

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων Νανοσύνθετων Υλικών Εποξικής ρητίνης/Νανοσωλήνων Άνθρακα

Δήμητρα Δ. Καπετάνου

Επιβλέπων: **Γεώργιος Παπαϊωάννου,** Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2017

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων Νανοσύνθετων Υλικών Εποξικής ρητίνης/Νανοσωλήνων Άνθρακα

Δήμητρα Δ. Καπετάνου

Α.Μ.: ΜΜ262

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : **Γεώργιος Παπαϊωάννου,** Καθηγητής

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: **Αγγελική Αραπογιάννη,** Καθηγήτρια
Σπυρίδων Γαρδέλης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Οκτώβριος 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό νανοσύνθετων υλικών με εποξική μήτρα. Μια ιδιαιτερότητά της είναι ότι τα δείγματα που μελετήσαμε κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο Masterbatch. Η μέθοδος αυτή συμπεριλαμβάνει την σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού με μεγάλη ποσόστωση και στη συνέχεια ένα βήμα αραίωσής του με καθαρό υλικό πολυμερούς, έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική ποσόστωση.

Δημιουργήσαμε πέντε δείγματα με τα ακόλουθα ποσοστά νανοσωλήνων: 0%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1% w/w CNTs/epoxy. Για να γίνει η μελέτη των παραπάνω δειγμάτων πήραμε χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης αλλάζοντας σε κάποιες περιπτώσεις και τις θερμοκρασίες. Σκοπός αυτής της έρευνας είναι να βρεθεί το κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold, p_c) για νανοσύνθετα υλικά με εποξική ρητίνη.

Από την μελέτη που έγινε και την σύγκριση όλων των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης, είδαμε ότι το δείγμα που αποδίδει την μεταλύτερη αγωγιμότητα είναι αυτό με 0.7% w/w CNTs/epoxy, οπότε θεωρούμε ότι κάπου εκεί κοντά είναι και το κατώφλι αγωγιμότητας. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι τα δείγματα με ποσοστό νανοσωλήνων μικρότερο του 0.7% ($p<p_c$) δείχνουν μονωτική συμπεριφορά και δημιουργούν έναν δεξιόστροφο βρόχο. Αντιθέτως, το δείγμα με 1% w/w CNTs/epoxy , είναι αγώγιμο αλλά με μικρότερα ρεύματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με το 0.7

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Νανοσύνθετα υλικά

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: νανοσωλήνες άνθρακα, εποξική ρητίνη, ηλεκτρικές ιδιότητες, ηλεκτρική αγωγιμότητα, κατώφλι αγωγιμότητας

ABSTRACT

This master thesis deals with the electrical characterization of nanocomposite materials with epoxy matrix. One special feature is tha the samples we have studied, are made using the Masterbatch method. The manufacture of the nanocomposite material by this method, firstly requires to product a large quantitation's nanocomposite and in the next step the dilution of this with a clean polymer material, so as to acieve the desired final quantitation.

We manufactured 5 samples with various percentage of carnon nanotubes: 0%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1% w/w CNTs/epoxy. To study these samples we have taken the characteristic curves of current-voltage, changing in some cases the temperatures. The purpose of this research is to find the percolation threshold (p_c) for epoxy resin-based nanocomposite materials.

After the study and the comparison of all current-voltage characteristic curves, we concluded that the sample with 0.7% w/w CNTs/epoxy has the highest electrical conductivity, so we believe that the percolation threshold is close enough to 0.7%. Also, we noticed that samples with smaller percentage of CNTs than 0.7% ($p<p_c$) have insulating behavior and a clochwise loop. On the contrary, the sample with 1% w/w CNTs/epoxy is conductive but with lower electrical conductivity currents than 0.7 .

SUBJECT AREA: Nanocomposites

KEYWORDS: carbon nanotubes, epoxy resin, electrical properties, electrical conductivity, percolation threshold

Στην φίλη μου Κατερίνα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς την στήριξη του Καθηγητή κ. Γεωργίου Παπαϊωάννου. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για όσα με δίδαξε όλο αυτό το διάστημα, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτό το έργο και συμπεριλαμβάνοντάς με στην ερευνητική του ομάδα.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην κα Παρασκευή Μιμηγιάννη, ερευνήτρια στο τμήμα έρευνας και ανάπτυξης της εταιρείας Glonatech S.A. και ερευνητικό μέλος της ομάδας του κ. Παπαϊωάννου στο εργαστήριο Ημιαγωγικών Διατάξεων του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών. Η βοήθειά της ήταν πολύτιμη καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ευχαριστίες ανήκουν και στο εργαστήριο της εταιρείας Glonatech S.A. η οποία μου παρείχε τους νανοσωλήνες άνθρακα αλλά και τα υπόλοιπα υλικά ώστε να κατασκευαστούν τα νανοσύνθετα δείγματα που μελετήθηκαν.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που με στηρίζουν συνεχώς για να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ **13**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ **14**

1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ **15**
1.1 Άνθρακας 15
1.2 Αλλότροπα Άνθρακα 15
1.2.1 Φουλερένια 15
1.2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα CNTs 15
1.3 Δομή Νανοσωλήνων Άνθρακα 16
1.3.1 Μονοφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (SWCNT) 17
1.3.2 Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (MWCNT) 19
1.3.3 Ατέλειες στη δομή των Νανοσωλήνων Άνθρακα 20
1.4 Μέθοδοι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα **20**
1.4.1 Ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης (Arc discharge) 20
1.4.2 Αφαίρεση με λέιζερ (Laser Ablation) 21
1.4.3 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) 22
1.5 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα **23**
1.5.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες 24
1.5.2 Χημική ενεργότητα 24
1.5.3 Μηχανικές Ιδιότητες 24
1.5.4 Θερμικές Ιδιότητες 25
1.5.5 Οπτικές Ιδιότητες 25
1.6 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα 25

2. ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ **27**
2.1 Εισαγωγή 27
2.2 Σύνθετα Υλικά 27
2.2.1 Μήτρα (Bulk Matrix) 27
2.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα υλικά 27
2.2.1.2 Εποξική ρητίνη 28
2.2.1.3 Παραγωγή και σκλήρυνση εποξικής ρητίνης 28
2.2.1.4 Εφαρμογές 28
2.2.2 Εγκλείσματα 29
2.2.3 Διασπορά νανοσωλήνων μέσα στη μήτρα 29

3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ **32**
3.1 Εισαγωγή 32
3.2 Διηλεκτρικά με διαφορετική πολωσιμότητα 32
3.3 Πόλωση διηλεκτρικού 33
3.3.1 Δίπολο 33

4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ-ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ **36**
4.1 Θεωρία percolation 36
4.1.1 Intercluster polarization model- RC model 38
4.1.2 Anomalous diffusion model (Ant in a labyrinth) 38
4.2 Μηχανισμοί Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας 39
4.2.1 Αγωγιμότητα με άλματα φορτίων (Hopping Conduction) 40
4.2.2 Ωμική αγωγιμότητα 40
4.2.3 Space Charge Limited Current 40
4.2.4 Μη γραμμική ηλεκτρική αγωγιμότητα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας που οφείλεται σε Internal Field Emission (Εκπομπή Πεδίου) 42
4.2.5 Μηχανισμός άμεσης σήραγγας 42

