

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

$\Delta IATMHMATIKO \Pi PO \Gamma PAMMA META \Pi TYXIAK \Omega N \Sigma \Pi O Y \Delta \Omega N$

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

'ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ'

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΒΑΣΙΛΑΚΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ

Επιβλέποντες κος Ιωάννης Ράπτης και κα Ζεργιώτη Ιωάννα

:

Ερευνητικός Βαμβακάς	Επιβλέπων:κος	Βασίλης	Ακαδημαϊκοί Επιβλέποντες:κος Ιωάννης Ράπτης, κα Ιωάννα Ζεργιώτη
Εταιρεία Glon	atech SA		Ίδρυμα Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Αθήνα

2018

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΒΑΣΙΛΑΚΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ

Ερευνητικός Επιβλέπων:κος Βασίλης, Ακαδημαϊκοί Επιβλέποντες:κος Ιωάννης Βαμβακάς Ράπτης, κα Ιωάννα Ζεργιώτη

Εγκρίθηκε	από	την	τριμελή	εξεταστική	επιτροπή	την

Ιωάννης Ράπτης	Ιωάννα Ζεργιώτη	Απόστολος Κυρίτσης

Αθήνα

Βασιλική Βασιλάκη

Ονομα Επώνυμο

© (2018) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ'αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό να παρουσιάσει ορισμένες ιδιότητες των νανοσωλήνων ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής τους.

Συγκεκριμένα υπάρχουν δείγματα τα οποία έχουμε δημιουργήσει με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) καθώς και δείγματα άλλων εταιρειών τα οποία και μελετήσαμε.

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα που εξάγαμε από τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήσαμε, όπως Raman, SEM, XRD, και των ηλεκτρικών μετρήσεων βγάλαμε συμπεράσματα για την ποιότητα, την κρυσταλλικότητα και την αγωγιμότητα των δειγμάτων.

Ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου σύνθεσης, όπως ο χρόνος σύνθεσης, η ροή του αερίου, οι θερμοκρασίες και ο καταλύτης μαζί με την περιεκτικότητα του εκάστοτε δείγματος προκύπτουν και διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων.

Λέξεις κλειδια

Νανοσωλήνες άνθρακα, χημική εναπόθεση ατμών(cvd), Raman, sem, xrd, ηλεκτρικές μετρήσεις αγωγιμότητας, κρυσταλλικότητα νανοσωλήνων.

Abstract

The scope of this thesis is to introduce some characteristics of multiwall carbon nanotubes(MWCNTs) depended on conditions of production.

Particularly, we have produced samples through the catalytic chemical vapor deposition technique (ccvd process) and we have collect samples from other companies.

Combining the results from different characterization methods such as, Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscope(SEM), x-ray diffraction(xrd) and electrical measurements, we have conclude for the quality, crystallinity and conductivity about these samples of multiwall carbon nanotubes.

Depending on the parameters of the synthesis production, like synthesis time, gas flow, production temperature, catalyst and the purity of the specific sample resulting in different qualitatively characteristics of nanotubes.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u>

1.1 Εισαγωγικά γ	νια τους νανοσωλήνες άνθρακα	σελ.10
1.2 Νανοτεχνολο	γία	σελ.10
1.3 Αλλοτροπικέ	ς μορφές του άνθρακα	σελ.11
1.3.1	Διαμάντι	σελ. 11
1.3.2	Γραφίτης	σελ.12
1.3.3	Γραφένιο	σελ.12
1.3.4	Νανοσωλήνες Άνθρακα	σελ.12

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u>

2.1 Δομή νανοσωλήνων	σελ.14
2.2 Μέγεθος και Σχήμα νανοσωλήνων	σελ.16
2.3 Καθαρότητα νανοσωλήνων	σελ.16
2.4 Διάμετρος και μήκος σωλήνων	σελ.17
2.5 Αταξία και κρυσταλλικότητα	σελ.18
2.6 Θερμιδομετρική ανάλυση και καθαρότητα	σελ.21

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u>

3.1 Mέ	θοδοι ανάπτυξης νανοσωλήνων	σελ.24
3.1.1	Arc discharge	σελ.24
3.1.2	Laser ablation	σελ.24
3.2Θερ	μική Σύνθεση	σελ.25
3.2.108	ερμική χημική εναπόθεση ατμών	σελ.25
3.2.2 T-	-CVD Διαδικασία	σελ.26
3.2.3M	έθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών με πλάσμα	σελ.26
3.2.4M	ΡΕ CVD Διαδικασία	σελ.27

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u>

4.1 Συνθήκες Ανάπτυξης τω	ν δοκιμίων μας	σελ.29
---------------------------	----------------	--------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία –Ηλεκτρικές Μετρήσεις	σελ.30
5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων των δοκιμίων μας	σελ.33
5.2.1 Τελικά αποτελέσματα μετρήσεων	σελ.43
5.3 Φασματοσκοπία Raman	σελ.43
5.4 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων	σελ.50
5.4.1Συγκεντρωτικά αποτελέσματα λόγων κορυφών Raman	σελ.54

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6</u>

6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	σελ.55
6.2 Εικόνες SEM των δοκιμίων	σελ.57
6.3 Συνοπτικός πίνακας δοκιμίων	σελ.66

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</u>

7.1 Περίθλαση Ακτίνων X-x-ray diffraction	σελ.67
7.2 XRD Πειράματα σε νανοσωλήνες	σελ.68
7.3 Πειραματική Διαδικασία	σελ.68
7.4 Ανάλυση φασμάτων δοκιμίων	σελ.69
7.5 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων	σελ.73
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	σελ.75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	σελ.77
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	σελ.79

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u>

1.1 Εισαγωγικά για τους νανοσωλήνες άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Στον περιοδικό πίνακα είναι το πρώτο από τα 6 στοιχεία της στήλης τα οποία έχουν κοινή σύσταση των εξωτερικών τους ηλεκτρονίων. Είναι μη μεταλλικό και τετρασθενές- έχει τέσσερα ελεύθερα ηλεκτρόνια για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς. Τρία ισότοπα είναι διαθέσιμα φυσιολογικά, ¹²C και ¹³C τα οποία είναι σταθερά, ενώ ο ¹⁴C είναι ραδιενεργός, διασπώμενος με χρόνο ημίσειας ζωής 5,730 χρόνια.



Εικόνα 1.1 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.[1]

Ο άνθρακας λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει πολλές αλλοτροπικές μορφές εξαιτίας του σθένους του. Πολύ γνωστές μορφές του άνθρακα περιλαμβάνει το διαμάντι και το γραφίτη. Στις πρόσφατες δεκαετίες πολλές ακόμα αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα έχουν ανακαλυφθεί και μελετηθεί περιλαμβανομένου τις μορφές `μπάλας' γνωστές ως buckministerfullerene και στρώματα όπως το γραφένιο. Μεγαλύτερης κλίμακας δομών άνθρακα περιλαμβάνει τους νανοσωλήνες, nanobud και nanoribbons. Άλλες ασυνήθιστες μορφές του άνθρακα υπάρχουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ή υψηλές πιέσεις.

1.2 Νανοτεχνολογία

Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη, η κατανόηση και ο έλεγχος φαινομένων και ο χειρισμός του υλικού στην νανοκλίμακα, έτσι η νανοεπιστήμη είναι ο κόσμος των ατόμων, των μορίων, των μακρομορίων, των κβαντικών σημείων. Η έρευνα στην νανοεπιστήμη είναι μια γνώση από πολλούς κλάδους, το οποίο σημαίνει ότι είναι μια ολοκληρωμένη γνώση πάνω σε θεμελιώδεις ιδιότητες των αντικειμένων της νανοκλίμακας, αλλά δεν περιορίζεται στην φυσική, την χημεία, την βιολογία, την ιατρική, την μηχανική και την επιστήμη υλικών. Η νανοτεχνολογία περιγράφει πολλές διαφορετικές τεχνολογίες και εργαλεία, τα οποία δεν φαίνεται να εμφανίζουν πολλά κοινά! Έτσι, είναι καλύτερο να μιλάμε για νανοτεχνολογίες, σε πληθυντικό αριθμό.

Στα πρόσφατα χρόνια, οι μινιατούρες συσκευές έχουν γίνει κυρίαρχα από κάθε άποψη στην ζωή μας. Τα οφέλη του να έχουμε μικρότερες συσκευές, και έτσι μια συσκευή με αυξημένες δυνατότητες και λειτουργικότητες, είναι προφανείς από τις επόμενες πλευρές μικρότερα συστήματα τείνουν να κινούνται ταχύτερα από τα μεγαλύτερα συστήματα εξαιτίας της αδράνειας της μάζας, τα ασήμαντα μεγέθη των μικρών συσκευών συναντούν λιγότερα προβλήματα στις απώλειες θερμότητας και δόνησης και καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια και επομένως κόστος. Εξαιτίας λοιπόν, αυτών των πλεονεκτημάτων, η σμίκρυνση των συσκευών και συστημάτων έχει γίνει μια πολύ ενεργή περιοχή έρευνας. Με μια πιο ευρεία έννοια, η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει τις βασικές δομές και τεχνικές σε μια κλίμακα της τάξης κάτω των 100nm, περιλαμβάνοντας νανοσωλήνες άνθρακα, κβαντικές τελείες, νανοίνες, νανοπορώδη φίλτρα, νανο-καλώδια και άλλα..

Όπως σε πάρα πολλές σημαντικές επιστημονικές ανακαλύψεις, έτσι και τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν τυχαία. Το 1985, επιστήμονες ανακάλυψαν ένα καινούργιο υλικό βρίσκοντας παράξενα αποτελέσματα σε

ένα ευρύ φάσμα εξατμιζόμενων ανθρακικών δειγμάτων. Μαζί με αυτό, τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν και η σταθερότητά τους σε αέρια φάση απεδείχθη. Η ανακάλυψη των φουλερενίων παρήγαγε συναρπαστικά βαθειά γνώση των νανοδομών άνθρακα και πώς χτίζεται η αρχιτεκτονική τους από τα sp² μονάδες άνθρακα που βασίζονται σε απλές γεωμετρικές αρχές μπορούν να προκύψουν νέες συμμετρίες και δομές οι οποίες έχουν ενδιαφέρουσες και χρήσιμες ιδιότητες.

Τα φουλερένια είναι μια τάξη των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα. Είναι μόρια τα οποία συντίθενται ολοκληρωτικά από τον άνθρακα, σε σχήμα κούφιας σφαίρας, ελλειψοειδούς ή σωλήνα, Κυλινδρικά φουλερένια καλούνται νανοσωλήνες άνθρακα ή buckytubes. Τα φουλερένια είναι παρόμοια στην δομή με τον γραφίτη, ο οποίος συντίθεται από ένα στρώμα συνδεδεμένων εξαγωνικών δακτυλιδιών, αλλά περιέχουν πενταγωνικά δακτυλίδια τα οποία εμποδίζουν το στρώμα από το να είναι επίπεδο.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μια μορφή άνθρακα, με διάμετρο της τάξης του νανομέτρου και μήκος της τάξης των μικρομέτρων (όπου ο λόγος μήκους προς διάμετρο ξεπερνά τα 1000). Τα άτομα είναι διατεταγμένα σε εξάγωνα, όπως και στον γραφίτη. Η δομή των νανοσωλήνων αποτελείται από περιτυλιγμένο κυλινδρικό στρώμα γραφίτη (το οποίο καλείται γραφένιο) διαμέτρου της τάξης των νανομέτρων. Είναι κατανοητό ότι οι νανοσωλήνες είναι ένα υλικό το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στα φουλερένια και στον γραφίτη σαν ένα σχεδόν καινούργιο μέλος των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες είναι μέλη της δομής της οικογένειας των φουλερενίων, τα οποία επίσης περιλαμβάνουν τα buckyballs. Ενώ τα buckyballs είναι σφαιρικές δομές σε σχήμα, οι νανοσωλήνες είναι κυλινδρικά, τα ακρά των οποίων σε κάποιους νανοσωλήνες είναι ανοιχτά, κάποιων άλλων είναι κλειστά με πλήρη καπάκια φουλερενίων. Το όνομα των νανοσωλήνων προέρχεται από το μέγεθός τους, αφου η διάμετρός τους είναι της τάξης των λίγων νανομέτρων (περίπου 50,000 φορές μικρότερη από το πάχος ανθρώπινης τρίχας), ενώ μπορούν να φτάσουν το μήκος μερικών μικρομέτρων. Εφαρμογές νανοσωλήνων έχουν αναπτυχθεί με αργούς ρυθμούς, εντούτοις κυρίως του υψηλού κόστους παραγωγής της καλή ποιότητας νανοσωλήνων.[11]

1.3 Αλλοτροπικές μορφές του Άνθρακα

<u>1.3.1 Διαμάντι</u>



Διαμάντι Εικόνα 1.3.1 Δομή του διαμαντιού.

Το διαμάντι είναι μια από τις πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, του οποίου η σκληρότητα και η υψηλή διασπορά του φωτός το καθιστά χρήσιμο σε εργοστασιακές εφαρμογές και στα κοσμήματα. Το διαμάντι είναι το πιο γνωστό σκληρό ορυκτό στην φύση, το οποίο με αυτόν τον τρόπο είναι ένα εξαιρετικό λειαντικό και τα κρατάει γυαλιστερό και στιλπνό εξαιρετικά καλά.

Κάθε άτομο άνθρακα σε ένα διαμάντι είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα σε ένα τετράεδρο. Αυτά τα τετράεδρα μαζί σχηματίζουν τριδιάστατο σύστημα έξι μελών ανθρακικών δακτυλιδιών, μέσα στο chair conformation, επιτρέποντας για μηδενικού δεσμού Αυτό το σταθερό σύστημα των ομοιοπολικών δεσμών και των εξαγωνικών δακτυλιδιών είναι ο λόγος που το διαμάντι είναι τόσο δυνατό.

1.3.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης που ονομάστηκε από τον Abraham Gottlob Werner το 1789, προέρχεται αό την ελληνική λέξη γράφειν, είναι μια από τις πιο συνηθισμένες αλλοτροπικές μορφές του ανθρακα. Αντίθετα από το διαμάντι, ο γραφίτης είναι ηλεκτρικά αγώγιμος. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται στην θερμοχημεία στην βασική κατάσταση για τον καθορισμό του θερμικού σχηματισμού ανθρακικών μειγμάτων.

<u>1.3.3 Γραφένιο</u>

Ένα μονό στρώμα γραφίτη καλείται γραφένιο και έχει εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές και φυσικές ιδιότητες. Μπορεί να παραχθεί με επιταξία σε έναν μονωτικό ή ημιαγώγιμο υπόστρωμα ή από μηχανικό καθαρισμό του γραφίτη. Οι εφαρμογές του περιλαμβάνουν αντικατάσταση του πυριτίου σε μεγάλη εκτέλεση των ηλεκτρονικών συσκευών.



Εικόνα 1.3.3 Οι δομές των οχτώ αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα. Α.Διαμάντι, Β.Γραφίτης, C. Lonsdaleite, D. C, Ε. C₅₀, F. C₇₀, φουλερένιο, G. Άμορφος άνθρακας, Η. Μονοφλοιικός σωλήνας άνθρακας [10]

<u>1.3.4 Νανοσωλήνες Άνθρακα</u>

Ο άνθρακας είναι γνωστό ότι είναι το πιο ευμετάβολο στοιχείο στη Γη. Έχει πολλές διαφορετικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με το πώς τα άτομα είναι διατεταγμένα. Πάνω από 60.000 χρόνια, ο άνθρακας εχρησιμοποιείτο για την μείωση των μεταλλικών οξειδίων. Ο άνθρακας στην μορφή του γραφίτη ανακαλύφθηκε το 1779 και 10 χρόνια αργότερα στην μορφή του διαμαντιού. Ύστερα αποφασίστηκε ότι και οι δυο μορφές ανήκαν στην ίδια οικογένεια χημικών στοιχείων. Δεν ήταν πριν από 200 χρόνια αργότερα ότι οι επόμενες εφαρμογές του άνθρακα έλαβαν μέρος. Το 1985 οι Krot, Smalley και Curl ανακάλυψαν τα φουλερένια, κάτοχοι του βραβείου Nobel Χημείας για την ανακάλυψη των φουλερενίων. Λίγα χρόνια αργότερα, οι νανοσωλήνες ανακαλύφθηκαν.

Το πρόσφατο μεγάλο ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες είναι μια άμεση απόρροια της σύνθεσης των buckministerfullerene C₆₀ και άλλων φουλερενίων το 1985. Η ανακάλυψη ότι ο ανθρακας μπορούσε να

φτιάξει σταθερές, διατεταγμένες δομές εκτός από τον γραφίτη και το διαμάντι κέντρισε το ενδιαφέρον των ερευνητών παγκοσμίως να μελετήσουν και για άλλες μορφές του άνθρακα.

Πολύ μικρής διαμέτρου ανθρακικά νήματα παρασκευάστηκαν τις δεκαετίες 1970 και 1980 μέσα από την σύνθεση ανθρακικών ινών από την αποσύνθεση υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία μεταλλικού καταλύτη των στοιχείων μετάβασης με διάμετρο κάτω από 10nm. Παρ'όλα αυτά καμία λεπτομερή συστηματική μελέτη δεν αναφέρθηκε από τέτοια νήματα αυτά τα πρώτα χρόνια, μέχρι πριν την παρατήρηση των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 από τον Iijima στο NEC Laboratory στην Tsukuba, Japan, χρησιμοποιώντας το High-Resolution Transmission Electron Microscopy, όπου ο τομέας των νανοσωλήνων ξεκίνησε στα σοβαρά.

Ανεξάρτητα, και σχεδόν την ίδια χρονική περίοδο (1992) Ρώσοι ερευνητές επίσης ανέφεραν την ανακάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα και συσσωματώματα νανοσωλήνων, αλλά με γενικά πολύ μικρότερο λόγο μήκους προς διάμετρο.

