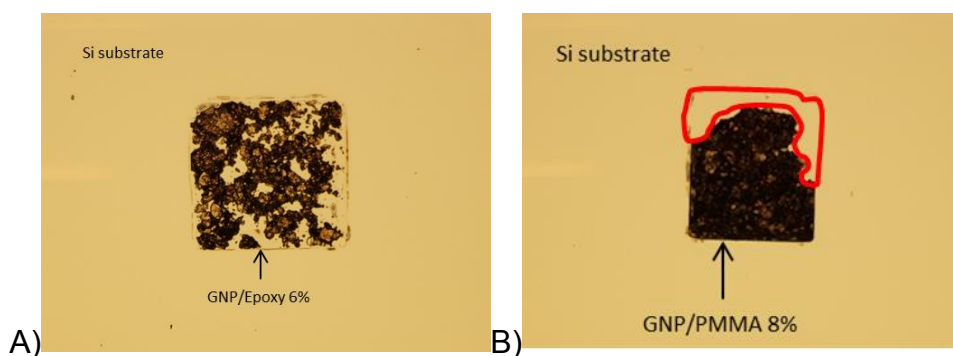
**Εικόνα 24:** Α)Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου και Β) προφιλ της δομής AZ 9260.

Έχοντας πλέον παράξει σχηματοποιημένες δομές, ακολουθεί η επίστρωση με περιστροφή του δισκίου με το υδατικό διάλυμα PVA 18% (w/w). Αυτή τη φορά, οι στροφές ανά λεπτό ρυθμίστηκαν στις 1000 και η διαδικασία διήρκεσε 2 min έτσι ώστε να μπορέσει το νερό να εξατμιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Το εναπομείναν νερό εξατμίστηκε ύστερα από την θέρμανση του δισκίου στους 90 για 10 min. Γνωρίζαμε από την διερεύνηση ότι το πάχος του PVA θα είναι περίπου 2  $\mu\text{m}$  και έτσι θα πληρεί την προϋπόθεση να είναι στο 1/3 του πάχους της ρητίνης. Το επόμενο βήμα ήταν η σχηματοποίηση του PVA φιλμ. Για το σκοπό αυτό, το δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο με ακετόνη μέσα σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα 10 min. Με τον τρόπο αυτό, οι δομές της ρητίνης έφυγαν και έτσι σχηματίσθηκαν κενά τετράγωνα πάχους 2  $\mu\text{m}$  στο φιλμ του PVA.



**Εικόνα 25:** Α)Απεικόνιση PVA φιλμ από οπτικό μικροσκόπιο και Β)προφιλ κενού τετραγώνου ύστερα από την επεξεργασία με υπέρηχους

Στα κενά αυτά τετράγωνα έγινε εναπόθεση σταγόνων αγωγίμου πολυμερούς (GnP/PMMA και GnP/Epoxy) με την βοήθεια μικροπιπέτας. Τέλος, το δείγμα τοποθετήθηκε σε νερό μέσα σε λουτρό υπερήχων για 2 min και για τα δύο νανοσύνθετα πολυμερή σε διαφορετικά δοχεία. Τα δείγματα, αφού πραγματοποιήθηκε το lift-off, στεγνώθηκαν με άζωτο.



**Εικόνα 26:** Απεικόνιση , έπειτα από την επεξεργασία με υπερήχους, από οπτικό μικροσκόπιο A) Νανοσύνθετου Epoxy με περιεκτικότητα 6%(w/w)σε GnP. B) Νανοσύνθετου PMMA με περιεκτικότητα 8%(w/w)σε GnP.

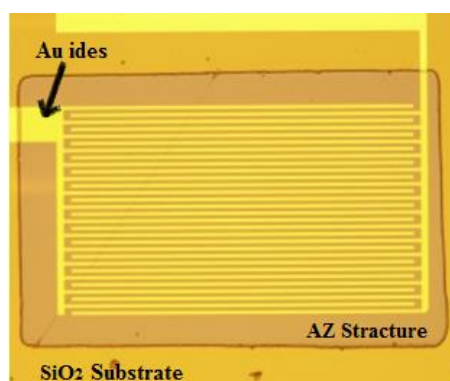
Η σχηματοποίηση των περισσότερων τετραγώνων πέτυχε. Υπάρχουν όμως ατέλειες στην σχηματοποίηση των τετραγώνων (στην περιοχή που έχει επισημανθεί με κόκκινο υπήρχε πολύ μικρή περιεκτικότητα GnP.) που πιθανώς οφείλονται στη διασπορά του GnP στο πολυμερές PMMA . Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την πρόσφυση των νανοσύνθετων είναι ότι το PMMA είναι υδρόφοβο και άρα η προσκόλληση στην επιφάνεια του πυριτίου δεν είναι ιδανική.

### 3.3.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ AZ 5214 E

Παρόλο που η διαδικασία σχηματοποίησης ήταν επιτυχής θεωρήθηκε χρονοβόρα καθώς το βήμα για την σχηματοποίηση της ρητίνης PVA διήρκεσε 2 ώρες. Έτσι, αποφασίσθηκε να δοκιμασθεί και το φωτοευαίσθητο πολυμερές AZ 5214E ώστε να εκμεταλλευθούμε την ιδιότητα του να ελέγχουμε την διαλυτότητά του με την δεύτερη έκθεση χωρίς μάσκα. Δοκιμές για την σχηματοποίηση, σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν σε κομμάτια δισκίου πυριτίου-διοξειδίου του πυριτίου που είχαν πάνω σχηματιστεί ηλεκτρόδια χρυσού. Για τον καθαρισμό των κομματιών, αυτά τοποθετήθηκαν σε ακετόνη σε λουτρό υπερήχων και έπειτα ακολούθησε, με την χρήση

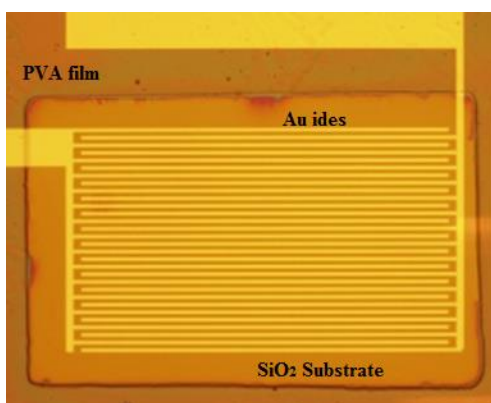
υδροβολέα, ο καθαρισμός της ακετόνης με προπανόλη. Το δισκίο επιστρώθηκε στο σύνολο της επιφάνειάς του, με την τεχνική της επίστρωσης εκ περιστροφής, με ποσότητα AZ 5214E. Η διάρκεια της επίστρωσης ήταν 30 sec στις 1500 rpm. Ακολούθησε η θέρμανση του δισκίου στους 110° C για 1,5min για να εξατμιστεί ο διαλύτης της ρητίνης AZ. Έπειτα, το δείγμα τοποθετήθηκε στον ευθυγραμμιστή μασκών. Η μάσκα λοιπόν με την βοήθεια του ευθυγραμμιστή έρχεται σε 'σκληρή' επαφή με το δισκίο και εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία για 7 min. Η μάσκα γυαλιού είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να έχει διάφανα τετράγωνα (περνάει φως), ενώ, στην υπόλοιπη επιφάνεια να μην περνάει.