5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ 44
5.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών 44
5.2 Παρασκευή δειγμάτων που μετρήθηκαν 44
5.2.1 Υπέρηχος 46
5.2.2 Μηχανική Ανάδευση 47
5.2.3 Αραίωση Masterbatch 47
5.3 Πειραματική Διάταξη Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού 48

6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 49
6.1 Χαρακτηριστικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) των δειγμάτων 49
6.1.1 Δείγμα REF σε θερμοκρασία T=300K 49
6.1.2 Δείγμα REF σε διαφορετικές θερμοκρασίες 50
6.1.3 Δείγμα EPOXYA03 51
6.1.4 Δείγμα EPOXYB05 51
6.1.5 Δείγμα EPOXYC07 53
6.1.6 Δείγμα EPOXYD1 55
6.2 Σύγκριση όλων των δειγμάτων **56**
6.3 Μηχανισμοί αγωγιμότητας για το δείγμα EPOXYC07 ..... **57**
6.3.1 Πρώτη σάρωση 0-100Volt του EPOXYC07 58
6.3.1.1 Περιοχή I: 0-20Volt 53
6.3.1.2 Περιοχή II: 20-48Volt 60
6.3.1.3 Περιοχή III: 48-90Volt 61
6.3.1.4 Περιοχή IV: 90-100Volt 62
6.3.2 Δεύτερη σάρωση 100-0Volt του EPOXYC07 63
6.4 Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα **63**

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ 65

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ 66

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 67

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Δομή πέντε γνωστών φουλερενίων 15
Σχήμα 1-2: Δομή μονοφλοιϊκού και πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα 16
Σχήμα 1-3: Δημιουργία νανοσωλήνα με δίπλωση στο χώρο ενός στρώματος γραφίνης [4] 17
Σχήμα 1-4: Επίπεδο φύλλο γραφίνης. 18
Σχήμα 1-5: Δημιουργία zing-zang, armchair και chiral CNTs. [4] 18
Σχήμα 1-6: Μορφές των νανοσωλήνων zing-zang, armchair και chiral CNTs 18
Σχήμα 1-7: Διάταξη για αφαίρεση με laser 22
Σχήμα 1-8: Διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών για την παραγωγή CNTs 23
Σχήμα 2-1: Δομή εποξικής ρητίνης 28
Σχήμα 2-2: Διασπορά εγκλεισμάτων μίκρο- και νάνο- κλίμακας σε ορισμένο όγκο υλικού 30
Σχήμα 3-1: Επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικό. Επαγόμενες διπολίκες ροπές σε μη πολικά μόρια 32
Σχήμα 3-2: Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικό. Προσανατολισμός πολικών μορίων 33
Σχήμα 3-3: Δημιουργία διπολικής ροπής μ, στην περίπτωση δύο διακριτά φορτισμένων σωματιδίων 33
Σχήμα 3-4: Ανάπτυξη διπολικής ροπής, μ, όταν το κέντρο του θετικού φορίου δεν συμπίπτει με το κέντρο του αρνητικού σε μια δοσμένη περιοχή..... 34
Σχήμα 4-1: Η θεωρητική εξάρτηση του σ(χ) για το (σ_M,σ_D) πρόβλημα..... 37
Σχήμα 4-2: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το κλάσμα όγκου για μονωτικό πολυμερές με αγώγιμα εγκλείσματα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα.....37
Σχήμα 4-3: Τρεις βασικές περιοχές του μηχανισμού Space Charge Limited Current.....41
Σχήμα 4-4: Εμφάνιση τραπεζοειδούς φραγμού στον μηχανισμό άμεσης σήραγγας.....43
Σχήμα 5-1: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση νανοσωλήνων άνθρακα εμπορικής ονομασίας……45
Σχήμα 5-2: Συσσωματωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (αριστερά), διαχωρισμένοι νανοσωλήνες μετά τη χρήση διαλύτη (δεξιά).....46
Σχήμα 6-1: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος REF, με 0% CNTs.....49
Σχήμα 6-2: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος REF κατά την πρώτη σάρωση.....50
Σχήμα 6-3: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος REF σε διαφορετικές θερμοκρασίες……50
Σχήμα 6-4: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος EPOXYA03, με 0.3% CNTs σε T=300K……..51
Σχήμα 6-5: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος EPOXYB05, με 0.5% CNTs, T=300K……..52
Σχήμα 6-6: Σύγκριση EPOXYA03 και EPOXYB05, σε T=300K……52
Σχήμα 6-7: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος EPOXYC07, με 0.7% CNTs, σε T=300K……..53
Σχήμα 6-8: Επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου: διαμόρφωση ενεργειακών ζωνών μετά την εφαρμογή δυναμικού V_0……54
Σχήμα 6-9: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης του δείγματος EPOXYD1, με 1% CNTs,T=300K. 55
Σχήμα 6-10: Τάση (trend) της ομάδας 1.....56

Σχήμα 6-11: Τάση (trend) της ομάδας 2.....57

Σχήμα 6-12: Σύγκριση I-V όλων των δειγμάτων. Σύγκριση της τιμής ρεύματος για τάση V=100V……..57

Σχήμα 6-13: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-100V……..……58

Σχήμα 6-14: Προσαρμογή της εξίσωσης $\log(I/V)=A+B\cdot V$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-20V…….59

Σχήμα 6-15: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 20-48V……..60

Σχήμα 6-16: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 48-90V……..…...61

Σχήμα 6-17: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=B\cdot V+A$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 90-100V……..……62

Σχήμα 6-18: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 100-0V……..…..63

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φύλλο γραφενίου 16
Εικόνα 2: Carbon Nanotube CNT 16
Εικόνα 3: Οπτική παρατήρηση TEM. A) SWCNT, B) MWCNT 20
Εικόνα 4: Ατέλειες στη δομή Νανοσωλήνων Άνθρακα. Ατομικά κενά (αριστερά), Y-διακλαδώσεις (δεξιά) 20
Εικόνα 5: Τυπικός αντιδραστήρας τόξου εκκένωσης 21
Εικόνα 6: Εικόνες από ηλεκτρικό μικροσκόπιο που δείχνουν τα συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα (A)SWCNT και (B)MWCNT 31
Εικόνα 7: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης νανοσύνθετου υλικού για διαφορετικές περιεκτικότητες CNTs. a-c) για p μικρότερο του p_c και d-f) για p ίσο ή μεγαλύτερο του p_c. 38
Εικόνα 8: Εικόνες SEM των νανοσωλήνων ONEX MW1000C1 45
Εικόνα 9: Εικόνες AFM των νανοσωλήνων ONEX MW1000C1 45
Εικόνα 10: Το μίγμα CNTs/epoxy πριν την τελικά αραίωση και σκλήρυνση. 46
Εικόνα 11: Διάταξη αναδευτήρα 47
Εικόνα 12 Διάταξη οργάνου μέτρησης χαρακτηριστικών I-V 48

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σταθερά πλέγματος 19

Πίνακας 2 : Βασικές τιμές μεγεθών για γραφίτη, διαμάντι, φουλερένιο, μονοφλοϊϊκούς και πολυφλοϊϊκούς νανσωλήνες άνθρακα 24

Πίνακας 3: Μεγέθη που επηρεάζουν τη διασπορά των σωματιδίων μέσα σε ορισμένο όγκο υλικού και η μεταβολή τους όσο η διάσταση του εγκλείσματος μικραίνει. 30

Πίνακας 4: Περιεκτικότητες δειγμάτων epoxy/CNTs 47

Πίνακας 5: Σύγκριση όλων των δειγμάτων 56

Πίνακας 6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας 58

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-100V. 59

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $\log(I/V)=V\cdot B+A$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-20V. 60

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 20-48V. 61

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 48-90V 61

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=B\cdot V+A$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 90-100V 62

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 100-0V. 63

Πίνακας 13: Μηχανισμοί αγωγιμότητας του EPOXYC07 64

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Μικροηλεκτρονική του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ), κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ημιαγωγικών Διατάξεων του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γ. Παπαϊωάννου.