Έναυσμα για την συστηματική μελέτη των ανθρακικών νημάτων πολύ μικρής διαμέτρου υπήρξε η ανακάλυψη των φουλερενίων από τους Kroto, Smalley, Curl και συνεργάτες από το Rice University. Στην πραγματικότητα οι Smalley και οι υπόλοιποι υπέθεσαν δημόσια τα πρώτα χρόνια ότι ένας μονοφλοιικός νανοσωλήνας μπορεί να είναι μια οριακή περίπτωση ενός μορίου φουλερενίου. Η σύνδεση μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και των φουλερενίων ενισχύθηκε περισσότερο από την παρατήρηση ότι οι απολήξεις των νανοσωλήνων άνθρακα ήταν σαν τα καπάκια των φουλερενίων ή ημισφαιρίων.

Είναι περίεργο ότι η μικρότερη παρατηρούμενη διάμετρος για τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι η ίδια με την διάμετρο του μορίου C₆₀, που είναι το μικρότερο φουλερένιο που ακολουθεί τον νόμο του απομονωμένου πανταγώνου. Αυτός ο νόμος απαιτεί ότι αυτά τα δύο πεντάγωνα δεν μπορεί να είναι γειτονικά το ένα στο άλλο, έτσι με αυτόν τον τρόπο μειώνουν την ενέργεια του κλωβού του φουλερενίου.

Η παρατήρηση των πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 η οποία προανήγγειλε την είσοδο πολλών επιστημόνων στον τομέα των νανοσωλήνων άνθρακα, κινητοποιημένοι πρώτα από τα αξιοπρόσεκτα μονοδιάστατα κβαντικά φαινόμενα που προβλέφθηκαν για τις ηλεκτρονικές ιδιότητές τους, και επομένως από την υπόσχεση ότι η αξιοπρόσεκτη δομή και ιδιότητες των νανοσωλήνων μπορεί να δώσουν ώθηση σε κάποιες μοναδικές εφαρμογές. Ενώ τα αρχικά πειράματα του Ιijima ήταν για τους πολυφλοιικούς νανοσωλήνες(MWNTs), και ήταν λιγότερο από δυο χρόνια που ανακαλύφθηκαν και οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες(SWNTs) που ανακαλύφθηκαν από τον Ιijima και την ομάδα του στο NEC Laboratory και τον Betune και τους συνεργάτες του στην IBM Almaden laboratory.

Το πιο εντυπωσιακό αυτών των θεωρητικών επιτευγμάτων ήταν η πρόβλεψη ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι είτε μεταλλικοί είτε ημιαγώγιμοι, αναλόγως των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους, δηλαδή της διαμέτρου και του προσανατολισμού των εξαγώνων σε σχέση με τον άξονα του νανοσωλήνα (χειραλική γωνία).

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u>

2.1 ΔΟΜΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Μια βασική αρχή για τους νανοσωλήνες είναι η διάκριση μεταξύ των πολυφλοικών νανοσωλήνων και των μονοφλοικών νανοσωλήνων. Οι MWCNTs συντίθενται από ομόκεντρους σωλήνες γραφενίου(μονό στρώμα άνθρακα διατάσσεται στο ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα όπως του γραφίτη), με μια απόσταση ανάμεσα στα στρώματα της τάξης του 3.4Α, όπως του γραφίτη. Αυτά μπορούν να έχουν πολλά κελύφη και η διάμετρός τους κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες nm. Οι πρώτοι νανοσωλήνες που ανακαλύφθηκαν ήταν πολυφλοιικοί. Το 1993[1], οι πρώτοι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες ανακαλύφθηκαν. Αυτοί οι νανοσωλήνες έχουν την δομή ενός μονού στρώματος γραφενίου τυλιγμένο και έχουν μικρότερη και πολύ πιο ομοιόμορφη διάμετρο από τους MWCNTs, τυπικά γύρω στο 1 nm. Αν και οι νανοσωλήνες δεν σχηματίζονται γύρω από το τύλιγμα ενός φύλλου γραφενίου, είναι παρόλα αυτά χρήσιμο να χρησιμοποιούμε σαν οπτικοποίηση αυτόν τον τρόπο στην κατανόηση της γεωμετρίας του νανοσωλήνα. Ο βαθμός περιτύλιξης προέρχεται από το πού τυλίχθηκε το φύλλο γραφενίου για να καθορίσει τον βαθμό χειραλικότητας του νανοσωλήνα. Η χειραλικότητα διακρίνει την διαφορά στους νανοσωλήνες σε ziązag, armchair και chiral τύπου. (Εικόνα 2.1) Ποσοτικά, η χειραλικότητα μετριέται από το διάνυσμα chiral -ή περιστροφής- Ch, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2, που συνδέει τα σημεία Α και Α' τα οποία μπορούν να καθορίσουν την περιφέρεια του νανοσωλήνα εάν τα γραφένια έχουν περιτυλιχθεί. Με αυτόν τον τρόπο, η γεωμετρία του νανοσωλήνα μπορεί να περιγραφεί πλήρως από τους ακεραίους η και m, στην εξίσωση 1, όπου a1 και a2 είναι μοναδιαία διανύσματα





Εικόνα 2.1.1 Single-walled νανοσωλήνες. (12,0) είναι ενας zigzag νανοσωλήνας, (6,6) είναι ένας armchair τὐπος νανοσωλήνα και (6,4) ένας chiral.[4]

Έτσι, η χειραλικότητα ενός νανοσωλήνα καθορίζεται απλά από το ζεύγος (n,m) και το μέγεθος του διανύσματος C_H που δίνει την περίμετρο. Στο σχήμα 2.1.2 για παράδειγμα δίνεται ένας νανοσωλήνας τύπου (5,3) όπως φαίνεται. Αντίστοιχα στην (n,m) χειραλικότητα είναι η χειραλική γωνία(θ στην εικόνα 2.2), που μπορεί να κυμαίνεται από 0° μέχρι 30⁰ εξαιτίας της εξαγωνικής γεωμετρίας του στρώματος γραφενίου. Όλοι οι SWCNTs της αναπαράστασης (n,0)(θ=0) είναι οι zigzag νανοσωλήνες, όπου οι αναπαραστάσεις (n,n)(θ=30⁰) είναι οι armchair νανοσωλήνες. Ονομάζονται έτσι εξαιτίας του zigzag και armchair σχεδίου τους, που μπορούν να φανούν κατά μήκος της περιφέρειας στην εικόνα 2.1.2 και κατά μήκος των διακεκομμένων γραμμών στην εικόνα 2.1.3. Όλοι οι εναπομείναντες νανοσωλήνες όπως (6,4) στο σχήμα 2.1.2 αναφέρονται σαν chiral. Η χειραλικότητα καθορίζει επίσης τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Επιπρόσθετα στην εξίσωση 1, οι παρακάτω ισοδυναμίες χρειάζονται

$$|n-m| = 3q, q \neq 0 \tag{2}$$

$$|n - m| = 3q \pm 1, q \neq 0$$
 (3)

14

Εάν η εξίσωση 2 ικανοποιείται ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός, ο νανοσωλήνας που ικανοποιεί την 3 είναι ημιαγώγιμος.



Εικόνα 2.1.2 Οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν έναν μη τυλιγμένο νανοσωλήνα. Επίσης απεικονίζεται το διάνυσμα περιτύλιξης C_n, όπως και οι συνιστώσες του α₁ και α₂. Ως εκ τούτου, σχηματίζεται ο δεξιά απεικονιζόμενος νανοσωλήνας.[3]



Εικόνα 2.1.3. Μια απεικόνιση των δυνατών συνδυασμών (n,m) και των συναγόμενων μεταλλικών ή ημιαγώγιμων ιδιοτήτων.[3]



Εικόνα 2.1.4. Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων ανάλογα με το χειραλικό διάνυσμα δίπλωσης του γραφιτικού πλέγματος. [1]

2.2 ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Ανάμεσα στα πιο κοινά όργανα χαρακτηρισμού της μορφολογίας και των διαστάσεων των πολυφλοιικών νανοσωλήνων, το SEM είναι μακράν η πιο κοινή μέθοδος.[1]

Το πλεονέκτημα του SEM έναντι των άλλων μικροσκοπικών τεχνικών είναι το γεγονός ότι είναι απλό και μπορεί να εφαρμοστεί συστηματικά. Προς το παρόν η απεικόνιση SEM χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την συνολική μορφολογία των δειγμάτων MWCNTs, και μπορεί επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ποσοτικοποιήσει τον βαθμό καθαρότητας ανάμεσα στα δείγματα, όπως επίσης τις διαστάσεις των σωληναρίων όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 2.2.1 Εικόνα SEM ενός δείγματος νανοσωλήνα από διαδικασία cvd. Οι εικόνες έχουν καταγραφεί σε διαφορετικές μεγεθύνσεις προκειμένου να δούμε συνολικά το δείγμα και τη μορφολογία των σωλήνων καθώς και τον τρόπο που διατάσσονται. Σε αυτή τη περίπτωση το δείγμα περιέχει δέσμες διατεταγμένων νανοσωλήνων και η ποσότητα των άχρηστων σωματιδίων είναι σχετικά μικρή.[7]

2.3 ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Ποσοτικοποιώντας το ποσοστό του άχρηστου υλικού ανά μονάδα επιφάνειας μέσα στο δείγμα από ένα δείγμα SEM εικόνων, είναι δυνατόν να εκτιμήσουμε τον βαθμό καθαρότητας. Τα περισσότερα όργανα SEM είκανα να διακρίνουν δομές μεγαλύτερες από 5nm σε διάμετρο, και τα πιο εξελιγμένα όργανα SEM μπορούν να φτάσουν ανάλυση σημείου μικρότερες από 1nm. Παρ'όλα αυτά, αφου οι περισσότεροι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες που συντίθενται παρουσιάζουν διάμετρο μεγαλύτερη από 5nm, όργανα tungsten-tip είναι επαρκή για να εκτελέσουν μορφολογικό χαρακτηρισμό. Προκειμένου να εγκαθιδρύσουν κάποια στανταρ στον συνολικό χαρακτηρισμό, προτείνουμε καταγραφή εικόνων SEM αυξητικές μεγεθύνσεις 20x, 500x, 2500x, 5000x, 15000x και 50000x. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να εκτειμήσουμε την συνολική μορφολογία των δειγμάτων πολυφλοιικών νανοσωλήνων. Για παράδειγμα, στα 20x και 500x, κάποιος μπορεί να αποφασίσει πότε ένα δείγμα σκόνης αποτελείται από δεμάτια σωλήνοειδή αντικείμενα, κυκλικά συσσωματώματα, σωληνοειδή-και-

σωματίδιο συσσωματώματα, ακανόνιστα συσσωματώματα κτλ. Στα 2500x και 5000x, είναι πιθανόν να ποσοτικοποιήσεις την συνολική επιφάνεια που καταλαμβάνεται από σωληνοειδή αντικείμενα και από μησωληνοειδή αντικείμενα, προκειμένου να αποφασίσεις τον βαθμό καθαρότητας μέσα στο δείγμα σκόνης. Μικρότερη ανακρίβεια μπορεί να αποκτηθεί εάν τουλάχιστον 5 εικόνες SEM με την ίδια μεγέθυνση αναλυθούν και ποσοτικοποιηθούν πλήρως. Μπορεί να είναι σκόπιμο να αναπτύξουμε απεικόνιση αλγορίθμων οι οποίοι είναι ικανοί να ποσοτικοποιούν και να διακρίνουν σωληνοειδή από ακανόνιστα αντικείμενα(ανα μονάδα επιφάνειας). Η ενέργεια δέσμης είτε για νήμα βολφραμίου του πεδίου εκπομπής SEM είναι κρίσιμο, μιας και δεν υπάρχει ακόμα συγκεκριμένη προδιαγραφή την οποία να ξέρουμε. Όταν χρησιμοποιούμε ένα νήμα βολφραμίου στο SEM, μια ενδεδειγμένη τάση προκειμένου να αποφύγουμε πιθανά φαινόμενα φορτίου και να επιτύχουμε καλύτερη αντίθεση εικόνας μέσα στο δείγμα νανοσωλήνα μπορεί να είναι 10 και 2 keV (ή και λιγότερο) για το πεδίο επίδρασης SEM. Ο αναγνώστης/ χειριστής πρέπει να γνωρίζει ότι η τάση λειτουργίας για το νήμα βολφραμίου SEM ή το πεδίο επίδρασης SEM συνήθως κυμαίνεται από 1 έως 30keV, και ανάλογα με την εμπειρία των συγγραφέων , παράγουμε τιμές για ενδεδειγμένη εξάσκηση που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό των πολυφλοιικών δειγμάτων νανοσωλήνων στο μέλλον. Από μικρές μεγεθύνσεις ΤΕΜ εικόνων (π.χ 20000-50000χ)κάποιος μπορεί να εκτιμήσει την καθαρότητα του δείγματος ποσοτικοποιώντας τον αριθμό των σωληνων και των ακανόνιστων αντικειμένων ανά μονάδα επιφάνειας όπως και στο SEM).[7]

2.4 ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΑΙ ΜΗΚΟΣ ΣΩΛΗΝΩΝ

Οι διάμετροι των πολυφλοιικών νανοσωλήνων μπορούν χοντρικά να υπολογιστούν από εικόνες SEM που καταγράφονται από μεγεθύνσεις μεγαλύτερες από 20000x. Μια αντιπροσωπευτική μέση τιμή και κατανομή διαμέτρων μπορεί να αποκτηθεί πολλαπλές, ανεξάρτητες εικόνες SEM. Μικρότεροι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες βρίσκονται σε χαμηλότερο όριο διάκρισης των SEM, τα οποία πέφτουν στο εύρος 1-20nm. Έτσι, εκτιμώντας την διάμετρο των σωλήνων και την κατανομή σωλήνα-διάμετρο είναι εξαρτώμενη από το SEM. Επιβεβαιώσεις από το TEM συνιστώνται. Η εξωτερική-επιφανειακή μορφολογία των πολυφλοιικών νανοσωλήνων μπορεί να χαρακτηριστεί από το SEM και αυτή η τεχνική μπορεί επίσης να διασταυρωθεί με την ανάλυση TEM. Προκειμένου να ταυτοποιήσουμε την εσωτερική μορφολογία των πολυφλοιικών νανοσωλήνων, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε το TEM και το υψηλής ευκρίνειας TEM(HRTEM). Το μήκος σωλήνα μπορεί να εκτιμηθεί εάν οι σωλήνες είναι ευθυγραμμισμένοι και διακριτοί. Παρόλα αυτά εάν οι σωλήνες είναι πεπλεγμένοι, επιπρόσθετη προετοιμασία δείγματος πρέπει να αναληφθεί. Κάποιος μπορεί επίσης να εκτιμήσει τις συνολικές διαμέτρους των σωλήνων από χαμηλής μεγέθυνσης εικόνων TEM από 100x-200K. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 2.4 Συγκέντρωση κατανομών των διαμέτρων MWCNT από ανάλυση Raman πιστοποιημένων από ΤΕΜ. [7]

2.5 ΑΤΑΞΙΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Το HRTEM είναι ένα συμπληρωματικό εργαλείο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συγκεκριμένες περιπτώσεις για να αποφασίσουμε τον τρόπο με τον οποίο οι σωληνοειδείς δομές διατάσσονται (για παράδειγμα, ομόκεντροι ή ένθετοι σωλήνες, κυλινδρικά φύλλα, στοιβαγμένες σειρές κτλ) όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα



Εικόνα 2.5.1 Εικόνες σωληνοειδών υλικών ἀνθρακα και μοριακών μοντέλων δείχνωντας τη μορφολογία τους. (a) Triple-walled νανοσωλήνας και (b)μοριακό μοντέλο του triple-walled νανοσωλήνα, (c) HRTEM multiwalled νανοσωλήνων αποτελούμενο από 10 ένθετα σωληνάρια, (d) μοριακό μοντέλο six-walled νανοσωλήνων ἀνθρακα (e) ΤΕΜ εικόνα στοιβαγμένων κώνων νανοίνας αποτελούμενων από ανοικτούς κώνους, (f) εγκάρσια τομή ενός cupstacked νανοίνας ἀνθρακα με ἐνθετο που δείχνει το μοριακό μοντέλο της νανοίνας.

[3]

Επιπρόσθετα,[6] κάνοντας χρήση του HRTEM είναι πιθανόν να υπολογίσουμε την κατανομή των εσωτερικών και εξωτερικών διαμέτρων των ομόκεντρων σωλήνων. Σε αυτην την περίπτωση, συστήνουμε ότι τουλάχιστον 250 ανεξάρτητοι σωλήνες μετρώνται από ένα ομοιογενές δείγμα. Είναι επίσης σημαντικό να καθορίσουμε την διαφορά ενός νανοσωλήνα από μια νανοίνα. Γενικά, προτείνουμε ότι ένας νανοσωλήνας μπορεί να καθοριστεί σαν μια πλήρως άδεια ίνα χωρίς κανένα εμπόδιο, ενώ η νανοίνα καθορίζεται ως μια σωληνοειδής δομή με την μερικώς(baboo μορφή) ή πλήρης παρεμπόδιση της σωληνοειδούς κοιλότητας. Μια δομή 'ψαροκόκκαλο'' αποτελείται από στοιβαγμένες λωρίδες γραφενίου σχηματίζοντας ελικοειδείς συσπειρωμένους κώνους, αφήνοντας έναν πυρήνα πλήρως κούφιο ο οποίος θα μπορούσε να συνάδει με τον ορισμό του σωλήνα και όχι της ίνας.

Τελικά, το HRTEM θα μπορούσε να είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για να ταυτοποιήσει τον βαθμό κρυσταλλικότητας του MWCNT υλικού, όπως επίσης και την παρουσία ἀμορφου ἀνθρακα επικαλύπτοντας τα εξωτερικά στρώματα των σωλήνων. Προτείνουμε ότι η επέκταση της κρυσταλλικότητας μπορεί να εγκαθιδρυθεί υπολογίζοντας τον γρήγορο μετασχηματισμό Fourier ενός τμήματος του σωλήνα κάτω από το HRTEM. Εάν ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier αποτελείται από αιχμηρά σημεία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το υλικό είναι πολύ κρυσταλλικό.