Ακολούθησε δεύτερη θέρμανση με σκοπό την δημιουργία σταβροδεσμών στην περιοχή που είχε εκτεθεί. Στη συνέχεια, το δείγμα επανατοποθετήθηκε στον ευθυγραμμιστή μασκών για να δεχτεί την δεύτερη έκθεση (χωρίς μάσκα αυτή τη φορά), έτσι ώστε να καταστούν διαλυτές στον εμφανιστή οι περιοχές που δεν είχαν εκτεθεί στην πρώτη έκθεση. Τέλος, εμβαπτίσθηκε στον εμφανιστή (AZ 726 MIF) για 3min και ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό για να τερματίσει η διαδικασία της εμφάνισης. Με τη διαδικασία αυτή, στα σημεία όπου είχε εκτεθεί η ρητίνη, έχουν σχηματιστεί τετράγωνες δομές της AZ 4214E πάχους 2 μm. Μια τέτοια δομή, που καλύπτει τα ηλεκτρόδια παρουσιάζεται στην εικόνα.



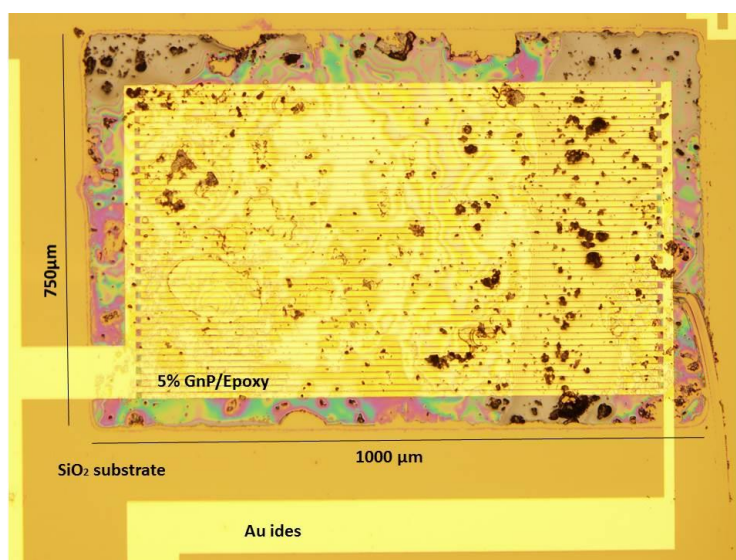
**Εικόνα 27:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου της δομής AZ 5214E πάνω στα ηλεκτρόδια χρυσού Έχοντας πλέον παράξει σχηματοποιημένες δομές ακολουθεί η επίστρωση με περιστροφή του δισκίου με το υδατικό διάλυμα PVA 15% (w/w). Αυτή τη φορά, οι στροφές ανά λεπτό ρυθμίστηκαν στις 1500 και η διαδικασία διήρκεσε 2 min έτσι ώστε να μπορέσει το νερό να εξατμιστεί όσο το δυνατόν

περισσότερο. Το εναπομείναν νερό εξατμίστηκε ύστερα από την θέρμανση του δισκίου στους 90 για 10 min. Γνωρίζαμε από την διερεύνηση ότι το πάχος του PVA θα είναι περίπου 1  $\mu\text{m}$ . Για τη σχηματοποίηση του PVA, το δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο με ακετόνη μέσα σε λουτρό υπερήχων για περίπου 15min. Με τον τρόπο αυτό, οι δομές της ρητίνης έφυγαν και έτσι σχηματίστηκαν κενά τετράγωνα πάχους 2  $\mu\text{m}$  στο φιλμ του PVA.



**Εικόνα 28:** Απεικόνιση κενού τετραγώνου στο PVA φιλμ από οπτικό μικροσκόπιο ύστερα από την επεξεργασία με υπερήχους

Στα κενά αυτά τετράγωνα έγινε εναπόθεση σταγόνων αγώγιμου πολυμερούς (GnP/PMMA και GnP/Epoxy) με την βοήθεια μικροπιπέτας. Τέλος το δείγμα τοποθετήθηκε σε νερό μέσα σε λουτρό υπερήχων για 2 min και για τα δυο νανοσύνθετα πολυμερή σε διαφορετικά δοχεία. Τα δείγματα, αφού πραγματοποιήθηκε το lift-off, στεγνώθηκαν με άζωτο.



**Εικόνα 29:** Σχηματοποιημένο νανοσύνθετο πολυμερές 5% w/w GnP/Epoxy πάνω σε πεπλεγμένα ηλεκτρόδια χρυσού (Au).

### 3.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

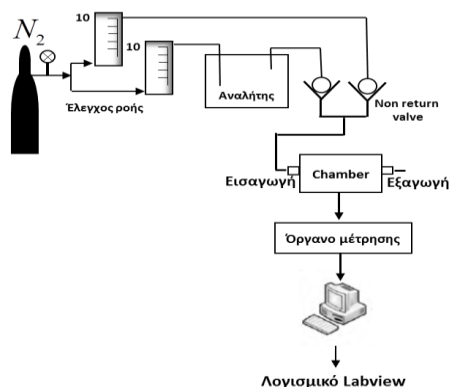
Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στο εξής συμπέρασμα. Η λιθογραφία με την ρητίνη AZ 15nXT αρνητικού τόνου δεν ήταν η κατάλληλη για σχηματοποίηση αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερών και αυτό διότι, κατά την έκθεσή της σε UV δημιουργούσε σταβροδεσμούς που την καθιστούσαν αδιάλυτη στην ακετόνη. Αντιθέτως, η διεργασία με τη ρητίνη AZ 9260 θετικού τόνου, παρά την επιτυχία της όσον αφορά τη σχηματοποίηση αγώγιμων πολυμερών, κρίθηκε ως ιδιαίτερα χρονοβόρα. Και αυτό διότι, κατά το βήμα σχηματοποίησης του PVA, απαιτήθηκε πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, και κυρίως για τον λόγο ότι δημιουργεί μεγάλου πάχους film, αποτελεί μία διαδικασία πολύ χρήσιμη κατά την σχηματοποίηση μεγάλου πάχους νανοσύνθετων πολυμερών. Επίσης, η διεργασία που περιελάμβανε την ρητίνη AZ 5214E είναι μία γρήγορη διαδικασία, κατάλληλη για τη σχηματοποίηση μικρού πάχους νανοσύνθετων πολυμερών. Ο έλεγχος της διαλυτότητάς της, κατά την έκθεσή της σε UV ακτινοβολία, την καθιστά ένα χρήσιμο εργαλείο για την σχηματοποίηση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διαδικασία κατασκευής των χημικών αισθητήρων καθώς και ο χαρακτηρισμός τους με την λήψη μετρήσεων για την ηλεκτρική αντίσταση των νανοσύνθετων υμενίων και των μεταβολών της, παρουσία υδρατμών ή ατμών οργανικών διαλυτών. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία διαγραμμάτων μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου. Απώτερο σκοπό αυτής της διαδικασίας αποτελούσε η λήψη πληροφοριών και η κατάληξη σε συμπεράσματα που αφορούν τους μηχανισμούς ανίχνευσης αερίων των υπό μελέτη υλικών και τις εν γένει ιδιότητες αίσθησης που αυτά παρουσιάζουν. Η μελέτη των νανοσύνθετων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση της διάταξης χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων αερίων του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας του <<Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος>>.