Η παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών που μελετήθηκαν, έγινε στο εργοστάσιο της εταιρείας Glonatech S.A. στη Λαμία, όπου μου παρείχαν τους νανοσωλήνες άνθρακα .

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Sumio Iijima, Ιάπωνας φυσικός, συχνά αναφέρεται ως ο εφευρέτης των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλο που οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν παρατηρηθεί πιο πριν, το 1991 ο Iijima με μια δημοσίευσή του που αφορούσε νανοδομές άνθρακα και τις ιδιότητές τους, προκάλεσε πρωτοφανές ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα και τροφοδότησε την έντονη έρευνα στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Έτσι, γι' αυτή την εργασία που δημοσίευσε αλλά και άλλες, του απονεμήθηκε μαζί με τον Louis Brus , το ενακτήριο βραβείο Kavli για τις νανοεπιστήμες το 2008.

Αυτό που τράβηξε το ενδιαφέρον του επιστημονικού αλλά και βιομηχανικού κόσμου, είναι οι πολύ καλές ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες που αποκτούν τα υλικά όταν ενισχυθούν με νανοσωλήνες άνθρακα.

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά με εποξική ρητίνη και νανοσωλήνες άνθρακα σε διαφορετικά ποσοστά, με τη μέθοδο Masterbatch και μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Σκοπός ήταν να βρεθεί το percolation threshold, δηλαδή εκείνο το ποσοστό περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στην εποξική ρητίνη, που καθιστούν το νανοσύνθετο υλικό αγώγιμο από διηλεκτρικό που ήταν.

Πιο αναλυτικά, η εργασία αυτή χωρίζεται σε επτά κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο περιγράφει τον άνθρακα και τις αλλότροπες μορφές του και αναλύονται οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης αναφέρονται οι τρόποι παραγωγής των νανοσωλήνων άνθρακα. Στο κεφάλαιο 2 βρίσκουμε πληροφορίες για υλικά που είναι ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα όπως είναι η εποξική ρητίνη, αλλά και τα χαρακτηριστικά της μήτρας και των εγκλεισμάτων. Έπειτα, στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση για τα διηλεκτρικά υλικά και την πολωσιμότητα. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας των νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζονται στο τέταρτο κεφάλαιο και στο κεφάλαιο 5 περιγράφεται ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις. Στην έκτη ενότητα καταγράφονται οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν καθώς και τα αποτελέσματά τους. Τέλος, στο κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα συμπεράσματα των πειραματικών μετρήσεων.

1. Ο ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ

1.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας είναι το 15ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης και το 4ο στοιχείο στο σύμπαν, μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Υπάρχει σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ακόμα και στο ανθρώπινο σώμα, όπου είναι το δεύτερο πιο άφθονο χημικό στοιχείο μετά το οξυγόνο. Αυτή η σχετικά μεγάλη αφθονία του άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική του ικανότητα να σχηματίζει τέτοια τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων αλλά και που επιπλέον μπορούν συχνά να πολυμερίζονταιι, έκαναν τον άνθρακα τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής [10].

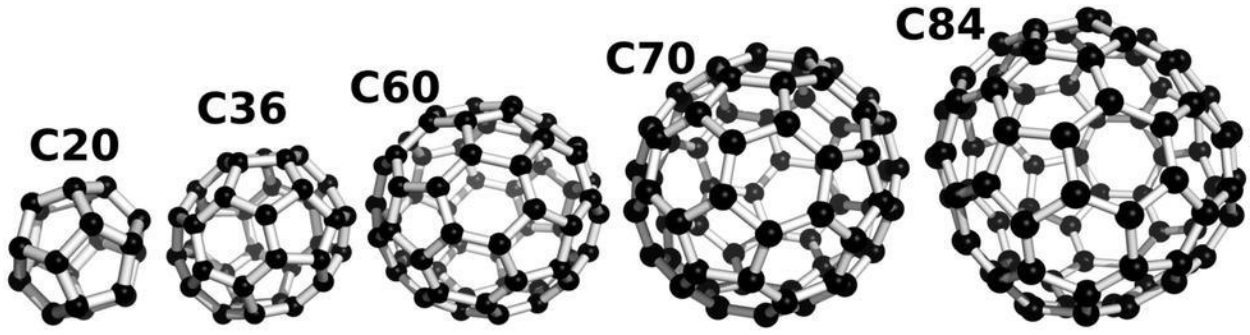
1.2 Αλλότροπα Άνθρακα

Αυτό που έχει αρχίσει να εξελίσσεται τα τελευταία χρόνια είναι οι αλλότροπες μορφές του, δηλαδή οι διαφορετικές φυσικές μορφές που το συναντάμε. Όλες οι αλλότροπες μορφές (allotropes) του άνθρακα C , εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και απαιτούν μεγάλες θερμοκρασίες για να αντιδράσουν, ακόμα και με το οξυγόνο. Πέρα όμως από τις ευρέως γνωστές μορφές αλλότροπου άνθρακα, όπως είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, ο άμορφος άνθρακα, πρόσφατα ανακαλύφθηκαν και κάποιες ακόμα. Αυτές είναι τα φουλερένια (fullerenes) , οι νανοσωλήνες άνθρακα (NA) (carbon nanotubes-CNT), ο άμορφος άνθρακας, οι νανοΐνες άνθρακα, οι νανοβλαστοί, ο λονσδαλεΐτης, η καρβύνη, ο νανοαφρός, ο υαλώδης άνθρακας [13].