Επιπρόσθετη δουλειά σχετικά με την εγκαθίδρυση μιας παραμέτρου που βασίζεται στην οξύτητα του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier των τοιχωμάτων των σωλήνων είναι ακόμα χρήσιμη. Για παράδειγμα, οι εικόνες που λαμβάνονται για να υπολογίσουν τον γρήγορο μετασχηματισμό Fourier πρέπει να είναι προσεκτικά εστιασμένος ακόμα με την μικρότερη έκθεση δέσμης σε υψηλές τάσεις. Κάποιος μπορεί να αποφύγει την καταστροφή των MWCNTs με τάσεις στο HRTEM μικρότερες από 86 keV. Σε υψηλότερες τάσεις λειτουργίας, ας πούμε μεγαλύτερες από 120keV, η ακτινοβόληση της δέσμης ηλεκτρονίων είναι ικανή να προκαλέσει σοβαρή καταστροφή των τοιχωμάτων των σωλήνων. Μπορεί να δειχτεί ότι ένα τυποποιημένο άμορφο υπόστρωμα στο οποίο οι MWCNTs είναι τοποθετημένοι, μπορούν

να προκαλέσουν την επέκταση της εστίασης (και το χαρακτηριστικό του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier).

Εκτός από την χρήση του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier στο TEM ή των εικόνων στο HRTEM, κάποιος μπορεί επίσης να αναλύσει μια επιλεγμένη περιοχή ηλεκτρονιακής περίθλασης διατάξεων, χρησιμοποιώντας το TEM. Πληροφορίες σχετικά με τον βαθμό κρυσταλλικότητας και της χειραλικότητας των σωλήνων μέσα στις ένθετες δομές είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε αυτήν την τεχνική.



Εικόνα 2.5.2 ΗRTEM εικόνες από διαφορετικούς νανοσωλήνες και τους αντίστοιχους γρήγορους μετασχηματισμούς Fourier(FFT). Οι σωλήνες παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας και ο βαθμός μπορεί να εντοπιστεί αναλύωντας τη φύση και την εμφάνιση αντίθεσης στην FFT εικόνα.(α) HRTEM εικόνα δυο multiwalled νανοσωλήνες οι οποίοι έχουν παραχθεί μέσω πειραμάτων arc-discharge αποκάλυψαν ένα εξαιρετικά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας (b) οι FFT επιδεικνύουν δυο μυτερά ζεύγη σημείων και η γραμμή σκανάρει κατά μήκος του ενός ζεύγους επιβεβαιώνει τη παρουσία των μυτερών σημείων που αντιστοιχουν στο υψηλής τάξης άνθρακα (c) HRTEM εικόνα μιας cup-stacked νανοίνας δείχνωντας έναν σχετικά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας (d) ο FFT δείχνει την παρουσία χαμηλότερων κορυφών και η γραμμή σάρωσης επιβεβαιώνει την παρουσία του υψηλού βαθμού τάξης άνθρακα. της HRTEM MWCNT που παράχθηκε από την CVD μέθοδο και ο FFT δείχνωντας ενός μεσαίου βαθμού κρυσταλλικότητας ,σημειώστε ότι ο FFT (f) επιδεικνύει περισσότερο ασαφή σημεία που σχετίζονται με τα επίπεδα (001) (g) HRTEM εικόνα ενός φτωχού κρυσταλλικότητας MWCNT επιδεικνύοντας πολυάριθμες ατέλειες. Η γραμμή σάρωσης αποκαλύπτει ένα πολύ φτωχό σε σε κρυσταλλικότητα εξαιτίας της παρουσίας πλατειών κορυφών και χαμηλής έντασης του κεντρικού σημείου ' αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό των ατελών νανοσωλήνων επιδεικνύοντας παραμορφωμένα επίπεδα τα οποία σχηματίζουν ομόκεντρους νανοσωλήνων επιδεικνύοντας παραμορφωμένα επίπεδα τα οποία σχηματίζουν ομόκεντρους νανοσωλήνων επιδεικνύοντας

Παρόλα αυτά εάν ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier αποτελείται από ασαφή σημεία, το υλικό δεν είναι ισχυρά κρυσταλλικό. Φυσικά, αυτή η προσέγγιση απαιτεί κάποια συμφωνία σχετικά με την εστίαση της εικόνας του HRTEM κατά πρώτον.

<u>ΑΤΕΛΕΙΕΣ</u>

Οι ατέλειες είναι εξαιρετικά σημαντικές στο να καθορίσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των κρυστάλλων και των νανοδομών, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωλήνων άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι ατέλειες μπορούν να επηρεάσουν την μορφολογία και την λειτουργικότητα των νανοσωλήνων. Δυστυχώς είναι εξαιρετικά δύσκολο να ταυτοποιήσουμε ακριβώς και ποσοτικά τον τύπο των ατελειών περιλαμβανομένου τα γραφιτικού τύπου υλικά και οι ερευνητές δεν είναι ικανοί να θέσουν τα κριτήρια για αυτούς ή να τους διαχωρίζουν συστηματικά. Για τα συστήματα νανοσωλήνων άνθρακα, οι πιο κοινές ατέλειες είναι α) τα κενά, β)ζευγάρια μετασχηματισμού επταγώνων-πενταγώνων, γ) ντοπάρισμα και δ)ενδιάμεσες άκρες και αdatoms. Όταν τα ζευγάρια επταγώνου-πενταγώνου διατηρούν την συνοχή του υβριδικού δεσμού sp² του πλέγματος, τα ενδιάμεσα και τα κενά δεν το κάνουν. Ασφαλώς, μια πρόκληση για το μέλλον θα είμαι είναι η χρήση των ατελειών για τον σχεδιασμό νέων τύπων MWCNTs όπως ελικοειδή ή ημιτοροειδείς σωλήνες, τα οποία θα κατέχουν κάποια ακρίβεια για ανίχνευση μορίων ή να στερεώσουν συγκεκριμένες πολυμερικές αλυσίδες.[2]

ΔΟΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

Δομικές ατέλειες είναι οι ατέλειες οι οποίες διαστρεβλώνουν σημαντικά την καμπύλη των MWCNTs. Αυτές οι ατέλειες προέρχονται από την παρουσία πενταγώνων, επταγώνων ή οκταγώνων τα οποία είναι ενσωματωμένα στο sp² εξαγωνικό πλέγμα. Για παράδειγμα εάν ένα μονό ή μερικά πεντάγωνα είναι ενσωματωμένα μέσα στο γραφιτικό πλέγμα, πολυστρωματικοί νανοκώνοι με διαφορετικές γωνίες κορυφής. Μια γωνία 30° σε έναν νανοσωλήνα μπορεί επίσης να εξηγηθεί από την παρουσία του πενταγώνου στην μια πλευρά, παρόμοιες δομές έχουν παρατηρηθεί για κεκλιμένους MWCNTs. Ομοίως, ημιτοροειδή καπάκια έχουν παρατηρηθεί πειραματικά σε MWCNTs σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αντιδραστικότητα των πενταγώνων, επταγώνων ή οκταγώνων με συγκεκριμένα μόρια δοτών ή αποδεκτών αναμένουν να καθοριστούν από θεωρητική και πειραματική οπτική γωνία, και η εκτίμηση μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση διορθωμένης παρέκλισσης HRTEM.[2]

ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΕΣ ΔΕΣΜΟΥ

Περιστροφές δεσμού μπορούν να συμβούν στις επιφάνειες του σωλήνα και δεν συνεισφέρουν στις μεγάλες διαστρεβλώσεις καμπυλότητας του σωλήνα. Συγκεκριμένα, αυτές οι ατέλειες μπορεί αν είναι 5-7-7-5 ζεύγη ενσωματωμένα στο εξαγωνικό δίκτυο ή στις ατέλειες Thrower-Stone-Wales, οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν από περιστροφή του δεσμού άνθρακα-άνθρακα κατά 90° ανάμεσα σε τέσσερα γειτονικά εξάγωνα, έτσι συνεισφέρουν στον μετατροπή δυο πενταγώνων και δυο επταγώνων. Ο Peter Thrower ήταν ο πρώτος που πρότεινε την παρουσία μονών ή διπλών ζευγών των 5-7 δακτυλιδιών στον γραφίτη και ο stone και Wales ήταν οι πρώτοι που πρότειναν την περιστροφή των 90° στα φουλερένια. Αυτά τα συνδυασμένα φαινόμενα συνεισφέρουν στον σχηματισμό των 5-7-7-5 ατελειών.

Είναι αξιοσημείωτο ότι οι ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες αυτών των 5-7 ή 5-7-7-5 ζευγαριών είναι διαφορετικές από τις δομικές ατέλειες, και η αντιδραστικότητά και η ανίχνευσή τους χρειάζεται να ερευνηθεί θεωρητικά και πειραματικά. Πρόσφατα, Zettl και οι συνεργάτες ήταν ικανοί να παρατηρήσουν απευθείας τις 5-7 και TSW ατέλειες σε απομονωμένους επιφάνειες γραφενίου με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.[2]

ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΑΠΟ ΝΤΟΠΑΡΙΣΜΑ

Οι ατέλειες από ντοπάρισμα προκαλούνται από αντικατάσταση μη-ανθρακικών ατόμων ενσωματωμένα στο σωληνοειδές πλέγμα των MWCNTs. Για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι τα N και B άτομα μπορούν να εισαχθούν μέσα στους MWCNTS. Και με τα δυο ντοπαρίσματα, η χημική αντιδραστικότητα της επιφάνειας του σωλήνα αυξάνεται μεμιάς εξαιτίας του γεγονότος ότι το N έχει ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω από τον C, από την άλλη επειδή το B έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από τον C. Έτσι, αυτοί οι τύποι ατελειών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να συντονίσουν τον τύπο αγωγιμότητας στα υλικά νανοσωλήνων., κυμαίνοντας από n-τύπου μεταφορά σε p-τύπου αγωγιμότητα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι άλλα στοιχεία όπως P,S, Si και ζευγαρωμένα ντοπιαρίσματα όπως το φώσφορώδεςάζωτο μπορούν επίσης να εισαχθούν στο εξαγωνικό πλέγμα single και multiwalled νανοσωλήνες άνθρακα.[2]

2.6 ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ

Καμία μόνο μέθοδος μέτρησης δεν μπορεί να καθορίσει την καθαρότητα του νανοσωλήνα. Ο αφελής καθορισμός των καθαρών MWCNTs στο bulk αναφέρεται στους πολλαπλούς MWCNTs, όλους ταυτόσημους, ο κάθε ένας αποτελείται από έναν συγκεκριμένο αριθμό ατόμων άνθρακα. Για την καλύτερη γνώση μας, κανενας δεν έχει βρει ποτέ δυο MWCNTs εντελώς ίδιους. Η ιδέα της δειγματοληψίας γραμμαρίων από τέτοιους ιδανικούς νανοσωλήνες, που τους θεωρούμε καθαρούς, δεν είναι ρεαλιστικό. Στην παρούσα συζήτηση η καθαρότητα αναφέρεται στην φύση του περιεχομένου του MWCNT. Προσμείξεις μπορεί να είναι υλικά που είναι άλλες μορφές του άνθρακα (όπως άμορφος άνθρακας ή γραφιτικός άνθρακας ή άλλες δομές του άνθρακα όπως SWCNTs ή φουλερένια), μεταλλικές προσμείξεις και άλλα χημικά είδη προσκολλημένα στους νανοσωλήνες (όπως άζωτο ή βόριο). Ένα σύνολο μετρήσεων περιλαμβανομένου και της φασματοσκοπίας Raman, απεικόνιση, θερμιδομετρική ανάλυση(TGA) και μικροανάλυση ακτίνων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αξιολογήσουν την ποιότητα του δείγματος.[5]

Για bulk δείγματα, το TGA έχει χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ποιότητας πληθυσμών νανοσωλήνων άνθρακα για να επιβεβαιώσουν την ομοιογένεια batch-to-batch , από όπου η καθαρότητα μπορεί να συναχθεί εάν έχουμε την αυτοπεποίθηση από την δειγματοληψία ότι οι MWCNTs υπάρχουν. Το TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποτιμήσει την θερμική σταθερότητα του υλικού και να χαρακτηρίσει την καθαρότητα. Οι σημαντικές παράμετροι που μετρώνται στην καμπύλη μείωσης βάρους είναι η μύηση θερμοκρασίας, η θερμοκρασία οξείδωσης και η απομένουσα μάζα. Η μύηση(initiation) θερμοκρασίας καθορίζεται στην θερμοκρασία στην οποία το υλικό αρχίζει να αποσυντίθεται. Η θερμοκρασία οξείδωσης ορίζεται σαν το σημείο όπου έχουμε την μέγιστη απώλεια μάζας και ταυτίζεται σαν την κορυφή στην παράγωγο της απώλειας μάζας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία οξείδωσης καθορίζεται συχνά σαν η θερμική σταθερότητα του υλικού. Η απομένουσα μάζα είναι η μάζα που μένει μετά την θέρμανση. Η απομένουσα μάζα στο TGA των νανοσωλήνων άνθρακα συχνά αποδίδεται στον μεταλλικό καταλύτη που χρησιμοποιείται για να παρασκευαστούν οι νανοσωλήνες καθώς επίσης τα προιόντα οξείδωσης του καταλύτη. Οι απομένουσες μάζες μπορούν να κυμαίνονται από σχεδόν 0% μέχρι 50%, εξαρτώμενο από την ποιότητα και την ομοιογένεια του υλικού. Η εξάρτηση της ποιότητας του υλικού στην απομένουσα μάζα καθορίζεται από το συστατικό της στάχτης στις προδιαγραφές.

Υψηλά κρυσταλλικοί MWCNTs έχουν δείξει ότι είναι πιο ανθεκτικοί στην οξείδωση σε σύγκριση με άλλες μορφές του άνθρακα συμπεριλαμβανομένου του διαμαντιού, της αιθάλης, του γραφίτη και του C₆₀. Η θερμική σταθερότητα αποδίδεται άμεσα στους αρωματικούς δεσμούς μέσα στην δομή του MWCNT, αλλά μπορεί να επηρεαστεί από τον αριθμό των τοιχωμάτων, την παρουσία και σύνθεση του καταλύτη, τις ατέλειες μέσα στον σωλήνα και την παρουσία άλλων υλικών μέσα στο δείγμα(άμορφος άνθρακας, γραφιτικά σωματίδια). Η παράγουσα καμπύλη απώλειας μάζας μπορεί συχνά να δώσει πληροφορίες για την ποιότητα του υλικού από τον τρόπο των κορυφών οξείδωσης. Ένα παράδειγμα της απώλειας μάζας και της παραγώγου της απώλειας μάζας φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.6 TGA καμπύλες άθικτων (επάνω) MWCNT και reduced δείγματος (κάτω)

[5]

Ο αριθμός των κορυφών των θερμοκρασιών οξείδωσης που παρατηρήθηκαν είναι ένας δείκτης της καθαρότητας του υλικού. Το πλάτος της κορυφής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δείξει την καθαρότητα του υλικού, με μια στενή κορυφή που καταδεικνύει ένα πιο καθαρό υλικό. Είναι αρκετά αποδεκτό[5] ότι οι άμορφοι άνθρακες αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακολουθούμενοι SWCNTs, και μετά οι MWCNTs και τα γραφιτικά σωματίδια, αλλά η θερμοκρασία οξείδωσης κυμαίνεται για τις διαφορετικές μορφές του άνθρακα. Οι θερμοκρασίες οξείδωσης για τους MWCNTs ποικίλλουν από υλικό σε υλικό, αλλά είναι τυπικά στο εύρος 400-650°C. Ρύποι άμορφων ανθράκων και SWCNTsέχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες οξείδωσης (200-300°C και 350-500°C αντιστοίχως)

Οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να προσομοιώσουν τα θερμιδομετρικά δεδομένα με Γκαουσιανές καμπύλες για να παράγουν έναν οδηγό για τους τύπους των υλικών που βρίσκονται. Scheibe et al. χρησιμοποίησαν το TGA για να ερευνήσουν ένα MWCNT υλικό το οποίο έχει οξειδωθεί και συμπιεστεί όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6(παραπάνω σχήμα). Οι θερμοκρασίες οξείδωσης για τους ανέγγιχτους σωλήνες (350°C), οξειδωμένους(300°C) και συμπιεσμένους(250°C) πρότειναν ότι τα οξειδωμένα δείγματα μοιάζουν περισσότερο με τους ανέγγιχτους σωλήνες, ενώ οι συμπιεσμένοι σωλήνες έχουν σημαντικές ατέλειες και λειτουργικές ομάδες προστέθηκαν στην επιφάνεια. Όταν ο Scheibe et al έκαναν fit τις διαφορικές TGA καμπύλες, βρήκαν ένα κλάσμα άμορφου άνθρακα και τρία κλάσματα που αποδόθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα στο ανέγγιχτο δείγμα.

Ο Scheibe et al έδειξαν την πολυπλοκότητα του TGA για ένα καλά καθορισμένο σύστημα νανοσωλήνων. Με ένα τέτοιο σύνθετο μίγμα, έχουν υπάρξει πολλές μελέτες για να αποφασίσουν την επίδραση κάθε μεταβλητής στην θερμοκρασία οξείδωσης.

Πολλές μελέτες για τους MWCNTs έχουν πραγματοποιηθεί για να δείξουν τη διαφορά στα υλικά από MWCNT μετά την ανόπτηση των νανοσωλήνων, την οξείδωση, τον καθαρισμό και τον μετα-υπερηχητικό κόψιμο. Γενικά, η ανόπτηση βελτιώνει τον βαθμό κρυσταλλικότητας και ισχυροποιεί τους MWCNTs απέναντι στην οξείδωση, αυξάνοντας την θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η οξείδωση. Κάθε τροποποίηση στον νανοσωλήνα προκαλούμενη από τροποποίηση της επιφάνειας ή εισάγοντας ατέλειες στο υλικό μειώνει την θερμοκρασία οξείδωσης. Η επίδραση του μεγέθους έχει επίσης μελετηθεί εντατικά για τους MWCNTs. Το αποτέλεσμα των διαμέτρων στους MWCNTs στην οξείδωση συγκρίθηκε από τον Kim et al. Οι στενής διαμέτρου MWCNTs βρέθηκαν να αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασία αποσύνθεσης επίσης. Οι θερμοκρασίες οξείδωσης έχουν βρεθεί να αλλάζουν σε χαμηλότερες θερμοκρασία οξείδωσης συν ανοσωλήνα τον MWCNTs μειώνονται. Η αλλαγή στην θερμοκρασία οξείδωσης του νανοσωλήνα αποσυντίθενται.