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι μετρήσεις στηρίζονται στη μεταβολή της αντίστασης των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών, παρουσία ατμών πτητικών ουσιών και υδρατμών. Η αιτία της αλλαγής της αγωγιμότητας είναι η καταστροφή του αγώγιμου δρόμου λόγω της διόγκωσης που υφίστανται. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας σε διάφορες συγκεντρώσεις ατμών για τρεις πτητικές ενώσεις. Οι αναλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μεθανόλη, η αιθανόλη και τέλος, το νερό.

Η διάταξη, βάσει της οποίας πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις στο εργαστήριο, παρουσιάζεται στην επόμενη σχηματική απεικόνιση:



**Σχήμα 11:** Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης μέτρησης αισθητήρων

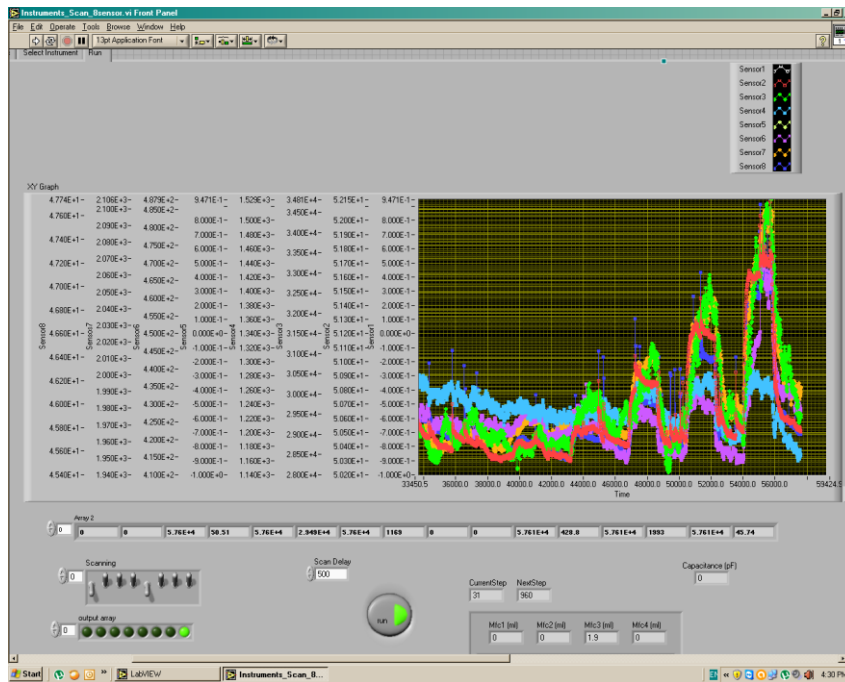
Τα σημαντικότερα μέρη της διάταξης τα οποία θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα στη συνέχεια είναι συνοπτικά τα εξής:

- το ελεγχόμενο μέσω υπολογιστή λογισμικό Labview
- οι mass flow controllers
- οι ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες
- οι bubblers
- ο θάλαμος δειγματοληψίας chamber
- το Switch Board
- Το πολύμετρο HP 34401

### **Ειδικότερα:**

Το πρόγραμμα Labview είναι μια πλατφόρμα ειδικά σχεδιασμένη η οποία μας παρέχει την δυνατότητα να ελέγχουμε τους mass flow controllers, αλλά και να δημιουργούμε μείγμα ενός ή παραπάνω αερίων που βρίσκονται στους bubblers. Επιπλέον, μέσω των mass flow controllers, μας επιτρέπει να καθορίσουμε την επιθυμητή συγκέντρωση του αερίου μείγματος, τη στιγμή έναρξης, καθώς επίσης και τη χρονική διάρκεια των παραπάνω ενεργειών. Έτσι, είμαστε ικανοί να ορίσουμε πλήρως όλες τις επιθυμητές για το πείραμά μας διαδικασίες και εν συνεχεία να ελέγξουμε την πορεία του πειράματός μας σε πραγματικό χρόνο. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, είναι δυνατή η μεταβολή των παραμέτρων για τα επόμενα βήματα. Επίσης, έχοντας άμεση εποπτεία -μέσω των γραφικών παραστάσεων των λαμβανομένων μετρήσεων- μπορούμε, εάν αντιληφθούμε μια ανεπιθύμητη εξέλιξη στη διαδικασία μέτρησης, να επέμβουμε σε αυτήν, ακόμα και να τη διακόψουμε. Οι μετρούμενες από το πολύμετρο τιμές αντίστασης απεικονίζονται συναρτήσει του χρόνου με τη μορφή γραφικών παραστάσεων και αποθηκεύονται στο Labview. Τα δεδομένα που έχουν ληφθεί μπορούμε να τα υποβάλουμε σε περαιτέρω επεξεργασία.





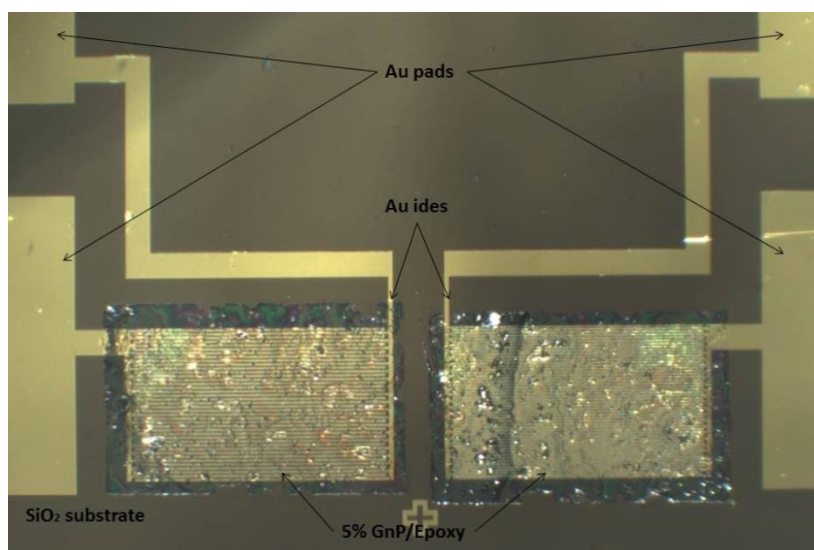
**Εικόνα 30:** Απεικόνιση των μετρήσεων συναρτήσει του χρόνου (Labview)