1.2.1 Φουλερένια

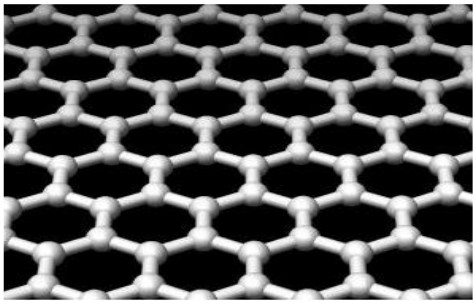
Μια βασικής κατηγορία νανοϋλικών είναι τα φουλερένια (fullerenes). Η ανακάλυψή τους έγινε το 1985 από τους Curl, Kroto, Smalley οι οποίοι έλαβαν Νόμπελ το 1996. Αυτή η ανακάλυψη έδειξε ότι όταν εξαερώνεται γραφίτης υπό την επίδραση μιας δέσμης laser μέσα σε ρεύμα ηλίου, δημιουργούνται μόρια αρκετά σταθερά, που αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (32-90). Το σταθερότερο ήταν το μόριο C_{60} , το οποίο έχει τη μορφή κανονικού εικοσαέδρου και θυμίζει μπάλα ποδοσφαίρου. Το ονόμασαν buckball ή buckminsterfullerene από το όνομα του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές. Η δε συλλογή όλων των C_{60} ονομάστηκε φουλερένια , με επίσης γνωστά αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. (σχήμα 1-1) . [2]

Στο μόριο αυτό οι κορυφές είναι άτομα άνθρακα και οι ακμές είναι οι δεσμοί σθένους τους. Δεν υπάρχουν ελεύθερα σθένη και αυτό εξηγεί τη μεγάλη χημική και φυσικής σταθερότητά του. Τα ελεύθερα μόρια του buckball ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals . Τα φουλερένια αν και είναι μεγάλα μόρια , οι διαστάσεις τους είναι μικρές συγκριτικά με τα οργανικά μόρια. Γενικά είναι σταθερά μόρια και απαιτούν θερμοκρασίες άνω των 1000ο C για να διασπαστούν οι δεσμοί άνθρακα.

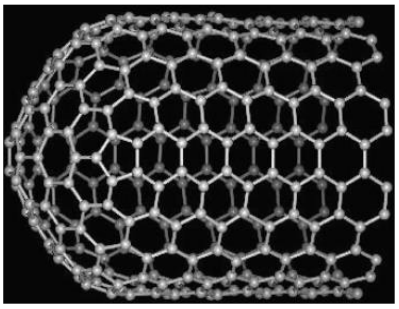


Σχήμα 1-1: Δομή πέντε γνωστών φουλερενίων

Εκτός από του σφαιρικού τύπου φουλερένια (buckballs), άλλη μορφή είναι το **γραφένιο** που αποτελεί μια μορφή επίπεδης δομής (φύλλο fullerene) (Εικόνα 1). Επίσης μια άλλη μορφή είναι οι **νανοσωλήνες άνθρακα** (Εικόνα 2).



Εικόνα 1: Φύλλο γραφενίου



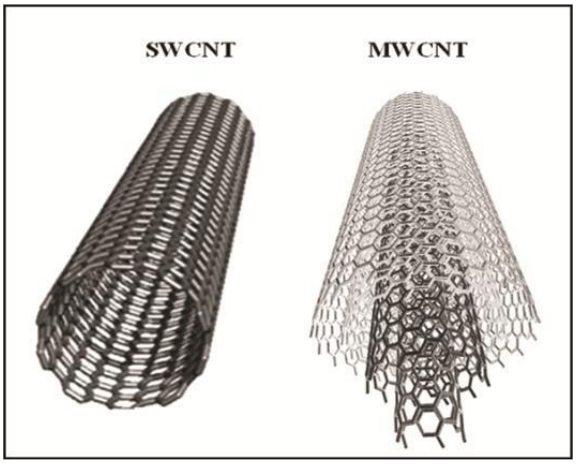
Εικόνα 2: Carbon Nanotube CNT

1.2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες, από την ανακάλυψή τους το 1991 από τον Sumio Iijima στην NEC, μέχρι και σήμερα , έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων όχι μόνο από θεωρητική σκοπιά αλλά κυρίως από την πλευρά της τεχνολογίας.

Ο χημικός δεσμός τους αποτελείται εξ ολοκλήρου από υβριδικούς δεσμούς sp2 άνθρακα-άνθρακα. Αυτή η δομή είναι ισχυρότερη από ότι ο sp3 του διαμαντιού.

Οι νανοσωλήνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους. Μπορεί να είναι *είτε πολυφλοιϊκοί (Multi Walled Carbon NanoTubes-MWCNTs*) , όπου σε αυτή την περίπτωση έχουν έναν κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφενίου, *ή μονοφλοιϊκοι (Single Walled Carbon NanoTubes-SWCNTs)* , δηλαδή να υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφενίου.



Σχήμα 1-2: Δομή μονοφλοιϊκού και πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα

1.3 Δομή Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η διάμετρος των νανοσωλήνων είναι της τάξης μερικών nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φθάσει μέχρι και λίγα mm. Ένα σημαντικό στοιχείο των νανοσωλήνων για το μέγεθος τους , αποτελεί ο **αξονικός λόγος** (aspect ratio):

$$\textbf{Aspect ratio}=\frac{length}{Diameter} \qquad (1.1)$$

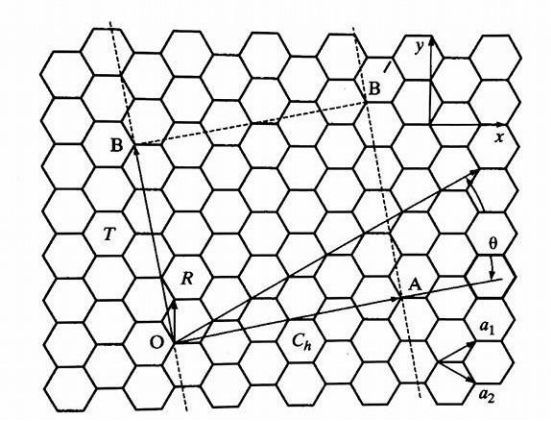
Έχουν κατασκευαστεί νανοσωλήνες άνθρακα με αναλογία μήκους προς διάμετρο , δηλ. με αξονικό λόγο μέχρι και 132.000.000:1, μια αναλογία πολύ μεγάλη σε σχέση με αυτή των υπολοίπων υλικών. Δηλαδή το μήκος τους είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους οπότε μπορούν πρακτικά να θεωρηθούν ως μονοδιάστατες (1-D) νανοδομές. Αυτά τα κυλινδρικά ανθρακικά μόρια έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες , που έχουν εφαρμογή σε τομείς της νανοτεχνολογίας , των ηλεκτρονικών, της οπτικής και άλλων πεδίων της επιστήμης των υλικών. [5]

1.3.1 Μονοφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (SWCNT)

Ο νανοσωλήνας άνθρακα είναι στρώμα γραφενίου που κάμπτεται στο χώρο και δημιουργεί έναν κύλινδρο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3, αν ενώσουμε (ταυτίσουμε) το σημείο Ο με το Α και το σημείο Β και το Β'. Η περιφέρεια του νανοσωλήνα συνδέεται με το διάνυσμα αμφίπλευρης ασυμμετρίας :

$$\mathbf{C_h} = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2} \quad (1.2)$$

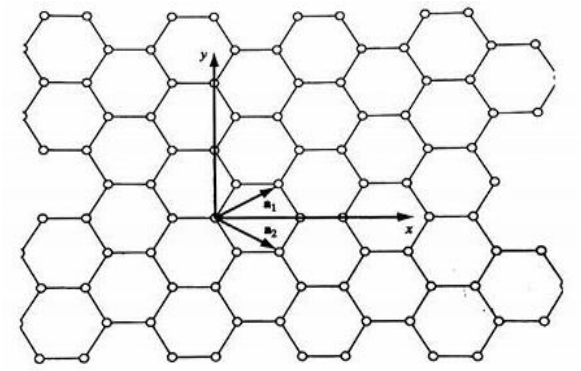
όπου n και m είναι ακέραιοι.