υλικά. Η επίδραση του μήκους είναι πιο δύσκολο να διαφανεί, αλλά έχει καταγραφεί για άλλα υλικά επίσης.[5]

Περιμένουμε μια συσχέτιση ανάμεσα στην φύση του καταλύτη (στοιχείο, μέγεθος) και την παρουσία των νανοσωλήνων. Δεν συμφωνούν όλοι σε αυτήν την σχέση. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον Moodley et al.[4], δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους του σωματιδίου του καταλύτη και της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Σύμφωνα με τον Ding et al, δεν περιλαμβάνονται όλα τα σωματίδια καταλύτη(μικρά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2nm). Για εκείνα τα οποία εμπεριέχονται, η αναλογία του αριθμού των γραφιτικών στρωμάτων προς την διάμετρο του καταλύτη είναι περίπου 1 προς 0.25nm. Η παρουσία των καταλυτικών σωματιδίων στα δείγματα MWCNT μπορούν να παίξουν έναν σημαντικό ρόλο στο TGA και έχουν οδηγήσει σε αρκετές δημοσιεύσεις που εστιάζουν στην συγκέντρωση του καταλύτη και στην σύνθεση του καταλύτη ώστε να βελτιώσουν την ποιότητα του νανοσωλήνα. Υπάρχουν πολλές άλλες περιπτώσεις στην σύνθεση του καταλύτη στην βιβλιογραφία, αλλά μόνο μια μικρή επιλογή θα παρουσιαστεί εδώ. Οι επιδράσεις του καταλύτη στην θερμοκρασία οξείδωσης διερευνήθηκαν για έναν καταλύτη που περιέχει διαφορετικές αναλογίες βάρους σε Νί. Η θερμική αποσύνθεση συμβαίνει σε ένα μονό στάδιο σε όλες τις περιπτώσεις, με μια σημαντική απώλεια μάζας που αποδίδεται στους MWCNTs. Καθώς το συστατικό του Νί στον καταλύτη αυξήθηκε μέσα στο δείγμα, η αρχική θερμοκρασία οξείδωσης μειώθηκε. Οι θερμοκρασίες οξείδωσης κυμαίνονται από 540°C μέχρι 600°C γα αυτά τα υλικά. Η σημασία του συστατικού του σιδήρου αναφορικά με την οξείδωση και αποσύνθεση έχει συσχετιστεί με την καύση TGA των MWCNTs. Καθώς το συστατικό του σιδήρου του καταλύτη αυξάνεται , η θερμοκρασία οξείδωσης μειώνεται. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι η μειωμένη αντιδραστικότητα των νανοσωλήνων με την αύξηση του συστατικού του σιδήρου μπορεί να οφείλεται στην απώλεια της καταλυτικής δράσης, έτσι οδηγείται σε μια αυξημένη θερμοκρασία οξείδωσης. Επίσης πρότειναν ότι οι ατέλειες στους νανοσωλήνες μπορούν να εξυπηρετήσουν σαν sites για αυξημένη αντιδραστικότητα.

Zhang et al. ερεύνησαν τις επιδράσεις του μεγέθους του καταλύτη στην θερμοκρασία οξείδωσης, η θερμοκρασία μύησης και η θερμοκρασία οξείδωσης επίσης αυξήθηκαν για τον συγκεκριμένο καταλύτη, ο οποίος ήταν κράμα AB₅ καταλύτη, που τυπικά εφαρμόζεται σαν αποθήκη υδρογόνου.

Μόλις θερμανθούν οι MWCNTs υποβάλλονται σε δομικές αλλαγές οι οποίες έχουν μελετηθεί και αποσαφηνιστεί οι μηχανισμοί της αποσύνθεσης. Η επίδραση της θέρμανσης εξετάστηκε από τον Ajayan et al. Όταν οι MWCNTs θερμαίνονται στους 800°C για 10min, περισσότερο από το 20% έχει ανοιχτά άκρα. Στους νανοσωλήνες όπου τα άκρα τους δεν είναι ανοιχτά, ξεφλούδισμα στα εξωτερικά στρώματα παρατηρήθηκαν.

Μελέτες με το high-resolution TEM από τον Yao et al, υποστήριξαν ότι η οξείδωση των MWCNTs ξεκίνησε στις πενταγωνικές ατέλειες στο νανοσωλήνα. Η αντιδραστικότητα είναι εξαιτίας της πίεσης μέσα στην άκρα που προκλήθηκε από τις ατέλειες, οι οποίες μειώνουν τον out-of-plane δεσμό στο φύλλο γραφενίου, αυξάνωντας την αντιδραστικότητα σε αυτή τη συγκεκριμένη τοποθεσία. Ο Υαο επιβεβαίωσε τις ατέλειες στις άκρες των MWCNTs από το μικροσκόπιο σαν initiation sites τα οποία προκαλούν καταπόνηση μέσα στον νανοσωλήνα άνθρακα, κάνοντας τον ΜWCNT πιο ευαίσθητο στην οξείδωση. Μετά τον initiation, συμβαίνει η αποσύνθεση των MWCNTs. Οι Ajayan et al παρατήρησαν ένα λέπτυσμα των νανοσωλήνων σε μια τάση στρώμα-με-στρώμα, ,ακριβώς το αντίθετο από τον προτεινόμενο μηχανισμό ανάπτυξης. Ο Υαο βρήκε τους ρυθμούς αποσύνθεσης των ομόκεντρων στρωμάτων να είναι ανεξάρτητα της περιόδου κατά τη διάρκεια στην οποία το κάθε στρώμα εκτίθεται, και εμφανίζει πιο γρήγορους ρυθμούς αποσύνθεσης για στρώματα μέσα στην δομή του νανοσωλήνα. Η αποσύνθεση κατά μήκος των τοιχωμάτων επίσης παρατηρήθηκε, υποδεικνύοντας ότι οι ατέλειες κατά μήκος του σωλήνα μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην αποσύνθεση του MWCNT παράγοντας initiation sites για την αποσύνθεση. Η αποσύνθεση των μεσαίων στρωμάτων είναι γρηγορότερη από εκείνη των εσωτερικών ή των εξωτερικών στρωμάτων, και αυτό το αποτέλεσμα πιστεύεται ότι οφείλεται στην ελικότητα του νανοσωλήνα ή στην αποδημία των ατόμων οξυγόνου στις ατέλειες sites προκειμένου να initiate την οξείδωση.

Αφότου ο νανοσωληνας είναι ανοιχτός, ξεκινάει να γεμίζει με ανθρακικά συντρίμια. Αυτή η διαδικασία οφείλεται στο ξεφλούδισμα των εσωτερικών στρωμάτων και τα συντρίμμια εμπλέκονται παθητικά στην δομή του νανοσωλήνα άνθρακα. Αυτή η διαδικασία πρέπει να εκμεταλλευτεί προκειμένου να γεμίσουμε τους νανοσωλήνες άνθρακα με μέταλλα.[9]

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u>

3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Το 1991 ο Iijima στο NEC Laboratory της Ιαπωνίας ανέφερε την πρώτη παρατήρηση των πολυφλοιικών νανοσωλήνων σε αιθάλη φτιαγμένα με την μέθοδο arc-discharge. Μετά από περίπου δυο χρόνια, έκανε την παρατήρηση των μονοφλοιικών νανοσωλήνων. Την προηγούμενη δεκαετία γίναμε μάρτυρες αξιοθαύμαστης ερευνητικής προσπάθειας στην αποδοτικότητα και στην μεγάλη παραγωγή που μας οδήγησε στην απεριόριστη διαθεσιμότητα υλικών νανοσωλήνων, και υπάρχει ένας κύριος καταλύτης πίσω από την πρόσφατη πρόοδο στις μελέτες της βασικής φυσικής και στις εφαρμογές των νανοσωλήνων.

Οι ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα έχει κλέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών παγκοσμίως. Κατανοώντας αυτές τις ιδιότητες και τις δυνατές τους εφαρμογές έχει γίνει μια κινητή=1ρια δύναμη προς αυτήν την κατεύθυνση. Εκτός από τις μοναδικές και χρήσιμες ιδιότητες των νανοσωλήνων, ο νανοσωλήνας έχει μεγάλο συντελεστή Young και ελαστική δύναμη.

Ένας μονοφλοιικός νανοσωλήνας μπορεί να συμπεριφερθεί σαν ένα καλά καθορισμένο μέταλλο, ημιαγώγιμη ή αγώγιμη κεραία, εξαρτώμενη από δυο παραμέτρους την χειραλικότητα και την διάμετρο.

Από την στιγμή που ο Iijima αναγνώρισε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παραπροιόν της σύνθεσης arc discharge, η μέθοδος έχει εξευγενιστεί για την κατασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα. Υπάρχουν τρείς κύριες κατηγορίες κατασκευής νανοσωλήνων που έχουν αναπτυχθεί

- Μἑθοδος arc discharge
- Laser ablation
- Θερμική σύνθεση

Προσπάθειες να παραχθούν υψηλής ποιότητας, σε μεγάλες ποσότητες και να βελτιώσουν τον έλεγχο παραγωγής έχουν προκύψει αμέτρητοι τρόποι κατασκευής νανοσωλήνων οι οποίοι ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες. Η βασική φυσική που εμπλέκεται σε κάθε μέθοδος παρασκευής καθορίζει την κάθε κατηγορία.[20]

3.1.1 Arc discharge

Η μέθοδος arc discharge ήταν η πρώτη μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε αξιόπιστα και για τους MWCNTs και για τους SWCNTs. Arc discharge ή electric arc discharge μέθοδος επιτυγχάνεται παράγοντας πλάσμα ανάμεσα σε δυο ηλεκτρόδια γραφίτη χρησιμοποιώντας χαμηλή τάση, υψηλή ένταση παροχής ρεύματος. Η διαδικασία συμβαίνει σε αδρανή ατμόσφαιρα Ηε ή Ar με πιέσεις που κυμαίνονται από 100 με 1000torr. Το πλάσμα περιέχει ατμοποιημένο άνθρακα από τα ηλεκτρόδια τα οποία στη συνέχεια σχηματίζουν νανοσωλήνες άνθρακα έτσι όπως εναποτίθενται στην κάθοδο και σε άλλες περιοχές του αντιδραστήρα. Οι SWCNTs μπορούν μόνο να παραχθούν με την πρόσθεση μεταλλικού καταλύτη, συνήθως προστίθεται στη άνοδο μέσω μικρής τρυπούλας όπου ο καταλύτης/γραφίτης μίγμα τοποθετείται. Οι CNTs που παράγονται χρησιμοποιώντας την μέθοδο arc discharge απαιτούν καθαρισμό πριν εξαιτίας της αιθάλης και των παραπροιόντων φουλερενίων.

3.1.2 Laser ablation

Laser ablation ή laser vaporization, όπως υποδηλώνει το όνομα, χρησιμοποιεί ένα συνεχές κύμα ή παλμικό κύμα laser για να εξατμίσει τον γραφίτη ή τον μεταλλικό καταλύτη. Η διαδικασία λαμβάνει μέρος μέσα σε έναν φούρνο χαλαζία στους 1200°C με μια σταθερή ροή αδρανούς αερίου Ηε ή Ar. Ατμοποιημένος γραφίτης δημιουργεί μια στήλη καπνού με νανοσωματίδια του μεταλλικού καταλύτη τα οποία διευκολύνουν την ανάπτυξη των SWCNTs. Η στήλη καπνού περιέχει τους νανοσωλήνες και μερικά παραπροιόντα εκτείνονται μέσα στον φούρνο από το αδρανές αέριο και συλλέγεται μέσω υγροποίησης σε ψυχρό χάλκινο συλλέκτη. Πάλι, η παρουσία παραπροιόντων άνθρακα καθιστά τον καθαρισμό απαραίτητο.[17]

<u>3.2 Θερμική σύνθεση</u>

Η θερμική σύνθεση είναι μια ευρεία μέθοδος η οποία βασίζεται στην θερμική ενέργεια για να παραχθούν οι CNTs. Σε αυτήν την μέθοδο περιλαμβάνεται η plasma enhanced chemical vapor deposition(PE-CVD), η οποία είναι ένα υβρίδιο που βασίζεται στο πλάσμα και στην θερμική σύνθεση.

Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας επίλογών και ελέγχου ακρίβειας που προσφέρεται από την θερμική σύνθεση, κυρίως οι μεθοδοι χημικής εναπόθεσης ατμών, αυτή η κατηγορία έχει λάβει την πιο μεγάλη προσοχή από τους ερευνητές και έχει παράξει τα πιο πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για τον έλεγχο παραγωγής των CNTs.

Η μέθοδος CVD στην ουσία περνάει ένα ρευστό πρόδρομο αέριο μέσα από ένα ζεστό υπόστρωμα για να βοηθήσει την εναπόθεση στα λεπτά στρώματα. Η CVD σαν μεθοδος σύνθεσης μπορεί να θεωρηθεί μια ευρεία κατηγορία από μόνη της εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των παραμέτρων αυτής της απλή μεθόδου οι οποίες είναι διαθέσιμες.

Δυο CVD μέθοδοι υπάρχουν, η θερμική CVD και η microwave enhanced CVD , περιγράφονται παρακάτω μαζί με τις λεπτομερείς μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση CVD.

Όλες οι μέθοδοι CVD απαιτούν νανοσωματίδιο μεταλλικού καταλύτη για να διευκολύνουν την ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Έχει δειχθεί ότι η διάμετρος των παραχθέντων νανπσωλήνων ανταποκρίνεται στην διάμετρο του νανοσωματιδίου του καταλύτη. Τα μεταβατικά μέταλλα Fe, Co, Ni, και τα κράματα που συντίθενται από ένα ή περισσότερα από αυτά τα μεταβατικά μέταλλα είναι πρωταρχικά υλικά καταλυτών.Υπάρχει ένας αριθμός μεθόδων για εναπόθεσης του καταλύτη πάνω σε ένα υπόστρωμα, πολλά από τα οποία μπορούν εύκολα να τα έχουμε ως υπόδειγμα ώστε να αναπτυχθούν σειρές νανοσωλήνων σε επιθυμητές περιοχές. Συνηθισμένες μέθοδοι περιλαμβάνουν μούλιασμα ή spin coating του υποστρώματος με Fe, Co ή Mo nitrate oracerate salt και μετά ξήρανση του δείγματος. Sputtering ή evaporating ενός λεπτού στρώματος καταλυτικού υλικού πάνω στο υπόστρωμα και έπειτα διάλυση του καταλύτη σε νανοσωματίδια χρησιμοποιώντας pretreatment αποτελούμενο είτε από υψηλής θερμοκρασίας anneal είτε έκθεση σε πλάσμα H₂ ακολοθούμενο από ανάπτυξη νανοσωλήνων εισάγοντας carbon feedstock gas. Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα και η σύνδεση ανάμεσα στο πάχος του εναποτιθέμενου στρώματος και στην προκύπτουσα διάμετρο του νανοσωλήνων σε μεγαλύτερες διαμέτρους, έχουν αναφερθεί. [2],[7], [17]

3.2.1 Θερμική χημική εναπόθεση ατμών

Η μέθοδος CVD είναι η απλούστερη μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών. Ένα σύστημα T-CVD, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.1. Αποτελείται από ένα φούρνο, feedstock gases, και μια αντλία κενού. Οι αντιστάσεις θερμότητας ή οι φούρνοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500°C μέχρι 1200°C σε T-CVD συστήματα. Ένα υπόστρωμα ή στόχος με Fe, Ni, Co ή κράμα αυτών των τριών μεταβατικών μετάλλων στην επιφάνεια τοποθετείται μέσα στο φούρνο. Η ανόπτηση είναι ένα μη πτητικό αέριο μπορούν να μετασχηματισούν τα αναγκαία νανοσωματίδια από τα λεπτά στρώματα από τα παραπάνω υλικά των καταλυτών.

Ένα carbon feedstock αἑριο ὁπως το μεθἀνιο(CH₄) ἡ μονοξείδιο του ἀνθρακα (CO) για ανἀπτυξη SWCNT ἡ ακετυλἑνιο (C₂H₂), αιθυλἑνιο(C₂H₄) ἡ βενζόλιο (C₆H₆) για τους MWCNT ρἑει κατἀ μήκος του υποστρώματος-στόχου. Το αἑριο αντιδρὰ με τα καταλυτικἁ νανοσωματίδια για να παρἁγουν νανοσωλήνες ἀνθρακα.

Η μέθοδος CVD συμβαίνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες επιτρέπουν συμβατικά υποστρώματα να χρησιμοποιηθούν, ανοίγοντας δυνατότητες για ενοποίηση των CNTs με συμβατικά ηλεκτρονικά, οπτοηλεκτρονικά και άλλες εφαρμογές. Με τις κατάλληλες συνθήκες ανάπτυξης, καθαροί CNTs μπορούν να παραχθούν με ρυθμούς παραγωγής σε ποσοστό 99%. Έτσι δεν χρειάζεται ούτε καθαρισμός ή κάποια διεργασία μετά εκτός εάν το μέταλλο του καταλύτη μπορεί να αφαιρεθεί. [7],[17]



Εικόνα 3.3.1 Σύστημα θερμική χημικής εναπόθεσης ατμών.[6]

<u>3.2.2 T-CVD διαδικασία</u>

Ο θάλαμος χαλαζία και τα δείγματα προετοιμάζονται για την ανάπτυξη εκκενώνοντας τον θάλαμο κάτω από λιγότερο από 10mTorr για 15 λεπτά, μετά από μια μίξη Ar+H₂(95%+5%) ρέει μέσα από τον θάλαμο για να απομακρύνει τα ανεπιθύμητα συστατικά. Ο θάλαμος εκκενώνεται πάλι για άλλα 15 λεπτά. Τώρα τα δείγματα και ο θάλαμος είναι έτοιμα, η μίξη αερίου Ar+H₂ ρέει ενώ η πίεση του θαλάμου σταθεροποιείται περίπου στα 90Torr για το υπολοιπο ολόκληρης της διαδικασίας. Στο δείγμα γίνεται ανόπτηση στους 750°C για να σχηματίσει νανονησίδες σιδήρου απαραίτητες για τον σχηματισμό της σύνθεσης CNT. Μετά, η φάση ανάπτυξης ξεκινά με την εισαγωγή του carbon feedstock, σε αυτήν την περίπτωση μια μίξη Ar+C₂H₂(90%+10%), εισάγεται στον θάλαμο. Οι χρόνοι ανάπτυξης κυμαίνονται από 2-20λεπτά, έχοντας σαν αποτέλεσμα νανοσωλήνες με μήκος 5-30μm. Η φάση ανάπτυξης ακολουθείται από μια φάση καθαρισμού με ροή αερίου Ar+H₂, ενώ η θερμοκρασία του θαλάμου είναι σταθερή στους 750°C. Αυτό απομακρύνει κάθε κατάλοιπο ασθενούς δεσμού κατάλοιπου άνθρακα από το δείγμα. Τελικά, ο θάλαμος ψύχεται σε δωμάτιο θερμοκρασίας πάνω από 45-60 λεπτά με μια σταθερή ροή αερίου Ar+H₂. [17]

3.2.3 Μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών με πλάσμα

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ενέργεια από H₂ πλάσμα που παράγεται από το DC, ραδιοφωνικές συχνότητες(RF) ή παροχή δύναμης από τα μικροκύματα, για να σπάσουν το carbon feedstock αέριο και να διευκολύνουν την ανάπτυξη των CNT σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις από την απλή θερμική μέθοδο CVD. Κάθετα ευθυγραμμισμένοι MWCNTs avaπτύσσονται πάνω σε ένα υπόστρωμα πυριτίου σε θερμοκρασίες κάτω από 330°C από microwqve plasma enhanced CVD έχει καταγραφεί. Τυπικές θερμοκρασίες υποστρώματος κυμαίνονται από 400°C με 900°C. ΡΕ-CVD συστήματα είναι ικανά για ανάπτυξη και SWCNTs και MWCNTs, πιο σημαντικά αυτοί οι CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καλούπια, κάθετα ευθυγραμμισμένοι, και αναπτύσσονται σε μια ποικιλία υποστρωμάτων.