Οι mass flow controllers είναι υπεύθυνοι για τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής των αερίων. Βασισμένοι στην ίδια ιδιότητα του αζώτου να είναι αδρανές χρησιμοποιείται σαν carrier gas στη διάλυση των αερίων και έτσι ρυθμίζουμε τις επιθυμητές συγκεντρώσεις τους στο μείγμα που θα περάσουμε στην διάταξη του αισθητήρα. Η αλληλεπίδραση με το νανοσύνθετο φιλμ επιφέρει μεταβολές στην αντίσταση, οι οποίες καταγράφονται και απεικονίζονται στο πρόγραμμα Labview. Έπειτα από χρονικό διάστημα λίγων λεπτών, μηδενίζεται η ροή του υγρού, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται εκ νέου η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα νανοσύνθετα που μελετήθηκαν, για διάφορες επιμέρους τιμές ροής του υγρού με το διαδοχικό μηδενισμό τους. Διοχετεύεται λοιπόν το αέριο άζωτο μέσα από τους bubblers (τα δοχεία στα οποία φυλάσσονται οι προς ανάλυση ουσίες: νερό, αιθανόλη και μεθανόλη). Έχει προϋπολογισθεί η κατάλληλη συγκέντρωση αζώτου έτσι ώστε μέσω των φυσαλίδων που δημιουργούνται στους bubblers κατά την διέλευσή του από το εκάστοτε υγρό να δημιουργείται το επιθυμητό μείγμα αερίων (άζωτο - αναλυτής). Οι ατμοί του υγρού αυτού δημιουργούν μαζί με το άζωτο ένα αέριο μείγμα, το οποίο οδηγείται ταχύτατα στο θάλαμο.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πώς το αέριο άζωτο χρησιμοποιείται και για την ξήρανση των πολυμερών ώστε να αποδιογκωθούν πλήρως, τόσο μετά από τη διεξαγωγή των μετρήσεων, όσο και πριν, καθώς συχνά απορροφάται υγρασία από το περιβάλλον. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η μείωση της αντίστασης του νανοσύνθετου υλικού και η σταθεροποίησή της σε μία τιμή αναφοράς (baseline).

#### 4.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

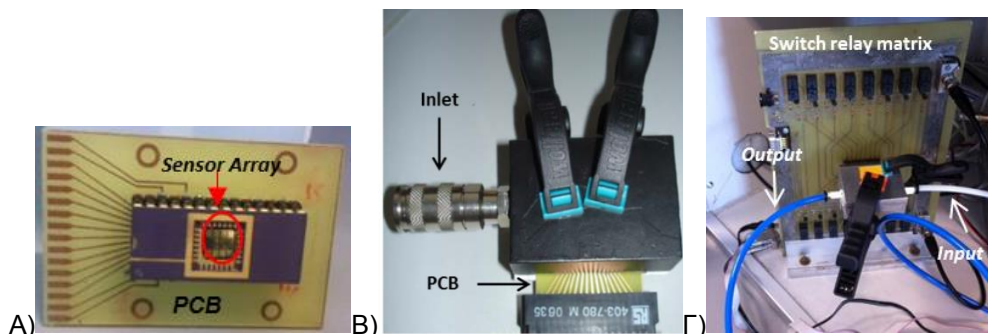
Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκε η διαδικασία επιλογής του κατάλληλου νανοσύνθετου πολυμερούς μέσω της καμπύλης αγωγιμότητάς του, καθώς και ο τρόπος σχηματοποίησής του επάνω σε υπόστρωμα πυριτίου-διοξειδίου του πυριτίου όπου προηγουμένως είχαν κατασκευαστεί πεπλεγμένα ηλεκτρόδια χρυσού (ides). Το δισκίο κόβεται σε τετράγωνα κομμάτια όπου πάνω υπάρχουν τέσσερις ομάδες πεπελεγμένων ηλεκτροδίων και οκτώ pads χρυσού. Με τον τρόπο αυτό καταφέραμε να κατασκευάσουμε την παρακάτω συστοιχία αισθητήρων επάνω στην οποία υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί αισθητήρες με δυο pads να καταλήγουν για τον καθένα στις άκρες της διάταξης.



**Εικόνα 31:** Αισθητήρες νανοσύνθετου πολυμερούς σχηματοποιημένο πάνω σε ides (Au).

Μετά την κατασκευή του αισθητήρα, αυτός επικολλάται σε ένα dual in line package (DIL). Στα σημεία που καταλήγουν τα δυο pads γίνεται η ένωση του αισθητήρα, με την τεχνική του wire bonding, με το DIL. Το DIL με την σειρά του τοποθετείται στο printed circuit board (PCB). Η διάταξη τοποθετείται στο

chamber διαστάσεων 7 cm<sup>3</sup>, από το οποίο και θα περάσουν αργότερα τα αέρια μείγματα των αναλυτών. Η όλη κατασκευή τοποθετείται στο relay matrix και από εκεί στέλνονται τα σήματα στο πολύμετρο με την βοήθεια καλωδίων BNC και εν συνεχεία καταχωρούνται τα δεδομένα στον υπολογιστή.



**Εικόνα 32:** Συνδεσμολογία οργάνου χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων

Τα βασικά βήματα της διαδικασίας χαρακτηρισμού είναι τα ακόλουθα:

- Η θερμοκρασία του θαλάμου σχηματισμού ατμών ρυθμίζεται και διατηρείται στους 30<sup>0</sup>.
- Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό θάλαμο (chamber) και συνδέεται σε μια μεταλλική βάση PCB . Ο θάλαμος έχει κατάλληλες εσοχές για τη διοχέτευση του αερίου αζώτου και των ατμών.
- Τα βήματα του σχηματισμού και της παροχής των μειγμάτων στο θάλαμο, ως προς το χρόνο έναρξης, τη διάρκεια και τη συγκέντρωσή τους, ορίζονται μέσω του υπολογιστή με τη βοήθεια του λογισμικού Labview.
- Έχοντας προγραμματίσει τα βήματα και καθορίσει τις επιθυμητές παραμέτρους στον υπολογιστή οι mass flow controllers ενεργοποιούν τις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες στις προκαθορισμένες τιμές.
- Το επιθυμητό μείγμα διοχετεύεται στο θάλαμο μέτρησης δειγμάτων όπου οι αισθητήρες αντίστασης αποκρίνονται στην παρουσία του.
- Οι μεταβολές της αντίστασης των αισθητηρίων πολυμερών μέσω ενός 8-κάναλου matrix switch board μεταφέρονται στο πολύμετρο HP 34401 . Το matrix switch board επιτρέπει και στους 4 αισθητήρες να βρίσκονται σε λειτουργία και να μετράνε ταυτόχρονα.
- Το Labview αποθηκεύει τις λαμβανόμενες αποκρίσεις, ενώ, συναρτησει του χρώμου, τις απεικονίζει γραφικά.