Σχήμα 1-3: Δημιουργία νανοσωλήνα με δίπλωση στο χώρο ενός στρώματος γραφίνης. [4]

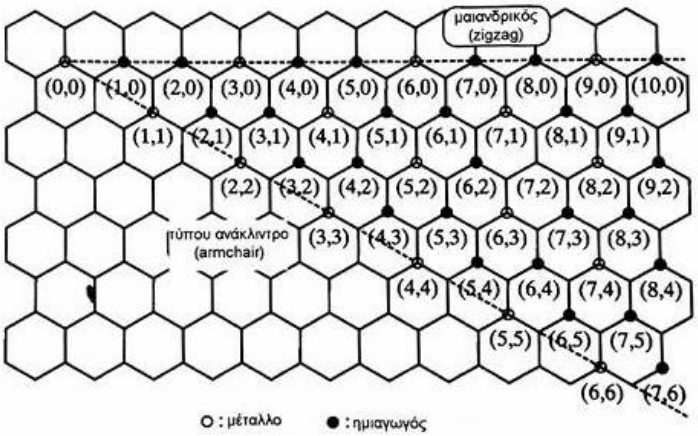
Είναι φανερό ότι ο κύλινδρος μπορεί να μορφοποιηθεί με όποιον τρόπο διπλώσουμε το φύλλο γραφίνης. Αν ο άξονας του κυλίνδρου στο σχήμα 1.5 συμπίπτει με τον άξονα x , ο προκύπτων ΝΑ ονομάζεται *μαιανδρικός* ή τύπου μαιάνδρου (zing-zang CNT). Αν συμπίπτει με τον άξονα y , τότε καλείται ΝΑ τύπου *ανάκλιντρου* (armchair CNT). Τέλος, αν ο άξονας του κυλίνδρου δεν συμπίπτει με κανέναν από τους x ή y , τότε σχηματίζεται ΝΑ με αμφίπλευρη ασυμμετρία ή αλλιώς *χειρόμορφος* ΝΑ (chiral CNT).

Πρέπει να επισημάνουμε ότι το γραφένιο επιδεικνύει ημι-μεταλλική συμπεριφορά (καλείται ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού φάσματος). Για το λόγο αυτό, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι άλλοτε μέταλλα και άλλοτε ημιαγωγοί , ανάλογα με τον τρόπο διαμόρφωσης του κυλίνδρου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ως ***ημιαγωγοί*** εμφανίζουν ενεργειακά χάσματα που κυμαίνονται από μερικά meV μέχρι περίπου 1eV. Οι **μεταλλικοί** νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν πολύ μεγάλη αγωγιμότητα.

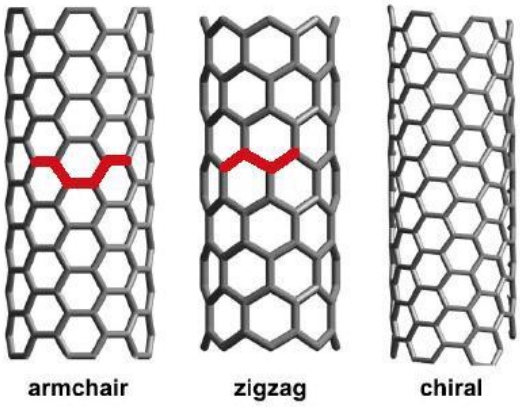


Σχήμα 1-4: Επίπεδο φύλλο γραφίνης. Οι μικροί κύκλοι αναπαριστούν άτομα άνθρακα, ενώ οι γραμμές που τους ενώνουν , τους δεσμούς μεταξύ τους. Τα πλεγματικά διανύσματα είναι τα a1 και a2. [4]

Καταλήγουμε, λοιπόν, στο συμπέρασμα ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χαρακτηριστούν από ένα ζεύγος ακεραίων (n,m). Το ζεύγος (n,0) περιγράφει έναν zing-zang CNT, το (n,n) armchair CNT και το (n,m) με 0<m ≠ n περιγράφει chiral CNT, όπως φαίνεται στο σχήμα 1-4.



Σχήμα 1- 5: Δημιουργία zing-zang, armchair και chiral CNTs. [4]



Σχήμα 1-6: Μορφές των νανοσωλήνων zing-zang, armchair και chiral CNTs

Οι ακέραιοι n και m δηλώνουν αντίστοιχα τον αριθμό των μοναδιαίων διανυσμάτων $\mathbf{a_1}$ και $\mathbf{a_2}$ που απαιτούνται για την κατασκευή ενός νανοσωλήνα άνθρακα.

Η ακτίνα μιας τομής του ΝΑ υπολογίζεται από την εξίσωση 1.3:

$$\boldsymbol{r = \frac{|Ch|}{2\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} b\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (1.3)$$

Δεδομένου ότι το γραφένιο είναι μια δισδιάστατη περιοδική διάταξη, για να κατασκευάσουμε νανοσωλήνα άνθρακα με άπειρο μήκος, χρειαζόμαστε μια περιοδική δομή κατά μήκος του άξονα του κυλίνδρου και μια πεπερασμένη δομή στην κάθετη προς τον άξονα διεύθυνση. Μπορεί να αποδειχτεί ότι η ***σταθερά πλέγματος*** είναι :

Πίνακας 1: Σταθερά πλέγματος

ΝΑ τύπου ανάκλιντρου	$a_{ac} = a = \sqrt{3}b$
ΝΑ τύπου μαιάνδρου	$a_{zz} = a = \sqrt{3}$

Επομένως για το όριο της ζώνης Brillouin υπολογίζουμε τους κυματαριθμούς $k_y=\pi/a_{ac}$ για ΝΑ-ανάκλιντρου και $k_x=\pi/a_{zz}$ για ΝΑ-μαιάνδρου. Στην κάθετη διεύθυνση ο κυματαριθμός κβαντίζεται λόγω πεπερασμένου μήκους της περιφέρειας του κυλίνδρου , και υπολογίζεται από τις σχέσεις :

$$\boldsymbol{k_{\perp} = k_{x,q} = \frac{2\pi q}{n3b}} \quad , q=1,2,\ldots,2n \quad (1.4) \text{ , για ΝΑ-ανάκλιντρου}$$

και

$$\boldsymbol{k_{\perp} = k_{y,q} = \frac{2\pi q}{n\sqrt{3}b}} \quad , q=1,2,\ldots,2n \quad (1.5), \text{ για ΝΑ-μαιάνδρου .}$$

1.3.2 Πολυφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (MWCNT)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται από πολλαπλά ομόκεντρα κυλινδρικά κελύφη φύλλων γραφενίου, διατεταγμένα ομοαξονικά γύρω από έναν κεντρικό κοίλο πυρήνα όπως φαίνεται και στο σχήμα 1-4. Μεταξύ τους αυτά τα ομόκεντρα κυλινδρικά στρώματα συνδέονται με δεσμούς van der Waals. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3 και 250 nm.