Ένα σύστημα MPE-CVD φαίνεται στο σχημα2. Η δύναμη μικροκυμάτων, μεχρι 1kW, μεταφέρεται από μια γεννήτρια μέσω ενός κυματοδηγού σε έναν μετασχηματιστή μικροκυμάτων, ο οποίος εκπέμπει ακτινοβολία μέσω μιας κεραίας μέσα στον θάλαμο CVD. Εάν οι συνθήκες είναι σωστές, το προκύπτον πλάσμα κεντράρεται πάνω στο υπόστρωμα και επιτρέπει στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων πάνω σε μεγάλες επιφάνειες >10cm². Η ανάπτυξη των CNT και ο σχηματισμός του πλάσματος εξαρτάται από έναν αριθμό ελεγχόμενων παραμέτρων, την ισχύ των μικροκυμάτων, την πίεση του θαλάμου, την σύνθεση του αερίου, την ροή του αερίου και την θερμοκρασία του υποστρώματος. Η ικανότητα να ελέγχεις με ακρίβεια αρκετές από τις παραμέτρους ανάπτυξης είναι το κλειδί που η μέθοδος PE-CVD έχει γίνει η πιο διερευνημένη μέθοδος σύνθεσης.



Εικόνα 3.3.3 Πλάσμα μικροκυμάτων ενισχύει το σύστημα της χημικής εναπόθεσης ατμών.[6]

Pretreatment και η διαδικασία ανάπτυξης, όπως φαίνεται παραπάνω, εξαρτάται επίσης από την σύνθεση του αερίου, τον ρυθμό ροής και την πίεση. PE-CVD συστήματα χρησιμοποιούν σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 10-300 Torr. Χαμηλές πιέσεις μειώνουν την παρουσία των ενπομείναντων αερίων επιτρέποντας περισσότερο τον έλεγχο της διαδικασίας. Οι ρυθμοί του αερίου εξαρτώνται από την πίεση του θαλάμου και την σύνθεση του αερίου , αλλά οι συνταγές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 100sccm και 400sccm του συνολικού ρυθμού της ροής του αερίου, Ο ρυθμός του αερίου και η τοποθεσία της εισόδου του αερίου μπορεί να επίδράσει στην τοποθεσία του πλάσματος μέσα στον θάλαμο, έτσι ένας αποτελεσματικός ρυθμός ροής τείνει να είναι εξειδικευμένη στο σύστημα.

Η σύνθεση του αερίου μπορεί επίσης να ποικίλλει πολύ από διαδικασία σε διαδικασία. Τυπικές pretreatment συνταγές αποτελούνται από καθαρό H₂, ή κάποιος συνδυασμός H₂ και Ar. Παρ'όλα αυτά πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ποσότητες από ίχνη <1%, νερού ή αζώτου μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις επίδράσεις του pretreatment επίδρώντας σε μεγαλύτερη πυκνότητα και μικρότερης διαμέτρου σωματιδίων του καταλύτη. Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης, η σύνθεση του αερίου μπορεί να είναι πολύ περισσότερο σύνθετη αποτελούμενο από carbon feedstock όπως αλλά όχι περιορισμένο σε CO,CH₄ ή C₂H₄ αραιωμένο σε H₂, Ar, N₂, He ή κάποιου συνδυασμού. Πολλές διαφορετικές δουλεμένες συνθέσεις είναι δυνατές, αλλά το αέριο του Carbon feedstock, μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 6% από την μίξη για να παράγουν ικανό carbon stock για την ανάπτυξη νανοσωλήνων. Οι συνθέσεις αερίων συνήθως περιέχουν 10% και 40% feedstock αέριο. Άμορφος άνθρακας, σύνηθες άχρηστο παραπροιόν, είναι πιο αντιδραστικό από τους νανοσωλήνες οι οποίοι εχουν οδηγήσει στην χρήση ποσοτήτων ιχνών οξειδωτικών όπως οξυγόνου, νερού και υδροξειδίου και η χρήση της αιθανόλης σαν feedstock αερίου με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. [17]

3.2.4 MPE CVD Process

Το πρώτο βήμα στην ανάπτυξη της διαδικασίας των MWCNTs που απασχολείται για το σύστημα MPE-CVD είναι η αφαίρεση όσο το δυνατόν περισσότερων στοιχείων είναι δυνατό. Αφότου το υπόστρωμα έχει γεμίσει, ο θάλαμος εκκενώνεται κάτω από 10mTorr. Μετά το στήσιμο του γραφίτη και του υποστρώματος θερμαίνονται στους 400°C σε ατμόσφαιρα υδρογόνου σε περίπου 15Torr. Από τήν στιγμή που το σύστημα έχει φτάσει μια σταθερή κατάσταση, η φάση του pretreatment καταλύτη σπάει το στρώμα του καταλύτη σε νανο-νησίδες απαραίτητες για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Η φάση του pretreatment εκθέτει το στρώμα του καταλύτη σε πλάσμα H₂ που προκύπτει από ισχύ μικροκυμάτων 400Wγια 5 λεπτά. Η ισχύς των μικροκυμάτων διακόπτεται στο τέλος της pretreatment φάσης και η αύξηση της θερμοκρασίας αυξανεται στους 650°C ενώ παραμένει στην ίδια ροή αερίου και πίεσης. Η φάση ανάπτυξης συμβάινει για 2 λεπτά στους 650°C, με μίξη υδρογόνου και μεθανίου και 1000W ισχύος μικροκυμάτων. Μια δίλεπτη ανάπτυξη επιφέρει MWCNTs περίπου 2μm μήκους. Η ροή υδρογόνου κι η πίεση του θαλάμου παραμένουν για να διευκολύνουν την ψύξη πίσω στην θερμοκρασία δωματίου. [17]

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα συμβαίνει σε ένα ή σε δυο μέρη και μέσω μιας από τις δυο μεθόδους σε κάθε τοποθεσία. Ο τύπος ανάπτυξης, η φάση του αερίου ή του υποστρώματος εξαρτώνται από την τοποθεσία του σωματιδίου του καταλύτη. Όταν ο καταλύτης και ο σχηματισμός του νανοσωλήνα συμβαίνει στην ατμόσφαιρα του θαλάμου είναι η φάση του μηχανισμού αερίου. Η ανάπτυξη στο υπόστρωμα είναι η πιο σύνηθης. Συμβαίνει όταν ο καταλύτης εναποτίθεται πάνω στο

υπόστρωμα. Και οι δυο τύποι μηχανισμού ανάπτυξης βασίζονται είτε από την επιφάνεια της διάχυσης του άνθρακα είτε από την διάχυση της επιφάνειας του bulk άνθρακα.

Η διάχυση της επιφάνειας του άνθρακα πιστεύεται ότι είναι ο μηχανισμός ανάπτυξης για μεθόδους ανάπτυξης χαμηλών θερμοκρασιών. Το μέταλλο του καταλύτη παραμένει στερεό καθ'όλη την διάρκεια της διαδικασίας ανάπτυξης και τα cracked άτομα άνθρακα από το feedstock αέριο διαχέεται γύρω από την επιφάνεια του σωματιδίου. Ο σχηματισμός των πυρήνων νανοσωλήνων άνθρακα συντίθενται γύρω από το σωματίδιο του μετάλλου. Αφότου υπάρχει μια άφθονη πηγή άνθρακα από το feedstock αέριο, ο άνθρακας συνεχίζει να διαλύεται πάνω στον καταλύτη, να διαχέεται γύρω από το σωματίδιο και να διευκολυνεται ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων.[16]

Στην διάχυση του bulk άνθρακα ο καταλύτης μπορεί αν είναι είτε στερεός είτε μια υγρή νανο-σταγόνα εξαρτώμενη από το μέταλλο μετάβασης κα την θερμοκρασία της διαδικασίας. Το cracked feedstock αέριο είναι υγροποιημένο από τον καταλύτη μέχρι τον κορεσμό απτο σημείο στο οποίο οι νανοσωλήνες άνθρακα σχηματίζονται στην εξωτερική επιφάνεια. Αυτή είναι μια αέρια-υγρή-στερεά μετάβαση, όπου το feedstock αέριο διασπάται σε άεριο υδρογονανθράκων, μετά σχηματίζεται ένας υγρός μεταλλικός άνθρακας ο οποίος διαλύεται από τον καταλύτη και οι τελικές μεταβάσεις σε στερεό κρυσταλλικό άνθρακα σε μορφή νανοσωλήνα.

Η ανάπτυξη του υποστρώματος μέσω διάχυσης της επιφάνειας του άνθρακα είναι ο πιο σύνηθης τρόπος ανάπτυξης και μηχανισμος για την μέθοδο CVD. Αυτό περιορίζει(stems) από τους στόχους των περισσότερων CVD μεθόδων ανάπτυξης το οποίο είναι να κρατάει την θερμοκρασία χαμηλή για να διευκολύνει περισσότερο τις επιλογές του υποστρώματος και την χρήση των εναποτιθέμενων καταλυτών για τον έλεγχο της μεθόδου. Ανεξάρτητα από τον μηχανισμό ανάπτυξης υποστρώματος, ανάπτυξη μπορεί να συμβεί είτε στα άκρα των νανοσωλήνων. Έάν το stiction του σωματιδίου του καταλύτη προς το υπόστρωμα είναι αρκετά μεγάλοτο σωματίδιο μπορεί να μείνει κολλημένο στο υπόστρωμα και οι νανοσωλήνες θα σχηματιστούν από την βάση ανάπτυξης. Ο μηχανισμός της άκρης συμβαίνει όταν το σωματίδιο του καταλύτη μη επαρκές stiction. Σε αυτήν την περίπτωση, οι νανοσωλήνες κολλάνε στο υπόστρωμα και ο καταλύτης σχηματίζει την άκρη του σχηματίζομενου νανοσωλήνα.

Το σχήμα 3 δείχνει και τις δυο συνθήκες ανάπτυξης υποστρώματος. Ενώ και η βάση και η άκρη ανάπτυξης μπορεί να παρατηρηθεί και στην κατασκευή SWCNTs και στους MWCNTs, η άκρη ανάπτυξης είναι κυρίαρχη σε MWCNTs και η βάση ανάπτυξης σε SWCNTs. Αυτό συμβαίνει κυρίως εξαιτίας των δυνάμεων που ασκούνται στα νανοσωματίδια του καταλύτη κατά τη διάρκεια ανάπτυξης; SWCNTs δεν μπορούν να ξεπεράσουν το stiction ενώ τυπικά οι MWCNTS μπορούν.



Εικόνα 3.3.4 Άκρη νανοσωλήνα άνθρακα και βάση ανάπτυξης από ένα υπόστρωμα.[6]

Η βάση ανάπτυξης παρατηρείται πιο συχνά στους MWCNTs εάν τα νανοσωματίδια του καταλύτη είναι patterned ή σχηματιστεί σαν συνάρτηση της εναπόθεσης καθώς αυτά τα σωματίδια έχουν σημαντικά υψηλότερη sticton από τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται από την μέθοδο κοκκοποίησης. Η ανάπτυξη άκρης αναμένεται για όλες τις περιπτώσεις σε αυτήν την προσπάθεια εξαιτίας των pretreatment μεθόδων του καταλύτη που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν την πυρηνοσύνθεση των νανοσωλήνων sites.

Στην θεωρία, η ανάπτυξη των νανοσωλήνων πρέπει να είναι ικανή για συνεχή ανάπτυξη αρκεί να παρέχεται το feedstock carbon αέριο. Στην πραγματικότητα, υπάρχει ένας αριθμός συνθηκών που μπορούν να συμβούν και να εμποδίσουν ή να σταματήσουν πρόωρα την διαδικασία ανάπτυξη. Η ανάπτυξη μπορεί να συμβεί μόνο στον καταλύτη, η βάση ανάπτυξης μπορεί να καθυστερήσει ακόμα και να σταματήσει εξαιτίας της αργής ή της εξαφάνισης της διάχυσης του άνθρακα σε νανοσωματίδιο. Το carbon feddstock gas μπορεί να παρέχει μια παραπάνω αφθονία άνθρακα εξαιτίας της εναπόθεσης του άμορφου άνθρακα ο οποίος μετά στρώνεται στον καταλύτη και έπειτα εμποδίζει τελικά σταματά την ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Ευκαιριακά ο καταλύτης μπορεί να σχηματίσει γραφιτικά κελύφη αντί για νανοσωλήνες άνθρακα τα οποία θα μπλοκάρουν την είσοδο σε περισσότερα άκρα ἀνθρακα(to more carbon ending the growth process). Αυτές είναι οι αιτίες φτωχών συνθηκών ανάπτυξης και μπορεί συχνά να αποφευχθεί από κατάλληλα προσαρμοσμένες παραμέτρους ανάπτυξης. [17]

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u>

4.1 Συνθήκες Ανάπτυξης των δοκιμίων μας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ακολουθήσαμε την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD Process) η οποία αναπτύχθηκε στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Glonatech στη βιομηχανική ζώνη Λαμίας.

Πέρα από τα έξι δείγματα που παρήγαγε η εταιρεία, συλλέχθησαν και αλλα τρία δείγματα τα οποία έχουν αναπτυχθεί με την ίδια μέθοδο αλλά με άλλες ίσως παραμέτρους από άλλες εταιρείες για τις οποίες δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε τις ακριβείς συνθήκες ανάπτυξης. Όλα όμως τα δείγματα θα μελετηθούν με τις μεθόδους χαρακτηρισμού.

Παρακάτω παρουσιάζουμε συνοπτικά και τα εννέα δείγματα τα οποία στην πορεία θα χαρακτηρίσουμε. Επισημαίνουμε ότι τα δείγματα από ένα έως και έξι είναι από την εταιρεία Glonatech-η οποία δεν μας δίνει πλήρη στοιχεία- και τα επτά έως εννιά από άλλες εταιρείες.

Δείγματα	Περιεκτικότητα	Αέριο	Θερμοκρασία			Καταλύτης
#1	94%	Αιθυλένιο	660°C	720°C	595 °C	Fe,Alumina based
#2	94%	Αιθυλένιο	660°C	720°C	660°C	Fe,Alumina based
#3	98%	Αιθυλένιο	660°C	720°C	595 °C	Fe,Alumina based
#4		Αιθυλένιο	660°C	720°C	595 °C	Fe,Alumina based
#5		Αιθυλένιο	660°C	720°C	595 °C	Fe,Alumina based
#6		Αιθυλένιο	660°C	720°C	595 °C	Fe,Alumina based
#7	Άλλες εταιρειες					
#8	Άλλες εταιρειες					
#9	Άλλες εταιρειες					

Πινακας 4. Πίνακας δειγματων Συνθήκες αναπτυξης των νανοσωλήνων κατά τη CVD διαδικασία.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u> ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ- ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ

Με τον όρο Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εννοούμε τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων (10^6-10^12Hz) και θερμοκρασιών. Συνήθως οι διηλεκτρικές ιδιότητες εκφράζονται στο φορμαλισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης ^{ε*(ω)} = ε'(ω) - iε''(ω) (dielectric permittivity, δηλεκτρική επιτρεπτόητα) Όπου το πραγματικό μέρος, ε'(ω), εκφράζει τη γνωστή διηλεκτρική σταθερά (που εξαρτάται όμως από τη συχνότητα εν γένει) ενώ το φανταστικό μέρος, ε''(ω) εκφράζει τις διηλεκτρικές απώλειες και περιέχει όλη τη πληροφορία για την αγωγιμότητα του υλικού(ως συνάρτηση της συχνότητας).

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται επιγραμματικά οι κύριες τεχνικές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και το εύρος συχνοτήτων που μπορεί να καλυφθεί από καθεμιά τους. Στην εικόνα 5.1.1 διακρίνουμε επίσης δύο κύριες περιπτώσεις για το χειρισμό του δοκιμίου στις κυψελίδες μέτρησης για χαμηλές συχνότητες και έως μερικές δεκάδες MHz το δοκίμιο θεωρείται εντοπισμένο στοιχείο του κυκλώματος και μετράται συνήθως ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Για μεγαλύτερες συχνότητες θεωρίες των γραμμών μεταφοράς εφαρμόζονται σε διατάξεις με κυματοδηγούς.[15],[16]



Εικόνα 5.1.1 Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ 4 ΕΠΑΦΩΝ

Η μέτρηση της ειδικής αντίστασης ρμε τη μέθοδο των 4επαφών χρησιμοποιείται κυρίως για τον χαρακτηρισμό ημιαγωγών σε τρισδιάστατη μορφή (bulk). Η τεχνική είναι απλή και στηρίζεται στον νόμο του Ohm. Απαιτούνται 4 συνολικά ηλεκτρικές επαφές στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Δυο εξωτερικές για τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος Ι και δυο εσωτερικές για τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ΔV (εικόνα 5.1.2). Εάν ο ημιαγωγός έχει σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου μήκους L, πλάτους W και πάχους d, η ειδική αντίσταση δίνεται από την σχέση

$$\frac{1}{\rho} = \frac{L}{Wd} \frac{I}{\Delta V}$$



Εικόνα 5.1.2 Διάταξη για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο 4 επαφών[21]

Οι καταλληλότερες μορφές που πρέπει να έχουν τα υπό μέτρηση δείγματα των ημιαγωγών στην περίπτωση αυτή αναφέρονται σε επόμενη παράγραφο (μέθοδος Hall)[11],[17]

ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ 4 ΑΚΙΔΩΝ (four point)

Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) υλικού σε μορφή γραμμής, λεπτού φύλλου ή λεπτού υποστρώματος που έχει εναποτεθεί πάνω σε υπόστρωμα μονωτή.