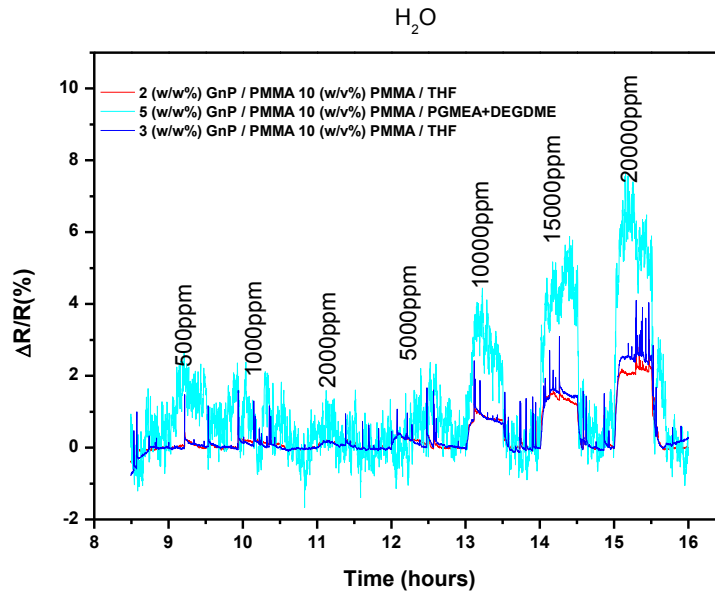
## 4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

---

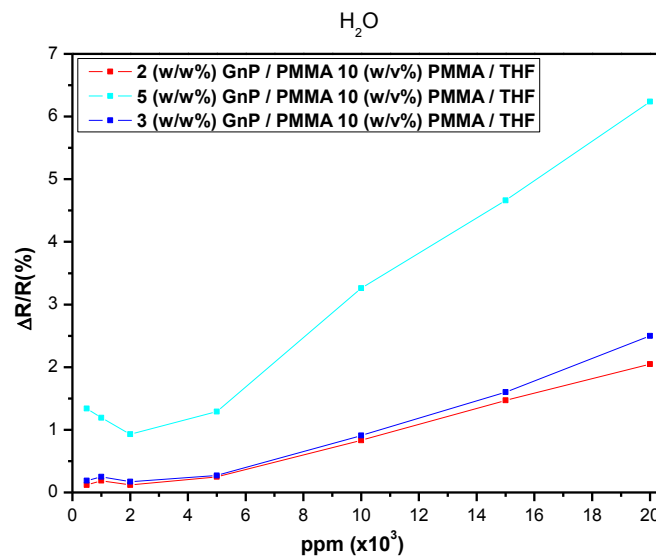
Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μεταβολής της αντίστασης των νανοσύνθετων, παρουσία υδρατμών ( $H_2O$ ), σε σχέση με το χρόνο για διάφορες περιεκτικότητες που εισάγαμε. Τα νανοσύνθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν βάσει του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού που είχε προηγηθεί (παράγραφος 2.4.). Κριτήριο αποτελούσε, η περιεκτικότητα του εκάστοτε νανοσύνθετου υλικού να βρίσκεται στην αγώγιμη περιοχή της αντίστοιχης καμπύλης αγωγιμότητας και ακόμα να βρίσκεται κοντά στο κατώφλι διήθησης. Ως εκ τούτου επιλέχθηκαν :

- PMMA [κατεργασία με υπέρηχους 45 (min) στα 45 (W)]  
2% w/w GnP / PMMA με 10% w/w PMMA / THF  
3% w/w GnP / PMMA με 10% w/w PMMA / THF  
5% w/w GnP / PMMA με 10% w/w PMMA / PGMEA+DEGDME
- Epoxy [κατεργασία με υπέρηχους 45 (min) στα 45 (W)]  
4% w/w GnP/Epoxy με 20% w/w Epoxy /  $CHCl_3$   
6% w/w GnP/Epoxy με 20% w/w Epoxy /  $CHCl_3$
- Epoxy [κατεργασία με υπέρηχους 5 (h) στα 200 (W)]  
2% w/w GnP/Epoxy με 2% w/w Epoxy /  $CHCl_3$   
3% w/w GnP/Epoxy με 2% w/w Epoxy /  $CHCl_3$   
5% w/w GnP/Epoxy με 2% w/w Epoxy /  $CHCl_3$

Τα παρακάτω δεδομένα κανονικοποιήθηκαν με (baseline correction) και υπολογίστηκε το ( $\Delta R/R$ ) % δηλαδή το ποσοστό της διαφοράς της αντίστασης με την εφαρμογή της υγρασίας από την αρχική αντίσταση στον αέρα, προς την αρχική αντίσταση στον αέρα σε συνάρτηση με τον χρόνο.

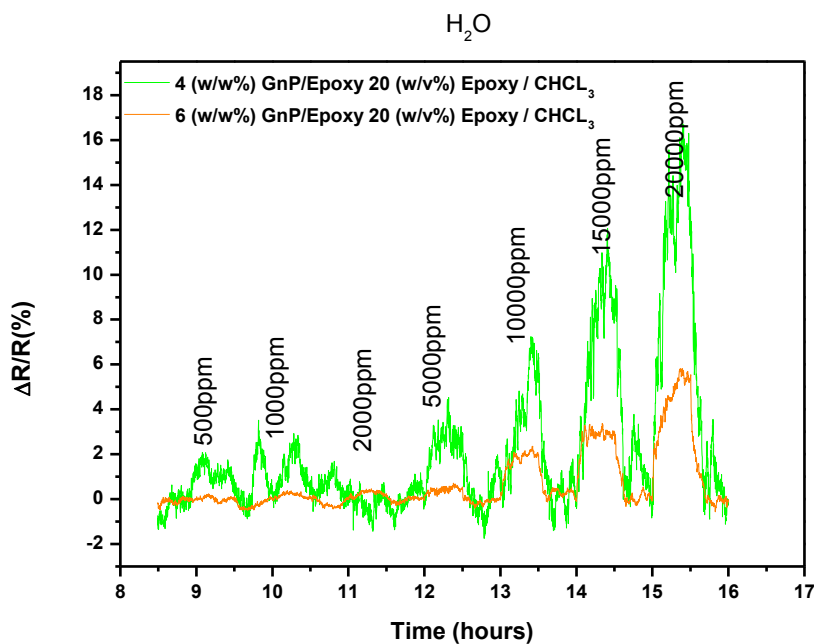


**Διάγραμμα 16:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$ , για εισαγωγή υδρατμών ( $H_2O$ ) σε σχέση με το χρόνο, για νανοσύνθετα υλικά με μήτρα PMMA.