Την δομή αυτών των νανοσωλήνων περιγράφεται από δύο μοντέλα. Σύμφωνα με το «Russian Doll», τα φύλλα γραφενίου έχουν τοποθετηθεί σε ομόκεντρους κυλίνδρους. Για παράδειγμα, ένας μονοφλοϊκός νανοσωλήνας άνθρακα (0,8) μέσα σε έναν μεγαλύτερο (0,17). Με βάση το μοντέλο «Parchment» , ένα φύλλο γραφενίου έχει περιτυλιχθεί γύρω από τον εαυτό του, θυμίζοντας δομή περγαμηνής. Η ενδιάμεση απόσταση μεταξύ των πολλαπλών τοιχωμάτων είναι περίπου ίση με 3,4 Å [6][7][8]. Πιο συχνά παρατηρείται το μοντέλο Russian Doll [9]. Έχουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά ευκολότερα από τους μονοφλοϊκούς νανοσωλήνες, στους οποίους για να προστεθεί χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτό τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Στους νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Walled Carbon Nanotubes-DWCNTs), τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [10].

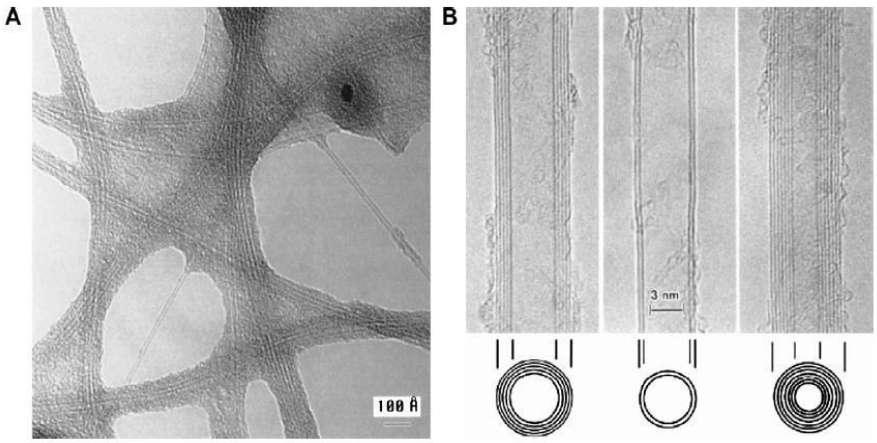
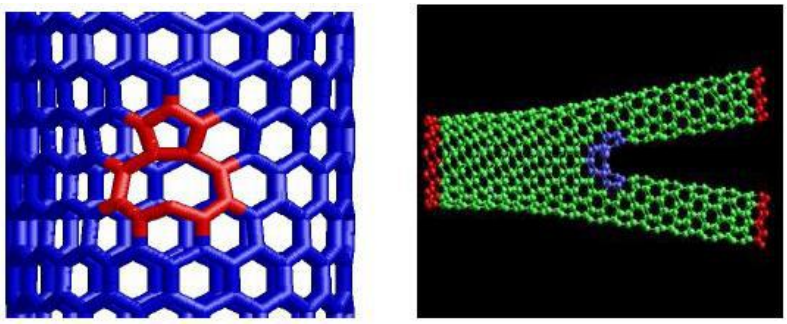


Fig. 1. TEM images of different CNTs (A: SWCNTs; B: MWCNTs with different layers of 5, 2 and 7). After [1,2].

Εικόνα 3: Οπτική παρατήρηση TEM. Α) SWCNT, Β) MWCNT

1.3.3 Ατέλειες στη δομή των Νανοσωλήνων Άνθρακα

Στους νανοσωλήνες άνθρακα εντοπίζονται πολλές ατέλειες, όπως συμβαίνει και σε κάθε άλλο υλικό. Στην περίπτωση, λοιπόν, των νανοσωλήνων άνθρακα , οι ατέλειες εμφανίζονται με τη μορφή των ατομικών κενών, όπως φαίνεται στην εικόνα 4 αριστερά. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθούν νέες δομές όπως Y- ή T- διακλαδώσεις (εικόνα 4 δεξιά) , καθώς και αλλοίωση του κυλινδρικού τους σχήματος όταν αντικαθίστανται εξάγωνα με επτάγωνα ή πεντάγωνα στο πλέγμα των νανοσωλήνων. Μια άλλη κατηγορία ατελειών προκαλείται από ακαθαρσίες που ενσωματώνονται στη δομή τους κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοσωλήνων, πχ τα καταλυτικά σωματίδια. Τέλος, μια βασική μορφή ατελειών αποτελεί η παρουσία άμορφου άνθρακα στα τοιχώματα των νανοσωλήνων [6][10].

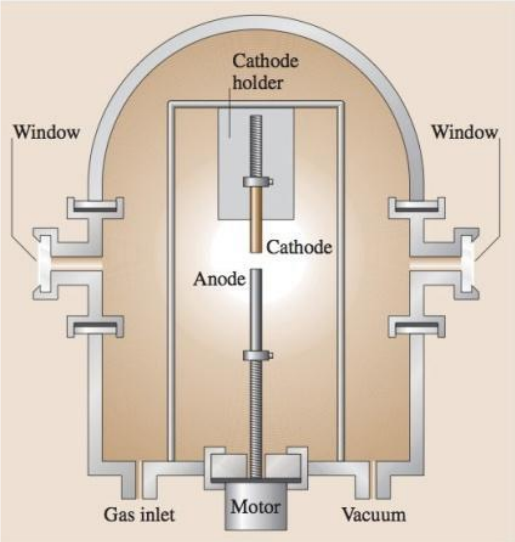


Εικόνα 4: Ατέλειες στη δομή Νανοσωλήνων Άνθρακα. Ατομικά κενά (αριστερά), Y-διακλαδώσεις (δεξιά)

1.4 Μέθοδοι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα

1.4.1 Ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης (Arc discharge)

Αρχικά , η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων C_{60} από την οποία ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα από τον Iijima το 1991 [11]. Ένας τυπικός αντιδραστήρας τόξου εκκένωσης απεικονίζεται στην εικόνα 5.



Εικόνα 5: Τυπικός αντιδραστήρας τόξου εκκένωσης

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται υπό χαμηλή πίεση (50-700mbar) και σε αδρανή ατμόσφαιρα, γι' αυτό χρειάζονται αεροστεγείς αντιδραστήρες. Εφαρμόζοντας κατάλληλη τάση (30-35V) , δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια γραφίτη (με διάμετρο 5-20mm) με ή χωρίς μεταλλικό καταλύτη. Η παραγόμενη υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων (~4000 K), το οποίο πλάσμα περιέχει μείγμα ατμών άνθρακα, αδρανές αέριο και/ή ατμούς των καταλυτών, εξαχνώνει τον γραφίτη της ανόδου και ο παραγόμενος αέριος άνθρακας εναποτίθεται στην κάθοδο υπό μορφή νανοσωλήνων. Στο τόξο πραγματοποιείται εξάτμιση καθαρού γραφίτη, που συνήθως οδηγεί στην ανάπτυξη πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα ή συν-εξάτμιση γραφίτη και μετάλλου με αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα [6][12]. Όταν καταναλωθεί όλη η ράβδος, διακόπτεται η παροχή ρεύματος και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί.

Η θέση της ανόδου καθορίζεται εξωτερικά, ώστε να διατηρείται ένα σταθερό κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η άνοδος είναι μια ράβδος με διάμετρο περίπου 6mm και η κάθοδος πιο κοντή ,με διάμετρο περίπου 9mm. Για την παραγωγή ποιοτικών νανοσωλήνων άνθρακα , συνήθως απαιτείται η επαρκής ψύξη της καθόδου. Οι παράμετροι λειτουργίας απαιτούν μικρή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (>1mm) και υψηλή ένταση ρεύματος (~100 A) [6][12].