Η μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια 4 ισαπεχουσών μεταλλικών ακίδων που βρίσκονται είτε σε γραμμική διάταξη είτε σε διάταξη τετραγώνου (εικόνα 5.1.3).



Εικόνα 5.1.3 Διατάξεις για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο 4 ακίδων. (a) γραμμική διάταξη , (b) τετραγωνική διάταξη.

Στην περίπτωση γραμμικής διάταξης, οι δυο εσωτερικές γειτονικές ακίδες χρησιμεύουν για τη μέτρηση της πτώσης ΔV και οι δυο εξωτερικές για τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος Ι. Ανάλογα με τη γεωμετρία του υπό μέτρηση δείγματος θα συσχετίσουμε το μετρούμενο πηλίκο ΔV/Ι με την ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ του υλικού.

Διακρίνουμε δυο περιπτώσεις

Α. Δειγμα διδιάστατο (Περίπτωση φύλλου ή λεπτού στρώματος (film) πάνω σε μονωτικό)

Το πάχος του δείγματος είναι μικρό συγκρινόμενο με την απόσταση των ακίδων d<<S Απαραίτητη προυπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι η διάμετρος των ακίδων α να είναι πολύ μικρή σε σχέση με την απόσταση τους S (a<<S).

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ρ στην περίπτωση αυτή δίνεται από την σχέση

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{|\Delta V|}{I}$$

Η αντίσταση φύλλου R, θα είναι

$$Rs = 4\ 53\frac{\mid \Delta V \mid}{I}$$

Β. ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΕΙΡΟΥ ΠΑΧΟΥΣ

Στην περίπτωση αυτή η ειδική αντίσταση του υλικού δίνεται από τη σχέση

$$\rho = 2\pi s \; \frac{\Delta V}{I}$$

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Πήραμε ποσότητα από κάθε δοκίμιο περίπου 200nm και το διαλύσαμε σε διαλύτη αλκοόλης. Ύστερα, ορισμένη ποσότητα από το δείγμα το τοποθετούμε μεσα σε καλουπάκι PMMA και το αφήνουμε περίπου 10 ώρες μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και να μας δώσει τον νανοσωλήνα αυτούσιο σε μορφή pellet ώστε να μπορέσουμε να κάνουμε τις ηλεκτρικές μας μετρήσεις μέσω της διάταξης Wenner. Κάθε δοκίμιο αποτελείται από υδατικό διάλυμα νανοσωλήνων συγκέντρωσης 30mg/ml. Η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από τον τύπο

Όπου a=7cm και F ένας παράγοντας που δίνεται από τον τύπο (t το πάχος)

$$F = \frac{t}{2ln2} \frac{1}{a}$$

Παρακάτω φαίνεται η συσκευή μέτρησης Wenner.



Εικόνα Wenner διάταξη ηλεκτροδίων – διάταξη 4 επαφών

Εικόνα 5.1.4 Διάταξη Wenner τεσσάρων επαφών.

5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΑΣ

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας για κάθε δοκίμιο είναι τα ακόλουθα. Να επισημάνουμε εδώ ότι σε ορισμένα δοκίμια δημιουργήθηκαν κενά και συνεπώς οι μετρήσεις δεν ήταν τόσο αξιόπιστες.

ΔΟΚΙΜΙΟ #1

1^η μέτρηση

÷				
	4-wire			
	Auto	Auto	$R_{meas} = 8,248 - 8,249 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
	I_ACUACCE = 100mA		$R_{mean} = 8,236 - 8,235\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
	$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{meas} = 8, 4 - 8, 8\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής

Εικόνα 5.2.1 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 1.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 9,509\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I _{xource} =100mA		$R_{\text{meas}} = 9,53 - 9,50\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{acurce}} = 10 \mu A$		$R_{maai} = 9, 2 - 9, 7\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.2 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 1.

3η μέτρηση

+ 4-wire Auto $R_{meas} = 8,57\Omega$ Αυτόματη μέτρηση της Auto αντίστασης $I_{source} = 100 \text{mA}$ $R_{meas} = 8,557 - 9,556\Omega$ Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή . ρεύματος $I_{source} = 10 \mu A$ $R_{meas} = 8, 2 - 8, 1\Omega$ Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.3 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 1.

ΔΟΚΙΜΙΟ #2

1η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$\underline{R}_{\text{meas}} = 8,81 - 8,80\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
Iscance = 100mA		$\underline{R}_{\text{meas}} = 9,796 - 9,795\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
<u>I</u> ₃₀₀₀₇₀₀ =10μΑ		$\underline{R}_{meas} = 9,3-9,8\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.4 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 2.

2η μέτρηση

+				
4-wire				
Auto		Auto	$R_{meas} = 11,731 - 11,733\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
$\underline{I}_{\text{source}} = 10$	0mA		$R_{meas} = 11,696 - 11,695\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
I _{source} = 10	μA		$\underline{R}_{\text{meas}} = 10, 1 - 10, 5\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.5 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 2.

3η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 16,41 - 16,42\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I.source = 100mA		$R_{msai} = 16,26\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{msai} = 15, 5 - 15, 9\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.6 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 2.

Παρατηρήσεις Πολλά κενά στο pellet.

ΔΟΚΙΜΙΟ #3

1^η μέτρηση

E			
4-wire			
Auto	Auto	$R_{\text{mass}} = 43, 1\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
$I_{\text{source}} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 20,9 \Omega$	Αρκετά διαφορετική τιμή (!)
$I_{\text{xource}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{msai} = 44, 3 - 44, 8\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.7 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 3.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 37,55\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I.source = 100mA		$R_{meas} = 42, 5 - 42, 8\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
I _{λουκοε} =10μΑ		$R_{msai} = 38 - 39\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.8 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 3.
4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 45,43 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I.source = 100mA		$R_{mean} = 45,8\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$\underline{I}_{\text{source}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{meas} = 46, 6 - 47, 0\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.9 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 3.

ΔΟΚΙΜΙΟ #4

1^η μέτρηση

÷				
	4-wire			
	Auto	Auto	$R_{meas} = 77,5 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
	I _{source} =100mA		$R_{meas} = 74, 3 - 74, 7 \Omega$	Ασταθής μέτρηση
	$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{meas} = 76, 2 - 76, 8 \Omega$	Ασταθής μέτρηση

Εικόνα 5.2.10 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 4.

2η μέτρηση

Σε άλλη θέση τα ηλεκτρόδια, αλλά αφού πρώτα <u>ξαναπιέστηκε</u> το δοκίμιο για να κάνει ομοιόμορφη επιφάνεια!

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 36,7 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
Iscurce = 100mA		$R_{mean} = 18,2 \Omega$	Πιο μικρή τιμή αντίστασης με μεγάλο ρεύμα
$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{meas} = 35, 1 - 35, 3 \Omega$	

Εικόνα 5.2.11 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 4.

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 34, 8 - 35, 2 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
I.source = 100mA		$R_{mean} = 19,2 \Omega$	Πιο μικρή τιμή αντίστασης με μεγάλο ρεύμα
$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{meas} = 35 \Omega$	

Εικόνα 5.2.12 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 4.

ΔΟΚΙΜΙΟ #5

1" μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 7,230 - 7,227 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
$I_{source} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 7,21 \Omega$	
$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{\rm meas} = 5,8-6,2\Omega$	Πιο ασταθής μέτρηση

Εικόνα 5.2.13 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 5.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 8,060 - 8,056 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
$I_{source} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 8,06 \Omega$	
$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{meas} = 6, 6 - 6, 8 \Omega$	Πιο ασταθής μέτρηση

Εικόνα 5.2.14 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 5.

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 7,22 \Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης.
$I_{source} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 7,208 - 7,206 \Omega$	
$I_{source} = 10 \ \mu A$		$R_{\rm meas} = 5, 7 - 6, 3 \Omega$	Πιο ασταθής μέτρηση

Εικόνα 5.2.15 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 5.

ΔΟΚΙΜΙΟ #6

1^η μέτρηση

⊕			
4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 18,52 - 18,47\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I _{source} =100mA		$R_{meas} = 18,02 - 17,90\Omega$	
$J_{\text{source}} = 10 \mu A$		$R_{mean} = 17, 2 - 16, 7\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.16 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 6.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 18,02 - 17,95\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I _{source} =100mA		$R_{\text{meas}} = 18,56 - 18,50\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$\underline{J}_{\text{assurce}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{meas} = 16, 8 - 16, 5\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.17 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 6.

4-wire			
Auto	Auto	$\underline{R}_{\text{meas}} = 16,8-16,7\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
$I_{\text{xource}} = 100 \text{mA}$		$R_{mean} = 16,39 - 16,35\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{meas} = 15, 7 - 15, 4\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.18 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 6.

ΔΟΚΙΜΙΟ #7

1^η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 2,599\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της
$I_{\text{acuarce}} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 2,592 - 2,593\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{acurce}} = 10 \mu A$		$R_{meas} = 4, 2 - 4, 3\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής

Εικόνα 5.2.19 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 7.

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 3,0085 - 3,0084\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
Isource=100mA		$R_{meas} = 3,0095 - 3,0091\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$R_{mean} = 4,3 - 4,4\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.20 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 7.

ΔΟΚΙΜΙΟ #8

1^η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	R _{meas} =294 - 295Ω	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
$I_{source} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 114 - 113\Omega$	Πολύ διαφορετική τιμή!
$I_{\text{scurce}} = 10 \mu A$		<u>R</u> maat = 294 – 293 Ω	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος

Εικόνα 5.2.21 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 8.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 560 - 559\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
I _{source} =100mA		$R_{meas} = 564 - 563 \Omega$	Πολύ διαφορετική τιμή!
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$R_{mean} = 563 \Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος – μεγάλες τιμές

Εικόνα 5.2.22 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 8.

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 85,9 - 85,5\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της
			αντίστασης
$I_{source} = 100 \text{mA}$		$R_{meas} = 39 - 38 \Omega$	Πολύ διαφορετική τιμή!
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$R_{meas} = 80,9 - 80,3 \Omega$	Μέτρηση της αντίστασης
			με προκαθορισμένη τιμή
			ρεύματος

Εικόνα 5.2.23 Τρίτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 8.

Παρατηρήσεις Θα θεωρήσουμε αντιπροσωπευτική τιμή την τρίτη μέτρηση.

ΔΟΚΙΜΙΟ #9

1^η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$\underline{R}_{meas} = 3,177\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της
Isource = 100mA		$\underline{R_{meas}} = 3,17-3,18\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$\underline{I}_{\text{source}} = 10 \mu A$		$R_{meas} = 2, 2 - 2, 1\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος

Εικόνα 5.2.24 Πρώτη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 9.

2η μέτρηση

4-wire			
Auto	Auto	$R_{meas} = 2,319 - 2,318\Omega$	Αυτόματη μέτρηση της αντίστασης
Isource=100mA		$R_{meas} = 2,322 - 2,321\Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος
$I_{\text{source}} = 10 \mu A$		$\underline{R}_{msai} = 2,0 - 1,9 \Omega$	Μέτρηση της αντίστασης με προκαθορισμένη τιμή ρεύματος (ασταθής μέτρηση)

Εικόνα 5.2.25 Δεύτερη ηλεκτρική μέτρηση για το δοκίμιο 9.

5.2.1 ΤΕΛΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΙΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΙΣ [Ω cm]
#1	3.5
#2	5
#3	14.6
#4	0.92
#5	3
#6	7
#7	1.2
#8	135.6
#9	1.05

Εικόνα 5.2.26 Αποτελέσματα όλων των δοκιμίων ειδικών αντιστάσεων.

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι, τα πιο αγώγιμα δοκίμια είναι τα **#4, #9, #7.** Αντίθετα, τα λιγότερο αγώγιμα είναι τα 3 και 8.

5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στην μη-ελαστική σκέδαση φωτός από κάποιο υλικό σύστημα. Με τον όρο μη-ελαστική σκέδαση αποδίδουμε το γεγονός ότι η συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι διαφορετική από την συχνότητα των φωτονίων είναι διαφορετική από την συχνότητα των φωτονίων με τα οποία ακτινοβολείται το προς μελέτη υλικό σύστημα. Η διαφοροποίηση αυτή της συχνότητας ονομάζεται φαινόμενο Raman. Η διαφορά αυτή σε συνδυασμό και με άλλα χαρακτηριστικά των εμπλεκόμενων ακτινοβολιών, όπως η σχέση των πολώσεων διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, καθώς και η γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρέχει πληροφορίες σχετικά μεσυλλογικές ή και μονοσωματιδιακές κινήσεις (γενικότερα με τη δυναμική) των δομικών στοιχείων του συστήματος. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερών, υγρών και αέριων δειγμάτων. [10],

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για τη μη καταστρεπτική, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υλικών που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα, όπως ανόργανα και οργανικά υλικά, υλικά τεχνολογικού ενδιαφέροντος (διηλεκτρικά, ημιαγωγούς, υπεραγωγούς), βιολογικά υλικά και συστήματα βιοφυσικού και βιοιατρικού ενδιαφέροντος, από τα φαρμακευτικά υλικά υψηλής καθαρότητας, μέχρι δείγματα ιστού και ανακυκλώσιμα πολυμερή. Αρχικά οι μετρήσεις Raman είναι απλές στην διεξαγωγή τους μια έντονη μονοχρωματική πηγή φωτός (laser) ακτινοβολεί ένα δείγμα και το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται και αναλύεται ως προς τη συχνότητα (συνήθως), αλλά και ως προς τα χαρακτηριστικά πόλωσης και γωνιακής κατανομής (σε ειδικότερες περιπτώσεις μέλετης ή εφαρμογών). Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 5.3.1.



Εικόνα 5.3.1 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της φασματοσκοπίας Raman.

Εκτός από την οπτική προσβασιμότητα του δείγματος για τα οπτικά διέγερσης και ανίχνευσης, συνήθως δεν απαιτείται κάποια άλλη ειδική προετοιμασία του, (αν και σε ειδικές περιπτώσεις, η λείανση ή η τομή του είναι συνυφασμένες με συγκεκριμένες εφαρμογές χαρακτηρισμού υλικών με φασματοσκοπία Raman.) Το γεγονός αυτό έχει σημαντικά πλεονεκτήματα χρόνου και κόστους όσον αφορά βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς επίσης καθιστά δυνατό τον μη καταστρεπτικό χαρακτηρισμό σπανίων, εύθρασυτων ή και απρόσιτων δειγμάτων.

Το φαινόμενο Raman μπορεί να περιγραφεί ως αποτέλεσμα της πόλωσης που επάγεται από το ηλεκτρικό πεδίο της μονοχρωματικής ακτινοβολίας διέγερσης, σε ένα υλικό σύστημα του οποίου η πολωσιμότητα είναι περιοδική συνάρτηση του χρόνου λόγω εσωτερικών βαθμών ελευθερίας (συνήθως κανονικών τρόπων ταλάντωσης για τα μοριακά συστήματα και πλεγματικών ταλαντώσεων-φωνονίων, για τα κρυσταλλικά συστήματα). Το ακτινοβολούμενο πεδίο είναι ανάλογο του τετραγώνου της χρονικά μεταβαλλόμενης πόλωσης, η οποία έχει τη μορφή

$$\vec{P} = \tilde{a}\vec{E}$$

Όπου α η πολωσιμότητα (ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου, ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα), και

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_t)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο της εισερχόμενης (i=incident) διεγείρουσας ακτινοβολίας.

Η πολωσιμότητα εξαρτάται , κατά βάση, από τη δομή του υλικού, υφίσταται όπως χρονικές διακυμάνσεις, οι οποίες είναι συναρτήσεις των διεγέρσεων που υπάρχουν στο υλικό, λόγω των βαθμών ελευθερίας του και της πεπερασμένης θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται. Επειδή οι μεταβολές της πολωσιμότητας λόγω εσωτερικών διεγέρσεων, είναι μικρές, ποσοστιαία, σε σχέση με την αδιατάρακτη τιμή της, μπορούμε να αναπτύξουμε, για κάθε διέγερση, σε πρώτη τάξη κατά Taylor, γύρω από την κατάσταση ισορροπίας. Αν οι διεγέρσεις, στις οποίες αναφερόμαστε, είναι κανονικοί τρόποι κίνησης, τότε χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη συχνότητα, οπότε

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \bigg|_{Q_1=0} Q_1 = \tilde{a}_0 + \left[\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \bigg|_{Q_1=0} Q_{01} \right] \sin(\omega_{01}t)$$

Συνδυάζοντας τις τρείς τελευταίες σχέσεις έχουμε

$$\vec{P} = \tilde{a}_0 + \tilde{\beta}\sin(\omega_{01}t) \ \vec{E}_0\sin(\omega_t t) = \tilde{a}_0\vec{E}_0\sin(\omega_t t) + \tilde{\beta}\vec{E}_0\sin(\omega_{01}t)\sin(\omega_t t)$$

$$\vec{P} = \tilde{a}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_t t) + \frac{\beta \vec{E}_0}{2} \left[\cos \omega_t - \omega_{01} t - \cos \omega_t + \omega_{01} t \right],$$
(1)

Όπου

$$\beta = \left[\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \middle|_{Q_1=0} Q_{01} \right].$$

Στη σχέση (1), ο πρώτος όρος με συχνότητα ω_i είναι αυτός ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ελαστική σκέδαση Rayleigh, ενώ οι δυο επόμενοι όροι περιγράφουν τις συνιστώσες Stokes (ω_i-ω₀₁) και Antistokes (ω_i-ω₀₁), αντίστοιχα της μη-ελαστικής σκέδασης Raman. Οι εσωτερικές διεγέρσεις Q, για τις οποίες β≠0, χαρακτηρίζονται ως ενεργές κατά Raman διεγέρσεις και δίνουν σκέδαση Raman με ένταση ανάλογη προς το τετράγωνο του β.[12]



Εικόνα 5.3.2 Ενεργειακές μεταβάσεις κατά την κβαντομηχανική περιγραφή της ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και της μη-ελαστικής σκέδασης Raman (Stokes και Antistokes).[1]

Στην κβαντομηχανική ανάλυση του φαινομένου, που, κατά μια περιγραφή, αποδίδεται διαγραμματικά από το παραπάνω σχήμα, η στιγμιαία `απορρόφηση' ενός φωτονίου διέγερσης (ω₀), προκαλεί μετάβαση από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε μια `δυνάμει' ηλεκτρονιακή ψευδοκατάσταση (διακεκκομένη γραμμή στο ίδιο σχήμα). Η μετάβαση αυτή ακολουθείται από μια διέγερση, προς τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, και επανεκπομπή ακτινοβολίας. Όταν η τελική ηλεκτρονιακή κατάσταση του συστήματος είναι εμπλουτισμένη, ως προς την αρχική, κατά μια ταλαντωτική κατάσταση με ενέργεια hω_m τότε το επανεκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια ελαττώμενη κατά την ίδια ποσότητα. Στην αντίθετη περίπτωση, που η αρχική ηλεκτρονιακή κατάσταση με ενέργεια hω_m, τότε το επανεκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια αυξημένη κατά την ίδια ποσότητα.