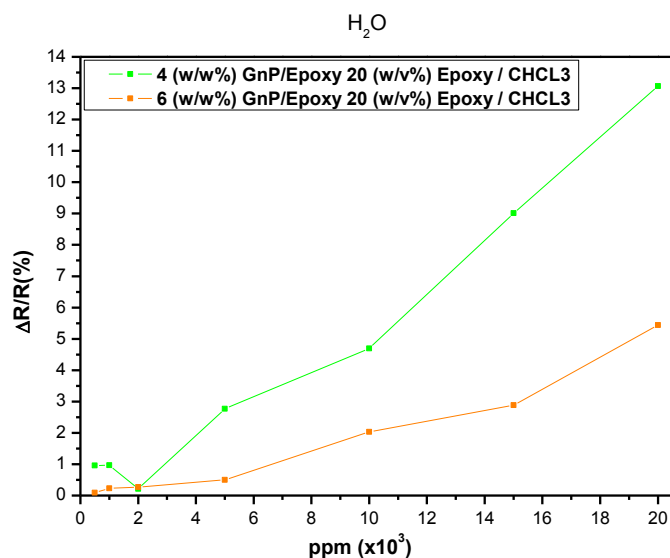


**Διάγραμμα 17:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$  σε σχέση με τις διαφορετικές περιεκτικότητες υγρασίας.

Παρατηρείται η ύπαρξη διακυμάνσεων και στις τρεις περιπτώσεις νανοσύνθετων με μήτρα το PMMA και ειδικότερα στην περίπτωση του 5% w/w GnP / PMMA με 10% w/w PMMA / PGMEA+DEGDME. Ακόμα είναι εμφανές πως οι αισθητήρες αρχίσαν να αποκρίνονται μετά τα 5000 (ppm). Οι αποκρίσεις κυμαίνονται από 1 μέχρι 6,5  $\Delta R/R\%$ .

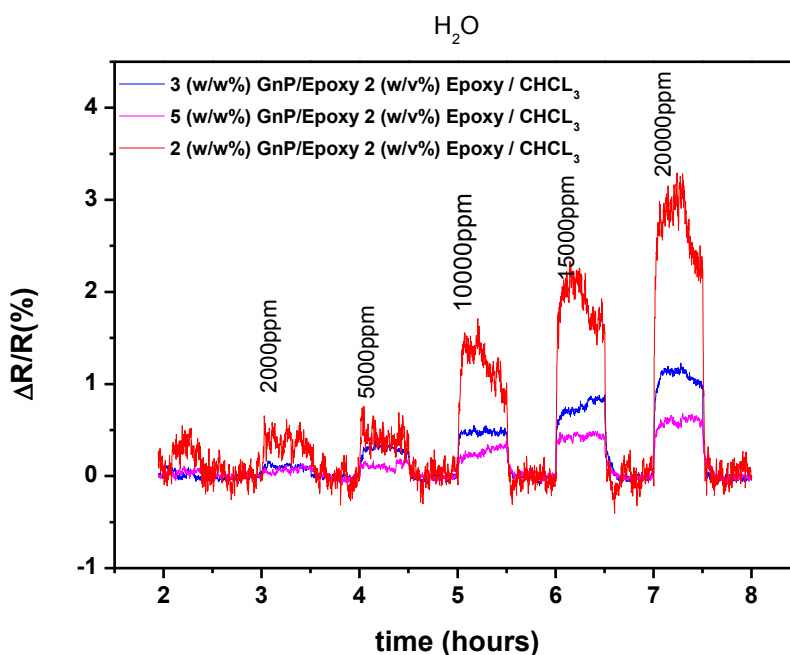


**Διάγραμμα 18:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$ , για εισαγωγή υδατμών ( $H_2O$ ) σε σχέση με το χρόνο, για νανοσύνθετα υλικά με μήτρα Epoxy.

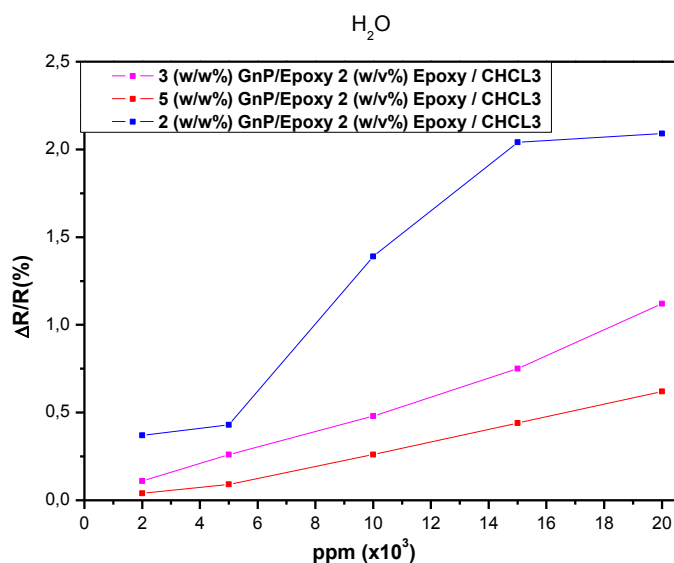


**Διάγραμμα 19:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$  σε σχέση με τις διαφορετικές περιεκτικότητες υγρασίας.

Παρατηρείται η ύπαρξη διακυμάνσεων και στις δυο περιπτώσεις νανοσύνθετων με μήτρα το Epoxy. Οι αισθητήρες αρχίσαν να αποκρίνονται μετά τα 5000 (ppm). Οι αποκρίσεις κυμαίνονται από 1 μέχρι 13  $\Delta R/R\%$ .



**Διάγραμμα 20:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$ , για εισαγωγή υδατμών (H<sub>2</sub>O) σε σχέση με το χρόνο, για νανοσύνθετα υλικά με μήτρα PMMA.



**Διάγραμμα 21:** Μεταβολή του ποσοστού  $\Delta R/R\%$  σε σχέση με τις διαφορετικές περιεκτικότητες υγρασίας.

Παρατηρείται και εδώ η ύπαρξη διακυμάνσεων και στις τρεις περιπτώσεις νανοσύνθετων με μήτρα το Epoxy σχετικά μειωμένη όμως πιθανώς λόγω της κατεργασίας με υπέρηχους 5 h στα 200 W των δειγμάτων. Οι αισθητήρες αρχίσαν να αποκρίνονται μετά τα 2000 ppm. Οι αποκρίσεις κυμαίνονται από 0,5 μέχρι 2  $\Delta R/R\%$ .

### 4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την διασπορά των αγώγιμων νανοεγκλεισμάτων GnP σε δυο μήτρες πολυμερών PMMA και Epoxy. Τα αιωρήματα των νανοσύνθετων πολυμερών παρασκευάστηκαν με την τεχνική ανάμιξης διαλυμάτων (solution mixing) με κατεργασία υπερήχων (sonication treatment). Η εναπόθεση των νανοσύνθετων υλικών, σε κατάλληλα υποστρώματα για τη δημιουργία λεπτών υμενίων, πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της τεχνικής της επίστρωσης σταγόνας (drop coating)

Ακολούθησε ο ηλεκτρικός τους χαρακτηρισμός, με την τεχνική δυο σημείων, με σκοπό την δημιουργία της καμπύλης αγωγιμότητάς τους. Με τον τρόπο αυτό, αρχικά, διερευνήθηκε το ποιος είναι ο καταλληλότερος διαλύτης για την εκάστοτε πολυμερική μήτρα και βρέθηκε πως για το PMMA είναι το THF και για το Epoxy το  $\text{CHCl}_3$ .