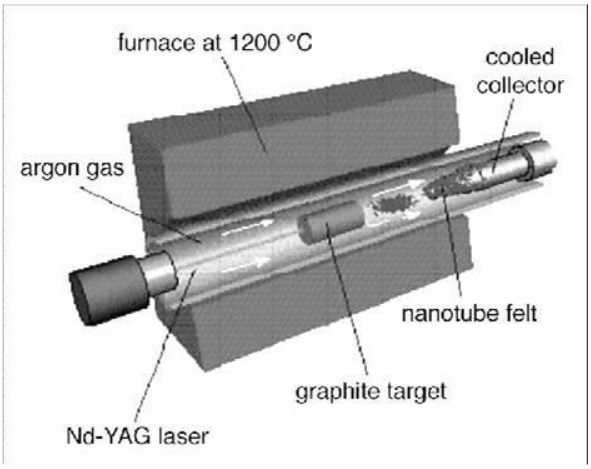
Η πρώτη επιτυχημένη παραγωγή πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα σε επίπεδο γραμμαρίου , αναπτύχθηκε το 1992 από τους Ebbesen & Ajayan [24]. Παράλληλα όμως με τους MWCNTs , σχηματίζονται και αρκετά παραπροϊόντα, όπως φουλερένια και άμορφος άνθρακας, των οποίων όμως η διαδικασία απομάκρυνσης συνεπάγεται και την δημιουργία ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων. Η ομάδα του Bethune θεωρείται η πρώτη που κατάφερε την παραγωγή σημαντικών ποσών μονοφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, τοποθετώντας καταλύτη σε μορφή σκόνης στην άνοδο. Έχουν δοκιμαστεί πολλοί καταλύτες, οι πιο συνήθεις είναι νικέλιο, κοβάλτιο, σίδηρος , ίτριο και μολυβδαίνιο, καθώς επίσης και συνδυασμοί αυτών των μετάλλων.

Η ποσότητα και η ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως η γεωμετρία του συστήματος, η συγκέντρωση του μετάλλου , η ένταση του ρεύματος , καθώς και το είδος και η πίεση του αερίου.

1.4.2 Αφαίρεση με λέιζερ (Laser Ablation)

Το 1995 αναφέρθηκε από τον Smalley και την ομάδα του η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο εξάχνωσης με laser. Το laser μπορεί να είναι συνεχές ή παλμικό

και η θερμοκρασία στον φούρνο συνήθως είναι γύρω από τους 1200^{o} C . Το παλμικό laser απαιτεί πολύ υψηλότερη ένταση φωτός από ό,τι το συνεχές (100kW/cm^2 και 12kW/cm^2 αντίστοιχα). Η πίεση στον αντιδραστήρα διατηρείται χαμηλή (~500 Torr) βάζοντας αδρανή αέρια, πχ He ή Ar.



Σχήμα 1 - 7: Διάταξη για αφαίρεση με laser

Με τη μέθοδο αυτή, αφού εξαχνωθεί ο στόχος γραφίτη, σχηματίζονται μικρά μόρια και άτομα άνθρακα που μεταφέρονται με τη ροή του αδρανούς αερίου από το θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας σε ένα ψυχώμενο συλλέκτη. Έπειτα, ψύχονται στον υδρόψυκτο συλλέκτη και συμπυκνώνονται γρήγορα, δημιουργώντας έτσι μεγάλα συσσωματώματα που είναι πιθανό να περιέχουν και φουλερένια. Η συμπύκνωση του καταλύτη είναι πιο αργή στην αρχή και τα σωματίδιά του προσκολλώνται στα συσσωματώματα του άνθρακα και έτσι αυτά τα κυλινδρικά μόρια αναπτύσσονται σε μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα μέχρι είτε τα σωματίδια του καταλύτη να γίνουν πολύ μεγάλα, ή μέχρι να εμποδιστεί περαιτέρω διάχυση του άνθρακα στον καταλύτη λόγω των ψυχρών συνθηκών. Επίσης είναι πιθανό να σταματήσει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων αν τα καταλυτικά σωματίδια καλυφθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό από στρώμα άνθρακα [6][12]. Έχει αναφερθεί ότι τα φουλερένια που σχηματίζονται κατά την αντίδραση, φωτοδιασπώνται σε C_2 και σε άλλα είδη , χαμηλού μοριακού βάρους, που προσροφώνται από τα καταλυτικά σωματίδια και ενισχύουν την ανάπτυξη μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα. Με τη θέρμανση του laser ευνοείται η πύρωση και συνεπώς ο καθαρισμός αλλά και η κρυσταλλοποίηση των νανοσωλήνων κατά την αντίδραση [14].

Όταν έχουμε καθαρούς στόχους από γραφίτη δημιουργούνται πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα. Στην περίπτωση όμως που χρησιμοποιείται μείγμα γραφίτη με καταλύτη Co, Fe ή Ni αντί για καθαρό γραφίτη, αναπτύσσονται ομοιόμορφοι SWCNTs. Με τη μέθοδο αυτή οδηγούμαστε σε υψηλότερη απόθεση SWCNTs και οι παραγόμενοι νανοσωλήνες παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες και μικρότερη διάμετρο από αυτούς που αναπτύσσονται με την μέθοδο τόξου ηλεκτρικής εκκένωσης. Επίσης έχουν καθαρότητα που αγγίζει το 90%., μεγαλύτερη σε σχέση με αυτούς της πρώτης μεθόδου. Έχουν γίνει προτάσεις για νέες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν τη μέθοδο εξάχνωσης με laser για βιομηχανική παραγωγή SWCNTs ,αλλά έχουν μεγάλο κόστος λόγω των μεγάλων ποσοτήτων της απαιτούμενης ισχύος [15][16].

1.4.3 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

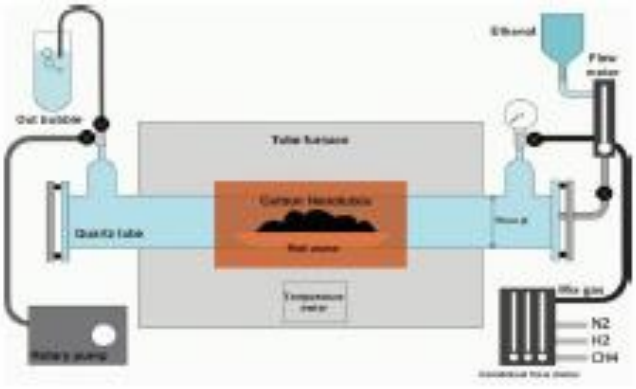
Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Είναι η πιο απλή και ενδείκνυται για μεγάλης κλίμακας παραγωγή, αφού πραγματοποιείται σε μικρότερη θερμοκρασία και έχει μικρότερο κόστος από τις δύο προηγούμενες [21][22]. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί άριστη ευθυγράμμιση και τοπικός έλεγχος της ανάπτυξης των CNTs σε κλίμακα νανομέτρου με

αυτή τη μέθοδο. Παράλληλα, με το CVD μπορεί να ελέγχεται η διάμετρος, το μήκος, η μορφολογία, καθώς και ο ρυθμός ανάπτυξης των παραγόμενων νανοσωλήνων, μεταβάλλοντας το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων και τις συνθήκες της εναπόθεσης ,και ακόμη να δημιουργούνται ελάχιστες προσμίξεις ανεπιθύμητων μορφών άνθρακα [6][17].