Το ποσοστό του προσπίπτοντος φωτός που παράγει σήμα ανελαστικής σκέδασης Raman με συχνότητες ω₀±ω_m είναι της ταξης του 0,001%.

Η φασματοσκοπία Raman είναι το πρώτο βήμα στον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα. Η φασματοσκοπία Raman είναι μια τεχνική σκέδασης φωτός, όπου ένα δειγερμένο laser συγκεντρώνεται στο υλικό ενδιαφέροντος και η αλληλεπίδραση του φωτονίου με το υλικό επιφέρει μια μικρή ποσότητα σκεδάσεως φωτός σε μια πάρα πολύ μικρή διαφορετική συχνότητα. Η μικρή αλλαγή στην συχνότητα ονομάζεται αλλαγή Raman και παρέχει ένα μοναδικό αποτύπωμα του υλικού. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται δεκαετίες για να ταυτοποιήσει υλικά άνθρακα, πιο πρόσφατα έχει δειχτεί ότι είναι ικανή για την απόδειξη αμέτρητων πληροφοριών για τους νανοσωλήνες άνθρακα όπως το ντοπάρισμα, των ατελειών, της διαμέτρου, της χειραλικότητας και της καμπυλότητας.[1],[15]



Εικόνα 5.3.3 Μετατόπιση Raman με τις κορυφές D,G και G' επισημασμένες (a) καλή ποιότητα ή λίγων ατελειών MWCNTs ανάπτυξη με τη μέθοδο T-CVD και (b) φτωχής ποιότητας ή ανάπτυξη MWCNT με τάσεις ατελειών με MPE-CVD.[8]

Η φασματοσκοπία Raman εμφανίζεται χρησιμοποιώντας ένα διεγερμένο laser πράσινου φωτός στα 532nm. Οι νανοσωλήνες έχουν μια αλλαγή Raman με τρεις πρωταρχικές κορυφές ενδιαφέροντος, Dband, G-band, G'-band, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποφανθεί η ποιότητα των νανοσωλήνων. Η G-band βρίσκεται σχεδόν στα 1580cm⁻¹ και είναι αποτέλεσμα των διατεταγμένων δεσμών C-C, ενδεικτική της απουσίας ατελειών γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα. Η D-κορυφή, σχεδόν στα 1350cm⁻¹, είναι κορυφή που σχετίζεται με διαταραχές εξαιτίας ατελειών στην δομή του άνθρακα. Μια σχετική παράμετρος της ποιότητας των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να βρεθεί συγκρίνοντας τον λόγο της έντασης της D-κορυφής(ID) πάνω από την ένταση της G-κορυφής(IG). Η G'κορυφή, περίπου στα 2700cm⁻¹, είναι διάχυτη αλλά είναι αποτέλεσμα διαδικασίας διπλού συντονισμού και είναι επίσης κυρίαρχη στα δεδομένα της αλλαγής Raman του γραφενίου. Οι DiLeo et al πρότειναν ότι στους MWCNTs οι διαταραχές η ατέλειες παράγουν αυτήν την διαδικασία διπλού συντονισμού μειώνοντας την ένταση της G' κορυφής παράγοντας μια πιο ακριβή ένδειξη της ποιότητας των CNT από τον λόγο της έντασης της G' κορυφής πάνω στην D. Ο λόγος I_G/I_G επίσης καταγράφηκε για να καθορίσει οποιαδήποτε συσχέτιση με ιδιότητες της εκπομπής πεδίου. Η φασματοσκοπία Raman από μόνη της δεν παράγει μια πλήρη εικόνα της ποιότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Εικόνες SEM επίσης είναι απαραίτητες για να καθορίσουν την τοπική πυκνότητα, την παρουσία άμορφου άνθρακα και φυσικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων.

Η εικόνα 5.3.3 δείχνει την μετατόπιση Raman της ανάπτυξης T-CVD των νανοσωλήνων ανθρακα από 10nm με καταλύτη Fe πάνω σε φράγμα Ti με ονοματισμένες τις κορυφές D, G και G'. Οι λόγοι I_D/I_G, και I_G/I_D, 0.47 και 2.52 αντίστοιχα, αντιπροσωπεύουν την καλύτερη ποιότητα MWCNTs όλων των διαφορετικών συνδυασμών καταλύτη/φράγματος που εχουν ληφθεί υπόψιν. Η εικόνα 8β είναι η μετατόπιση Raman της ανάπτυξης MWCNTs από MPE-CVD και όπως είναι κοινό για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων με αυτόν τον τρόπο η ένταση της D κορυφής είναι πολύ μεγαλύτερη από την G κορυφή. Η υψηλή ένταση της D κορυφής προέρχεται από την πρώτης τάξης φαινομένων διαταραχής που προέρχονται από ατέλειες στους νανοσωλήνες. Αυτές οι ίδιες ατέλειες εμποδίζουν τα δευτερογενή φαινόμενα διασποράς του διπλού συντονισμού που είναι το αίπιο της G' κορυφής, που είναι αντίστοιχα χαμηλή.

Με λόγους I_D/I_G και I_G/I_D στα 1.58 και 0.1, αυτοί οι MWCNTs είναι χαμηλής ποιότητας από όλους τους συνδυασμούς καταλύτη/φράγματος που έχουν ληφθεί υπόψιν και για τις δυο μεθόδους ανάπτυξης, T-CVD και MPE-CVD. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε, η φασματοσκοπία Raman παράγει ένα σχετικό μέτρο της ποιότητας των νανοσωλήνων, αλλά οι εικόνες SEM απαιτούνται για τον πλήρη χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων.[5],[14]



Εικόνα 5.3.4 Φάσμα Raman μονοφλοιικών νανοσωλήνων με διακεκριμένες ζώνες.[3]



Εικόνα 5.3.5 Σύγκριση φασμάτων Raman μονοφλοιικών, διφυλλικών και πολυφλοιικών νανοσωλήνων.[3]

Οι νανοσωλήνες είναι ουσιαστικά φύλλα γραφίτη τα οποία έχουν περιστραφεί ώστε να σχηματίσουν ομόκεντρους σωλήνες. Οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες είναι κυλινδρικοί σωλήνες με ένα μονό ξεωτερικό τοίχο με διαμέτρους οι οποίες είναι γύρω στα 1-2nm. Υπάρχουν ωστόσο διπλού τοιχώματος νανοσωλήνες που έχουν ένα δεύτεο στρώμα γραφενίου το οποίο έχει περιστραφεί γύρω από το εσωτερικό μονοφλοιικό νανοσωλήνα. Εξαιτίας των μοναδικών μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένας από τους πιο ενεργούς τομείς στο πεδίο της νανοτεχνολογίας σήμερα. Το φάσμα Raman ενός μονοφλοιικού νανοσωλήνα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με εκείνο του γραφενίου. Το σχήμα 5.3.5 μας παρουσιάζει το φάσμα Raman ενός μονοφλοιικού νανοσωλήνα όπου μπορούμε να δούμε ευκρινώς τις G και G' ζώνες βρίσκονται όπου είναι εκείνες του γραφενίου και του γραφίτη. Βλέπουμε επίσης μια προεξέχουσα κορυφή γύρω στα 1350 cm⁻¹. Αυτή η κορυφή είναι γνωστή ως D κορυφή. Η D κορυφή προέρχεται από διασταυρούμενους τρόπους δόνησης που σχετιζονται με τις γωνίες του γραφενίου και υποδεικνύει την παρουσία κάποιων ατελειών στη δομή του γραφενίου. Αυτή η ζώνη αναφέρεται συχνά ως ζώνη ατελειών και η έντασή της σχετίζεται με εκείνη της G ζώνης και συχνά χρησιμοποιείται σαν ένα μέτρο της ποιότητας των νανοσωλήνων. Υπάρχει μια σειρά κορυφών που εμφανίζονται στις χαμηλές συχνότητες του φάσματος γνωστές ως Radial Breathing Modes (RBM). Οι RBM κορυφές είναι μοναδικές στους μονοφλοιικούς νανοσωλήνες, ανταποκρίνεται στην επέκταση και συστολή των σωλήνων. Η συχνότητα αυτών των ζωνών μπορεί να σχετίζεται με τη διάμετρο των μονοφλοιικών νανοσωλήνων και μπορούν να παρέχουν σημαντική πληροφορία της συνάθροισης. Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες έχουν πολύ παρόμοιο φάσματα με εκείνα των μονοφλοιικών, όπως είναι εμφανές από την εικόνα 5.3.5. Οι πρωταρχικές διαφορές είναι η έλλειψη των RBM modes στους πολυφλοιικούς και πολύ περισσότερο η διακεκριμένη D ζώνη στους πολυφλοιικούς. Οι RBM modes δεν είναι παρόντες επειδή οι εξωτερικοί σωλήνες περιορίζουν τον breathing mode. Η πιο διακεκριμένη D ζώνη στους πολυφλοιικούς αναμένεται σε μια συγκεκριμένη επέκταση η οποία δίνει την πολυστρωματική κατανομή και υποδεικνύει μια περισσότερη αταξία στη δομή. Η εικόνα 5.3.5 συγκρίνει τα φάσματα των δειγμάτων των SWCNTSs, DWCNTs και MWCNTs. Σημειώστε ότι οι τρόποι RBM, εξαφανίζονται τελείως καθώς πηγαίνουμε σε έναν διπλού τοιχώματος σωλήνα και οι D, G' ζώνες γίνονται αναλογικά μεγαλύτερες καθώς προσθέτουμε περισσότερα στρώματα στους σωλήνες. [3]

5.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία laser ενέργειας E_{laser}=1mW και μήκους κύματος στα 514nm σε όλα μας τα δείγματα, πήραμε τα ακόλουθα φάσματα.

Όπως βλέπουμε στα ακόλουθα σχήματα οι συχνότητες οι οποίες μας είναι χρήσιμες βρίσκονται στις περιοχές 1100-1700cm⁻¹ όπου εμφανίζονται οι κορυφές D, G και μετά η περιοχή 2500-3000cm⁻¹ όπου έχουμε την κορυφή G'.

Σημασία για να βγάλουμε συμπεράσματα για την καλή `ποιότητα' των νανοσωλήνων είναι να βγάλουμε τους λόγους των εντάσεων ανάμεσα στις κορυφές D/G, D'/G, G'/G, G'/D.

Παρακάτω παραθέτουμε σε έναν συνοπτικό πίνακα τους λόγους και για τα εννέα δείγματά μας.



ΔΕΙΓΜΑ #1













Εικόνα 5.4.4 Φάσματα Raman δοκιμίου #4

ΔΕΙΓΜΑ #5





ΔΕΙΓΜΑ #6







Εικόνα 5.4.8 Φάσματα Raman δοκιμίου #7









Εικόνα 5.4.10 Φάσματα Raman δοκιμίου #9

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
D/G	1.1	0.8	1.5	1.8	2	1	1.3	3	2
D'/G	0.2	0.2	0.2	0.9	0.2	0.1	0.2	0.3	0.6
G'/G	1	0.7	0.6	0.4	1.6	0.9	1.4	2.9	0.4
G'/D	0.9	0.9	0.4	0.3	0.8	0.9	1	1	0.3

5.4.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΛΟΓΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ RAMAN

Εικόνα 5.4.11 Πίνακας αποτελεσμάτων κορυφών των δοκιμίων.

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ-ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Γνωρίζουμε ότι οι λόγοι d/g και d'/g μικραίνουν όσο πιο κρυσταλλικό είναι το δοκίμιό μας. Επίσης, οι λόγοι g'/g, g'/d αυξάνουν όσο καλύτερο είναι αντίστοιχα το δοκίμιό μας. Άρα, από τον παραπάνω πίνακα, συμπεραίνουμε ότι τα δοκίμια τα οποία είναι πιο κοντά σε αυτή τη συνθήκη είναι τα **1,2,6** και **7**. Αντιθέτως, οι νανοσωλήνες οι οποίοι δεν πληρούν αυτές τις συνθήκες και άρα είναι οι πιο ατελείς είναι οι **4,8** και **9**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού).

Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Ετσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.[3]

<u>Αλληλεπιδράσεις Δέσμης - Δείγματος</u>

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά

ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current) Διάμετρο της δέσμης (spot size)

Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage) Είδος του δείγματος



Σχήμα 6.1: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης[21]



Σχήμα 6.2: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης-

(Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



4)Θέρμανση του δείγματος

Ελαστική σκέδαση

Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια πχ 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας

(Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα 2 και περιλαμβάνουν:

1)Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

2)Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



Μη ελαστική σκέδαση

Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα

Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια.

(Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή).

Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεναλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την

μάζα του δείγματος. Γι΄ αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς

Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια

Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι'αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δε διαφέρουν πολύ.[13]

Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει την φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

6.2 ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στις μετρήσεις μας με το Scanning Electron Microscope, και κάνοντας μετρήσεις με ηλεκτρικό δυναμικό στα 15 kV και μεγέθυνση στα 120000mag, πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα.

ΔΟΚΙΜΙΟ #1

Στην εικόνα 1 βλέπουμε τις διαμέτρους των νανοσωλήνων. Οι οποίες κυμαίνονται από 12.1nm εώς 68.7nm.



Σχήμα 6.3: Δευτερογενή ηλεκτρόνια[21]



Εικόνα 6.1 SEM μεγέθυνσης 120000mag



Εικόνα 6.2 SEM μεγέθυνσης 240000mag

Στην παραπάνω εικόνα, βλέπουμε μια άλλη εικόνα SEM μεγέθυνσης 240000mag. Αν παρατηρήσουμε βλέπουμε το ένα άκρο του νανοσωλήνα.

Ο μέσος ορος της διαμέτρου που προκύπτει για το δοκίμιο #1 είναι στα 46nm.

ΔΟΚΙΜΙΟ #2

Για το δοκίμιο αυτό, η προκύπτουσα διάμετρος είναι στα **49nm.**



Εικόνα 6.3 SEM μεγέθυνσης 200000mag.



Εικόνα 6.4 SEM μεγέθυνσης 100000mag.

Στις δυο παρακάτω εικόνες βλέπουμε τις εικόνες SEM που λάβαμε για το 3° μας δοκίμιο και υπολογίσαμε διάφορες διαμέτρους. Η διάμετρος που που προκύπτει είναι στα **51,6nm.**



Εικόνα 6.5 SEM μεγέθυνση 50000mag



Ομοίως παρακάτω βλέπουμε τις διαμέτρους όπου έχουμε καταφέρει καλύτερα να εστιάσουμε. Η προκύπτουσα διάμετρος είναι στα **38nm.**



Εικόνα 6.7 SEM μεγέθυνσης 50000mag.



Εικόνα 6.8 SEM μεγέθυνσης 60000mag.

Ομοίως η διάμετρος που υπολογίστηκε από τις παρακάτω φωτογραφίες που τραβήχτηκαν είναι στα **34nm.**





Εικόνα 6.10 SEM μεγέθυνσης 80000mag.

ΔΟΚΙΜΙΟ #6

Για το δοκίμιο αυτό η διάμετρος είναι **48,2nm**.



Εικόνα 6.11 SEM μεγέθυνσης 300000mag.



Εικόνα 6.12 SEM μεγέθυνσης 300000mag.



Εικόνα 6.13 SEM μεγέθυνσης 80000mag.

Η διάμετρος για αυτό το δοκίμιο είναι στα **15,8nm.**



Εικόνα 6.14 SEM μεγέθυνσης 400000mag.



Εικόνα 6.15 SEM μεγέθυνσης 300000mag.

ΔΟΚΙΜΙΟ #8

Η διάμετρος για αυτό το δοκίμιο είναι στα **60.5nm**.