Έπειτα, μελετήθηκε το πως η συγκέντρωση του κάθε πολυμερούς (στον αντίστοιχο καλό διαλύτη του) επηρεάζει το κατώφλι διήθησης (percolation threshold). Η μεγαλύτερη συγκέντρωση οδηγούσε σε παχύτερα φιλμ. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι χαμηλότερο κατώφλι παρουσιάζουν τα δείγματα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς στον διαλύτη και για τις δυο μήτρες.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε το πως οι συνθήκες κατεργασίας με υπερήχους επηρεάζουν το κατώφλι διήθησης. Δοκιμάστηκαν δυο χρόνοι κατεργασίας (45min και 5h) με δύο διαφορετικές ισχύες (45 W και 200W) και με αυτό τον τρόπο οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι, αφενός μεν, ισχυρότερες συνθήκες (5h - 200W) οδηγούν σε χαμηλότερο κατώφλι διήθησης, αφετέρου δε, περισσότερος χρόνος στους υπερήχους οδηγεί σε προοδευτική αλλαγή της αγωγιμότητας (αλλαγή κλίσης). Στην περίπτωση του PMMA δοκιμάστηκε και ένα φιλικό προς το περιβάλλον μείγμα διαλυτών (PGMEA και DEGDME).

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, με την βοήθεια λιθογραφικών μεθόδων, βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία σχηματοποίησης αγώγιμων νανοσυνθέτων πολυμερικών υλικών σε ηλεκτρόδια χρυσού. Χρησιμοποιώντας πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA), ως θυσιαζόμενο στρώμα, επετεύχθη ακριβής



σχηματοποίηση του στρώματος ανίχνευσης. Η επιλογή του PVA πραγματοποιήθηκε λόγω της ιδιαίτερης διαλυτότητάς του διότι είναι ευδιάλυτο στο νερό και πρακτικά αδιάλυτο στην ακετόνη.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη όλα συνολικώς τα παραπάνω αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκε, για την κατασκευή ενός χημικού αισθητήρα αντίστασης, η κατάλληλη επιλογή αγώγιμου νανοσύνθετου πολυμερούς, ως στρώμα ανίχνευσης. Μέσω του χαρακτηρισμού των αισθητήρων, κατέστη εμφανές πως αυτά τα αισθητήρια στρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση υγρασίας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- [1] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, “Nanocomposite science and technology”, Wiley Editions, (2003)
- [2] K. Hu et al, “Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications”. *Progress in Polymer Science*, pp.1–39. (2014)
- [3] H. Kim, A. Abdala, C.W. MacOsko, “Graphene/polymer nanocomposites”. *Macromolecules*, 43(16), pp.6515–6530. (2010)
- [4] <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- [5] <http://nibis.ni.schule.de/~ursula/Physik/SekII/Quantenzahlen.htm>
- [6] H. Castro Neto et al, “The electronic properties of graphene”. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), pp.109–162. (2009)
- [7] Λ. Τσέτσερης, Σημειώσεις μαθήματος “Κβαντομηχανική με έμφαση στη φυσική στερεάς κατάστασης” (2014)
- [8] [https://wiki.physics.udel.edu/phys824/Band\\_structure\\_of\\_graphene,\\_mass\\_less\\_Dirac\\_fermions\\_as\\_lowenergy\\_quasiparticles,\\_Berry\\_phase](https://wiki.physics.udel.edu/phys824/Band_structure_of_graphene,_mass_less_Dirac_fermions_as_lowenergy_quasiparticles,_Berry_phase)
- [9] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, “Graphene/polymer nanocomposites” *Nature Chem.*, 1, 403-408, S403/1-S403/20 (2009)
- [10] S. Rodney Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, *Science* 324, 1312 (2009).
- [11] K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, Y. Grohens, “Evolution from graphite to graphene elastomer composites”. *Progress in Polymer Science* **39**, 749780 (2014)
- [12] S. Stankovich et al., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”. *Carbon* 45, (2007).
- [13] P. Somani et al, “Nano-graphenes from camphor by CVD”. *Chemical Physics Letters* 430, 5659 (2006)
- [14] L. Yongfeng et al, “Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water”. *Chemical Engineering Journal*. (2013)

- [15] P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites”: A review. *Composites: Part A* 41 1345–1367. (2010)
- [16] D. Stauffer, “Introduction to percolation theory”. London:Taylor and Francis, (1985)
- [17] A.S. Skal, B.I. Shklovskii, “ Topology of the infinite cluster of the percolation theory and its relationship to the theory of hopping conduction”, *Fiz. Tekh. Poluprov. Sov. Phys.-Semicond.* 8, 1029 (1975)
- [18] C-W. Nan, “ Physics of inhomogeneous inorganic materials”. *Progress in Materials Science*, 37(1), pp.1–116. (1993)
- [19] G.C. Psarras, “Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites”. *Composites: Part A* 37 1545–1553. (2006)
- [20] R. D. Sherman, L. M. Middleman, S. M. Jacobs, “Electron Transport Processes in Conductor-Filled Polymers”. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*. (1983)
- [21] E. Skotadis, Διδακτορική διατριβή “Αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες” (2013)
- [22] H. Katz, J. Milewski, “Handbook of fillers and reinforcements for plastics”. New York: Van Nostrand Reinhold, (1978)
- [23] Β.Σημαντηράκη. “Παρασκευή και Μελέτη Χημικών Αισθητήρων με βάση Νανοσύνθετα Πολυμερούς και Νανοσωλήνων Άνθρακα”, Μεταπτυχιακή Εργασία (2009)
- [24] E. Mamunya, V. Davydenko, E. Lebedev. “Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders”, *Kompoz Polym Mater* 1991;50:37–47 (2002)
- [25] R.K McGeary, “Mechanical Packing of Spherical Particles,” *J. Am. Cer. Soc.*, 44, 513–422(1961)
- [26] P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites”: A review. *Composites: Part A* 41 1345–1367. (2010)

- [27] C. Li, E. T. Thostenson, Tsu-Wei Chou, "Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review". *Composites Science and Technology* 68 1227–1249. (2008)
- [28] B. Zhang, et al., "Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene". *Sensors and Actuators B* 109 323–328. (2005)
- [29] Q. Li, O.K. Park, J.H. Lee, "Positive temperature coefficient behavior of HDPE / EVA blends filled with carbon black". *Adv.Mater. Res.* 79, 2267–2270 (2009)
- [30] T. Jeevananda, et al., "Investigation of multiwalled carbon nanotubes reinforced highdensity polyethylene/carbon black nanocomposites using electrical DSC and positron lifetime spectroscopy techniques". *Polym. Int.* 2009, 58, 755–78 (2009)
- [31] Q L. Siddaramaiah, N.H. Kim, G.H. Yoo, J.H. Lee, "Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced highdensity polyethylene/carbon black nanocomposites". *Compos. Pt. B*, 40, 218–224 (2009)
- [32] B. Debelak, K. Lafdi, "Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties". *Carbon*, 45, 1727–1734. (2007)
- [33] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, "Carbon nano tube–polymer composites, chemistry, processing, mechanical and electrical properties". *Prog. Polym. Sci.*, 35, 357–401 (2010)
- [34] J. Liang et al, "Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites". *Adv Funct Mater*;19:2297–302. (2009)
- [35] T. Ramanathan et al, "Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites an investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties". *J Polym Sci B Polym Phys*,45:2097–112. (2007)
- [36] H. Kim, Y. Miura, CW. Macosko. "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity". *ChemMater* 22:3441–50 (2010)