Εικόνα 6.17 SEM μεγέθυνσης 100000mag

Η διάμετρος για το τελευταίο δοκίμιο είναι **7nm.**



Εικόνα 6.18 SEM μεγέθυνσης 200000mag

6.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ	ΔIAMETPOΣ [nm]
#1	46
#2	49
#3	51.6
#4	38
#5	34
#6	48.2
#7	15.8
#8	60.5
#9	7

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με την μικρότερη διάμετρο είναι αυτά και με την μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Επίσης, παρατηρούμε ότι τα δείγματα τα οποία έχουν πιο μικρή διάμετρο-σύμφωνα και με τις άλλες μεθοδους χαρακτηρισμού-συμπεραίνεται ότι είναι και πιο κρυσταλλικά. Τα περισσότερο κρυσταλλικά δείγματα λοιπόν είναι τα **7,1,2** και **6**. Τέλος, από τις φωτογραφίες, παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα είναι μια ενιαία μάζα η οποία φαίνεται σαν 'κουβάρι'. Όλοι οι νανοσωλήνες είναι πεπλεγμένοι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X- X-RAY DIFFRACTION

Η εικόνα 7.1 (παρακάτω)αναπαριστά την αρχή λειτουργίας της μελέτης περίθλασης ακτίνων X για τους νανοσωλήνες. Εδώ μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X συγκεντρώνεται σε ένα δείγμα υλικού για να αναλύσει την πληροφορία για τη δομή που είναι κρυμμένη στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συνήθως, τα υλικά αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες ομοιόμορφων ατομικών επίπεδων για να φτιάξουν τον κρύσταλλο. Κανονικά, πολυχρωματικές ακτίνες X παράγονται σε έναν ειδικό σωλήνα που καλείται καθοδικός σωλήνας. Φιλτράρωντας τις πολυχρωματικές ακτίνες X μέσα σε έναν μονοχρωμάτωρα παράγει μονοχρωματική ακτινοβολία (διαμέτρου <10μm), το οποίο χτυπάει μέσα στα ατομικά επίπεδα του υλικού. Αλληλεπιδράσεις αυτών των προσπιπτόντων ακτίνων X με τα ατομικά επίπεδα του δείγματος δημιουργούν περιθλώμενες, διερχόμενες και διαθλώμενες, ανακλώμενες και προσροφώμενες ακτίνες σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, που δίνεται από την παρακάτω σχέση,



Εικόνα 7.1 Σχηματικό διάγραμμα της αρχής λειτουργίας του περίθλασης ακτίνων χ για τους νανοσωλήνες.[6]

 $n\lambda = 2dsin\theta$ (1)

όπου το n είναι ένας ακέραιος ο οποίος καθορίζει της τάξη της περιθλώμενης δέσμης, λ αναπαριστά το μήκος κύματος μια προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων Χ, d σημαίνει η απόσταση ανάμεσα στα κοντινά ατομικά επίπεδα ή d- χώρου και θ αναπαριστά την γωνία πρόσπτωσης της ακτίνα Χ.

Ο βαθμός της περιθλώμενης ακτίνας Χ, εξαρτάται στη διάταξη των ατομικών επιπέδων του υλικού μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ο νόμος περιγράφει την περίθλαση της γωνίας και των ατομικών επιπέδων του πλέγματος τοποθετημένα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος μιας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, Συνήθως, ένας ανιχνευτής χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει περιθλώμενες ακτίνες Χ που ακολουθούνται από τη δική τους διαδικασία και μέτρηση για να δώσουν αύξηση στις περιθλώμενες ή στις δέσμες διάταξης. Μετατροπή ενός περιθλώμενου μοτίβου σε χώρο d μας επιτρέπει να αναγνωρίζουμε ένα άγνωστο δείγμα. Συνηθισμένα υλικά ταυτοποιούνται συγκρίνοντας τα περιθλώμενα μοτίβα δέσμης με πολλά μοτίβα αναφοράς, τα οποία συχνά βρίσκονται στην βιβλιοθήκη JCPDS(Ειδική Επιτροπή σε σκόνες περίθλασης δεδομένων). Η λεπτομερής διαδικασία και ο μηχανισμός της μεθόδου xrd μπορεί να αποκτηθεί από πολλές βιβλιοθήκες xrs-περιεχομένου.

7.2 XRD ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ

Παρότι οι νανοσωλήνες θεωρούνται σαν ένα μη κρυσταλλικό υλικό, η περιοδική δομή του αποβαίνει σε ιδιαίτερες κορυφές περίθλασης ακτίνων Χ. Το xrd επιτυχημένα χρησιμοποιείται για να διαφωτίσει την μορφολογία και τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων σε διαφορετικές γωνίες. Τα άτομα άνθρακα στους νανοσωλήνες δρουν όπως οι τριδιάστατοι οπτικοί φακοί περίθλασης οι οποίοι σκεδάζουν το φως σε διαφορετικές, αλλά συγκεκριμένες γωνίες. Από τις περιθλώμενες γωνίες, θα ήταν δυνατό να εξάγουμε πληροφορίες των ευθυγραμμισμένων φύλλων γραφενίου των νανοσωλήνων από τη θέση και την ένταση των περιθλώμενων ακτίνων.

Τα xrd διαγράμματα των νανοσωλήνων έχουν δείξει κάποιες ιδιαίτερες ομοιότητες με εκείνες του γραφίτη, πιθανώς εξαιτίας των παρόμοιων ιδιοτήτων με τις ιδιότητες του γραφενίου. Η ατομική δομή του άνθρακα στο γραφένιο έχει τυχαίες διευθύνσεις και μεταφορές περισσότερο από το φύλλο γραφίτη που έχει γυριστεί διαδοχικά άτομα άνθρακα. Έτσι, δεν υπάρχει άτομο στο πλέγμα στο επίπεδο (001) και φτιάχνει κορυφές περίθλασης ειδικά και διαφορετικά από άλλους sp² άνθρακες. Επιπροσθέτως, εξαιτίας της καμπυλότητας και της κυλινδρικής δομής του σχήματος του νανοσωλήνα, η διπολική ροπή των ατόμων άνθρακα μπορεί να είναι διαφορετική από τη διεύθυνση του διδιάστατου γραφίτη. Η ανάλυση της διεύθυνσης της διπολικής ροπής ή του ατομικού διανύσματος ροπής της δομής του άνθρακα μπορούν να χαρακτηρίσουμε τους νανοσωλήνες και να δώσουν διαφορετικές κορυφές ανάμεσα στους νανοσωλήνες και του γραφίτη.



Εικόνα 7.2 xrd διάγραμμα πολυφλοιικών νανοσωλήνων (60nm σε μέγεθος και συντέθηκε με τη χημική εναπόθεση ατμών)στο εργαστήριο CSIC. Εδώ, η προσπίπτουσα δέσμη έχει μήκος κύματος λ=0.1540nm και οι κορυφές Bragg έχουν δείκτες Miller.(*)=η παρουσία καταλύτη(Co και Mo) στους νανοσωλήνες.[5]

Παρόλα αυτά, μια κορυφή στα (002) η οποία συμβαίνει σε ακέραια πολλαπλάσια του 2π/C₀(εικόνα 7.2) παράγεται πιθανώς από ανακλάσεις του θεμελιώδους εξαγωνικού ατομικού δικτύου άνθρακα και των παράλληλων στοιβαγμένων στρωμάτων νανοσωλήνων. Η θέση της κυριάρχουσας κορυφής πυροδοτεί πληροφορίες στον χώρο 9(C₀) ανάμεσα στα στρώματα των νανοσωλήνων.

7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα δείγματα σε μορφή σκόνης τοποθετούνται σε ειδικό πλαστικό υποδοχέα και έπειτα πιέζονταιι από μια γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία ομαλής επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετούνται στην προκαθορισμένη θέση της συσκευής για τη λήψη του φάσματος και ο θάλαμος όπου πραγματοποιείται η ανάλυση κλείνει ερμητικά. Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, ρυθμίζεται τόσο το εύρος της γωνίας σάρωσης όσο και η ταχύτητα σάρωσης. Η εύρεση και η ταυτοποίηση των ενώσεων που υπάρχουν στην εξεταζόμενη ουσία γίνεται με τη βοήθεια μιας βιβλιογραφικής ηλεκτρονικής βάσης δεδομένων.

7.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

ΔΟΚΙΜΙΟ #1

Παρακάτω βλέπουμε τη δομή του δοκιμίου #1



Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται κάποιες κορυφές. Η πρώτη κορυφή η οποία είναι πιο ευδιάκριτη και με την μεγαλύτερη ένταση εμφανίζεται στις **20≈28°**, η οποία αποδίδεται στην (002) και υποδηλώνει την περίθλαση του γραφίτη. Η δεύτερη μικρότερη σε ένταση κορυφή είναι ασύμμετρη και παρατηρείται στις **20≈42°** (η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην (100) περίθλαση του γραφίτη και η δεύτερη αντιστοιχεί στην (101) περίθλαση του γραφίτη).

Να αναφέρουμε ότι η ένταση της (002) κορυφής αυξάνεται με την μείωση των δομικών ατελειών στα κυλινδρικά γραφιτικά τοιχώματα ενός νανοσωλήνα.

Στην προκειμένη περίπτωση στην κορυφή του γραφίτη βλέπουμε ότι η ένταση της κορυφής **20=28°** είναι στις **19.000** περίπου.

ΔΟΚΙΜΙΟ #2

Ακολούθως βλέπουμε το φάσμα xrd για το δοκίμιο #2.



69

Παρατηρούμε ότι η ένταση της κορυφής **29≈28°** έχει ένταση στις **23.000** μονάδες a.u περίπου. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι αυτό το δείγμα είναι αρκετά πιο κρυσταλλικό από το προηγούμενο δοκίμιο.

ΔΟΚΙΜΙΟ #3

Εδώ βλέπουμε ότι η ένταση της κορυφής 29≈28° είναι περίπου στις 15.0000a.u.



ΔΟΚΙΜΙΟ #4

Στο παρακάτω δοκίμιο η ένταση της κορυφής **2θ≈28°** έχει ένταση **8.000a.u**.



Εικόνα 7.3.4 Φάσμα xrd δοκιμίου #4.

Σε αυτό το δοκίμιο η γωνία παρατηρείται περίπου στις **2θ≈29°** με ένταση **9.000a.u**.



Εικόνα 7.3.5 Φάσμα xrd δοκιμίου #5.





Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η γωνία **20≈29°** με ένταση στις **9.000a.u**.



Το δοκίμιο αυτό όπως φαίνεται σε σχέση με τα παραπάνω δεν σχηματίζει τόσο στενή κορυφή στη γωνία 20≈28° σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δοκίμια, και η ένταση είναι γύρω στις 7.000a.u.

ΔΟΚΙΜΙΟ #8

Στο δοκίμιο αυτό η γωνία εντοπίζεται στα $2\theta \approx 28^\circ$ έντασης στις 6.500a.u.



Εικόνα 7.3.8 Φάσμα xrd δοκιμίου #8.
ΔΟΚΙΜΙΟ #9

Τέλος, στο τελευταίο δοκίμιό μας, η κορυφή στα **2θ≈28°**, έχει ένταση στα **5800a.u.**



7.5 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΔΟΚΙΜΙΑ	ΕΝΤΑΣΗ ΚΟΡΥΦΗΣ[a.u]
#1	19.000
#2	23.000
#3	15.000
#4	8.000
#5	9.000
#6	9.000
#7	7.000
#8	6.500
#9	5.800

Εικόνα 7.3.10 Συγκεντρωτικός πίνακας δοκιμίων της κορυφής που μας δείχνει πόσο κρυσταλλικό είναι το δείγμα μας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο #2 έχει τη μεγαλύτερη ένταση της κορυφής η οποία συνδέεται με την κρυσταλλικότητα του δείγματος. Αυτό συνεπάγεται ότι το δοκίμιο αυτό έχει τις λιγότερες δομικές ατέλειες. Έπειτα ακολουθεί το δοκίμιο #1 και μετά το δοκίμιο #3. Τα υπόλοιπα μάλλον έχουν τις περισσότερες δομικές ατέλειες στα γραφιτικά τους τοιχώματα. Χειρότερα δείγματα πάλι μπορούμε να πούμε ότι είναι τα 4, 8 και 9 σε συμφωνία με όσα έχουμε διασταυρώσει και με τις άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συλλέξαμε ορισμένα δείγματα πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα. Ορισμένα τα δημιουργήσαμε εμείς με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών και τα υπόλοιπα είναι από άλλες εταιρείες που όμως δημιουργηθηκαν και αυτά με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητα, την παρουσία καταλύτη, του χρόνου σύνθεσης και άλλων παραμέτρων των οποίων δεν μπορούμε να γνωρίζουμε επακριβώς.

Στη συνέχεια με κατάλληλη διαμόρφωση των δοκιμίων ώστε να γίνουν δυνατές οι μετρήσεις μας, καταφέραμε να τα χαρακτηρίσουμε με τις μεθόδους χαρακτηρισμού Φασματοσκοπία Raman, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Περίθλαση ακτίνων x(xrd) και ηλεκτρικών μετρήσεων καταλάβαμε ορισμένες από τις ιδιότητές τους.

Προσπαθώντας να συσχετίσουμε όλες τις διαφορετικές μεθόδους μεταξύ τους , μπορούμε να βγάλουμε ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλικότητά τους, δηλαδή τη κρυσταλλική δομή του υλικού αλλά και την αγωγιμότητά τους.

Συνδυάζοντας όλες τις προαναφερθείσες τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών, μπορούμε να βγάλουμε τα εξής πορίσματα.

1.Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη Φασματοσκοπία Raman είναι πως τα δείγματα 1,2,6 και 7 παρουσίασαν μια πιο καλή ποιότητα έναντι των υπολοίπων δειγμάτων. Αντίθετα τα δείγματα 4,8 και 9 μπορούμε να τα χαρακτηρίσουμε ως τα πιο 'κακά'.

2.Οι αντίστοιχες ηλεκτρικές μετρήσεις έδειξαν πως περισσότερο αγώγιμα δείγματα είναι τα 4 ,7 και 9.

3.Οι μετρήσεις xrd έδειξαν ότι το δείγμα #2 έχει τις λιγότερες δομικές ατέλειες στα γραφιτικά του τοιχώματα και μετά ακολουθούν τα 1 και 3.

4.Τέλος, από τις φωτογραφίες του SEM φάνηκε ότι τα δείγματα που έχουν τη μικρότερη διάμετρο ήταν τα 9,7,5 και 4. Επίσης, όσο μικρότερη διάμετρος τόσο πιο κρυσταλλικό το δείγμα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των νανοσωλήνων, τόσο πιο αγώγιμο είναι το δείγμα, πράγμα το οποίο συμφωνεί και με την βιβλιογραφία.

Θα μπορούσαμε να μελετήσουμε περισσότερο τη σχέση της θερμοκρασίας παρασκευής των δειγμάτων σε σχέση με την αγωγιμότητα και τα άλλα χαρακτηριστικά τους, αλλά από τη στιγμή που δεν γνωρίζουμε τις λεπτομέρειες από τις συνθήκες παραγωγής δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα.

Το μόνο που μπορούμε να αναφέρουμε ως προς την ποιότητα των νανοσωλήνων και τον τρόπο παρασκευής τους, είναι ότι τα τρία 'καλύτερα' δείγματα που βρήκαμε είναι αυτά που

κατασκεύασε η Glonatech,χρησιμοποιώντας αέριο αιθυλένιο, περιεκτικότητας 94 και 98% και με καταλύτες Fe και Alumina based.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1. Dresselhaus Mildred, S.Dresselhaus, Gene, Avouris Phaedon, 'Carbon Nanotubes' Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, 2001, Berlin Heidelberg.
- 2. Navdeep Bajwwa, Xuesong Li, Pulickel M.Alayan and Robert Vajtal Mechanisms for Catalytic CVD Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 6054-6064, 2008.
- 3. S.Reich, C.Thomsen, J.Maultzsu, 'Carbon Nanotubes' Basic concepts and Physical Properties, Wiley-Verlag, 2007, Weinheim, Germany.
- 4. M.Endo, S.Iijima, M.S. Dresselhaus, Carbon Nanotubes, Elsevier Sciences, 1997, Amsterdam, Netherlands.
- 5. Hongjie Dai, Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration and Properties, Accounts of Chemical Research, 35, 1035-1044, 2002.
- 6. John H. Lehman, Mauricio Terrones, Elisabeth Mansfield, Katherine E. Hurst, Vincent Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, Carbon, 49, 2581-2602, 2011.
- 7. Enkeleda Dervishi, Alexandru R.Biris, Joshua A.Driver, Fumiya Watanable, Shawn Bourdo, Low-temperature carbon nanotube growth on a catalytically drive active iron oxide-graphene nano-sructural system, Journal of Catalysis, 299, 307-315, 2013.
- 8. L.Bokobza, J.Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and composites, eXPRESS Polymer Letters, 6, 601-608, 2012.
- 9. Ahmad Aqel, Kholoud M.M Abou El-Nour, Reda A.A Ammar, Abdulrahman Al-Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization, Arabian Journal of Chemistry, 5, 1-23, 2012.
- 10. Christian Thomsen, Stephanie Reich, Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In: Cardona M., Merlin R. (eds) Light Scattering in Solid IX. Topics in Applied Physics, vol 108, Springer, 2006, Berlin, Heidelberg.

- 11. Menghe Miao, Electrical Conductivity of pure carbon nanotubes yarns, Carbon, 49, 3755-3761, 2011.
- 12. K.Takeuchi, T.Hayashi, Y.A.Kim, K.Fujisawa, M.Endo, The State-of-the-art science and applications of carbon nanotubes, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 5, 15-24, 2014.
- 13. Krzysztof Koziol, Bojan Obrad Boskonic, Noorham Yahya, Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. In: Carbon and Oxide Nanostructures. Advanced Structured Materials, vol 5, Springer, 2010, Berlin, Heidelberg.
- 14. Yury Gogotsi, Nanomaterials Handbook, CRC Press, 2006, Florida, USA.
- 15. Navdeep Bajwa, Yuesong Li, Pulickel M.Ajayan, Robert Vajtai, Mechanisms for catalytic CVD Growth of Multiwalled carbon nanotubes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8, 6054-6064, 2008.
- 16. Εμμανουήλ Λογκάκης, Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες, Διδακτορική διατριβή, 2009, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα,Ελλάδα.
- 17. Jose Mauricio Marulanda, Carbon Nanotubes, Applications on Electron Devices, IntechOpen, 2011, London, UK.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τους επιβλέποντες καθηγητές μου κο Ιωάννη Ράπτη και κα Ιωάννα Ζεργιώτη για την σωστή καθοδήγησή τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους όπως και τον κο Βασίλη Βαμβακά από την εταιρεία Glonatech καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων όπως και κατά την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, τους υποψήφιους διδάκτορες Σίμο Παπάζογλου, Μαριάνθη Παναγοπούλου και Μαρίνα Μακρύγιαννη για την υποστήριξή τους κατά την πειραματική διαδικασία, όπως και για τις συμβουλές τους σε όλες τις δυσκολίες που προέκυψαν στη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.