- [37] Q. Wu, et al. "Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films". *ACS Nano* 4:1963–70 (2010)
- [38] A. Yasmin, JJ. Luo, IM. Daniel. "Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites". *Compos Sci Technol* 66:1182–9. (2006)
- [39] X. Zeng, J. Yang, W. Yuan, "Preparation of a poly(methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite with enhanced properties by a solution blending" method. *European Polymer Journal* 48, 16741682 (2012).
- [40] W. Wang, Y. Liu, Y. Li, Y. You, "Synthesis and characteristics of poly(methyl methacrylate)/expanded graphite nanocomposites" *Journal of Applied Polymer Science*. 100, 2, 1427–1431. (2006)
- [41] A.S. Wajid et al. "High performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties". *Macromol Mater Eng* 298:339–47 (2013)
- [42] M. Monti, et al. "Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 46, 166172 (2013)
- [43] Q. Meng et al. "Processable 3-nm thick graphene platelets of high electrical conductivity and their epoxy composites." *Nanotechnology* **25**, 125707 (2014)
- [44] C. J. Lawrence. "The mechanics of spin coating of polymer films". *Phys. Fluids* 31 2786. (1988)
- [45] R. Nohria et al. "Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly". *Sensors and Actuators B* 114 218–2 (2006)
- [46] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, "Inkjet Printing—Process and Its Applications". *Adv. Mater.* 22 673–685 (2010)
- [47] C. Boutopoulos, C. Pandis, K. Giannakopoulos, P. Pissis, I. Zergioti, "Polymer/carbon nanotube composite patterns via laser induced forward transfer". *APPLIED PHYSICS LETTERS* 96, 041104 (2010).

- [48] Αικ.Τσουγένη, “Μικρο και νανο σχηματοποίηση πολυμερών για την κατασκευή μικρο- αναλυτικών διατάξεων” Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα. (2010)
- [49]<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/micro-and-nanoelectronics/lithography-nanopatterning/tutorial.html>
- [50] Β. Σαρρής, “Προσομοίωση διάλυσης λεπτών υμενίων πολυμερών μικρολιθογραφίας με στοχαστικά μοντέλα” μεταπτυχιακή εργασία Αθήνα.(2004)
- [51] [www.metal.ntua.gr/uploads/4701/1180/chap7.pdf](http://www.metal.ntua.gr/uploads/4701/1180/chap7.pdf)
- [52] J. W. Gardner “Microsensors Principles and Applications”
- [53] J. Fraden, “Handbook of Modern Sensor American Institute of Physics”
- [54] Ι.Α. Αβαριτσιώτης, “Τεχνολογία Αισθητήρων & Μικροσυστημάτων Μικροαισθητήρες, Αρχές και εφαρμογές”
- [55] U. Lange, V. M. Mirsky, “Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques”. *Analytica Chimica Acta* 687 105–113. (2011)
- [56] Χ. Πανδής, “Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες”. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2009)
- [57] F. Schedin et al, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene”. *Nat. Mater.* 6, 652–655. (2007)
- [58] Y.Dan et al., “Intrinsic response of graphene vapor sensors”. *Nano Lett.*, 9, 1472–1475. (2009)
- [59] J.T. Robinson et al, “Reduced graphene oxide molecular sensors”. *Nano Lett.* , 8, 3137–3140. (2008)
- [60] L. Tang et al, “Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films”. *Adv. Funct. Mater.*, 19, 2782–2789 (2009)
- [61] J. Liu et al., “Synthesis, characterization and multilayer assembly of pH sensitive graphene-polymer nanocomposites” *Langmuir*, 26, 10068–10075, (2010)

- [62] L. Chen, G. Chen, L. Lu, "Piezoresistive behavior study on fingersensing silicone rubber/graphite nanosheet nanocomposites". *Adv. Funct. Mater.*, 17, 898–904 (2007)
- [63] S. Ansari, E.P. Giannelis, "Functionalized graphene sheet — Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites". *J. Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys.* 47, 888–897, (2009)
- [64] Y. Ohno et al., "Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH and protein adsorption". *Nano Lett.* 9, 3318–3322. (2009)
- [65] N. Mohanty, V. Berry, "Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor, interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents". *Nano Lett.* 8, 4469–4476. (2008)
- [66] Ronola et al., "Room temperature trimethylamine gas sensor based on aqueous dispersed graphene" *AISAM Annual Conference*, (2015)
- [67] T. Alizadeh, L. H. Soltani, "Graphene/poly(methyl methacrylate) chemiresistor sensor for formaldehyde odor sensing" *Journal of Hazardous Materials* 248–249, 401–406 (2013)
- [68] J. Li, S. Guo, Y. Zhai, E. Wang, "High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film". *Anal Chim Acta*; 649:196–201. (2009)
- [69] L. Mashat et al., "Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing". *J Phys Chem C*; 114: 16168–73. (2010)
- [70] S. Varghese et al., "A. Recent advances in graphene based gas sensors". *Sensors and Actuators B: Chemical* **218**, 160–183 (2015)
- [71] K. Tapan, D. and S Prusty, "Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications" *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52: 319–331, (2013).
- [72] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, "A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural

properties and lower percolation threshold” *Composites Science and Technology*, 67 2045–2051, (2007)

[73] C.X. Liu, J.W. Choi, “Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations” , *Nanomaterials*, 2(4), 329-347, (2012)

[74] J. B. Miller, “Phase separation and the ‘coffee-ring’ effect in polymer–nanocrystal mixtures” *Soft Matter*,10, 1665-1675 (2014)

[75] I. Mutlay, L. Tudoran, Fullerenes, “Nanotubes and Carbon Nanostructures ”**22**, 413433 (2014).

[76] M. Fu et al., “Significant influence of film thickness on the percolation threshold of multiwall carbon nanotube/low density polyethylene composite films”. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012904 (2009)

[77] K. Xu, E. Dutta, M. Strosio, “M. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/graphite nanoplatelet ensembles.” *Superlattices and Microstructures*51, 606612 (2012)

[78] D. Stauffer, A. Aharony, “Introduction to Percolation Theory” (second ed.)Taylor and Francis, London (1992)

[79] <http://www.microchemicals.com/products/photoresists/>

[80]<https://snf.stanford.edu/SNF/processes/processmodules/Photolithography/lift-off-lol-procedures/liftoff>.