Η μέθοδος CVD χωρίζεται σε δύο στάδια: α) στην παρασκευή του καταλύτη και β) στην σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα [6]. Ο καταλύτης αυτός συνήθως αποτελείται από σωματίδια ενός μετάλλου μετάπτωσης (π.χ. Fe, Ni, Co) ή από μείγμα αυτών, διασπαρμένα σε διάφορα υποστρώματα, όπως MgO [18], CNTs [18] , ζεόλιθους [19] και ορυκτά [20]. Επίσης, το υπόστρωμα παίζει σημαντικό ρόλο αφού επιδρά στην δραστικότητα του καταλύτη και την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Ένας άλλος λόγος που είναι σημαντικός ο καταλύτης είναι επειδή καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης, την καθαρότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα.

Στην χημική εναπόθεση ατμών , κατά την είσοδο των αερίων επικρατούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως είναι η στρωτή ροή κατά μήκος του αντιδραστήρα αλλά και η διάχυσή τους κάθετα στη διεύθυνση της ροής, λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης (σχήμα 1-8). Η θερμότητα μεταφέρεται μέσω αγωγής, συναγωγής και ακτινοβολίας, ενώ στην αέρια φάση δημιουργούνται τα πρόδρομα χημικά είδη της εναπόθεσης. Στην επιφάνεια του καταλύτη γίνονται αντιδράσεις, ενώ τα πτητικά προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται.

Οι νανοσωλήνες που παράγονται εξαρτώνται από φύση του καταλύτη και τον τρόπο παρασκευής του. Μια ιδιόμορφη δομή τους είναι οι νανοσωλήνες «bamboo» με διάμετρο 20-50 nm.



Σχήμα 1-8: Διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών για την παραγωγή CNTs

1.5 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακας αποτελούν πόλο έλξης για τον ερευνητικό κόσμο, εξαιτίας των εξαιρετικών τους δομικών, μηχανικών αλλά και ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων [10]. Στον πίνακα 2 φαίνονται οι βασικές τιμές μεγεθών για γραφίτη, διαμάντι, φουλερένιο, μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα και πολυφλοιϊκούς.

Πίνακας 2 : Βασικές τιμές μεγεθών για γραφίτη, διαμάντι, φουλερένιο, μονοφλοϊκούς και πολυφλοϊκούς νανσωλήνες άνθρακα

Physical properties of different carbon materials.

	C material				
Property	Graphite	Diamond	Fullerene	SWCNT	MWCNT
Specific gravity (g/cm^3)	1.9–2.3	3.5	1.7	0.8	1.8
Electrical conductivity (S/cm)	4000^p, 3.3^c	10^{-2}–10^{-15}	10^{-5}	10^2–10^6	10^3–10^5
Electron mobility (cm^2/ (V s))	2.0×10^4	1800	0.5–6	$\sim 10^5$	10^4–10^5
Thermal conductivity (W/(m K))	298^p, 2.2^c	900–2320	0.4	6000	2000
Coefficient of thermal expansion (K^{-1})	-1×10^{-6p} 2.9×10^{-5c}	$(1\sim3)\times10^{-6}$	6.2×10^{-5}	Negligible	Negligible
Thermal stability in air (°C)	450–650	<600	~600	>600	>600

p: in-plane; c: c-axis.

1.5.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες και αυτό οφείλεται στον μονοδιάστατο χαρακτήρα τους και στην ιδιόμορφη δομή του γραφίτη. Έχουν εξαιρετικά *χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση* και αυτό εξηγείται από το ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ μικρή διάμετρο και πολύ μεγάλο αξονικό λόγο, οπότε τα ηλεκτρόνια δε σκεδάζονται τόσο εύκολα. Είναι γνωστό πως η ηλεκτρική αντίσταση προκύπτει όταν το ηλεκτρόνιο συγκρούεται με κάποια ατέλεια στην κρυσταλλική δομή του υλικού από το οποίο διέρχεται. Σε έναν τρισδιάστατο αγωγό τα ηλεκτρόνια έχουν μεγάλη πιθανότητα να σκεδαστούν , σε οποιαδήποτε γωνία του πλέγματος. Στους νανοσωλήνες άνθρακα όμως, επειδή η δομή τους είναι διάκενη και κοίλη , η υψηλή τους αγωγιμότητα διατηρείται κυρίως στην αξονική τους διεύθυνση καθιστώντας τους μονοδιάστατους αγωγούς [22]. Σε έναν μονοδιάστατο αγωγό τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μόνο προς τα εμπρός ή προς τα πίσω. Έτσι λοιπόν, υπό αυτές τις συνθήκες, μόνο η οπισθοσκέδαση μπορεί να προκαλέσει ηλεκτρική αντίσταση. Ωστόσο για να συμβεί η οπισθοσκέδαση πρέπει να πραγματοποιηθούν ισχυρές συγκρούσεις , κάτι το οποίο έχει μικρές πιθανότητες να συμβεί. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αυτή η σκέδαση αν τελικά λάβει χώρα, θα δημιουργήσει χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση στους νανοσωλήνες άνθρακα.

Μια άλλη ηλεκτρική ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πως είναι φορείς *υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος* σε σχέση με οποιοδήποτε γνωστό υλικό, που μετριέται περίπου 10^9 A/cm^2 , αλλά μπορεί να φτάσει και στα 10^8 A/cm^2 όπως θα δούμε παρακάτω στα πειραματικά αποτελέσματα.

Τέλος, αν ο νανοσωλήνας άνθρακα σχηματιστεί από νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής διαμέτρου, μπορεί να συμπεριφερθεί ως δίοδος. Αυτό φέρνει στο προσκήνιο την πιθανότητα κατασκευής ηλεκτρονικών υπολογιστών μόνο από νανοσωλήνες άνθρακα [22].

1.5.2 Χημική ενεργότητα

Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι υψηλότερη από αυτή ενός γραφιτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας νανοσωλήνας μικρής διαμέτρου έχει και μεγαλύτερη χημική ενεργότητα. Στα πλευρικά τοιχώματα του νανοσωλήνα ή και στα «καπάκια» του, είναι δυνατή ομοιοπολική χημική τροποποίηση. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να ελεγχθεί η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες [6].

1.5.3 Μηχανικές Ιδιότητες

Λόγω του υβριδισμού sp2 που έχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, αναμένεται να έχουν υψηλή ακαμψία και αξονική αντοχή. Μετά από πειραματικά αλλά και θεωρητικά αποτελέσματα υποδείχθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητάς τους (Young's Modulus) φτάνει

μέχρι και 1.4TPa και η αντοχή σε εκφυλισμό κυμαίνεται από 50 έως 200GPa , όταν οι αντίστοιχες τιμές για το ατσάλι είναι 200GPa και 1-2GPa αντίστοιχα [22].

1.5.4 Θερμικές Ιδιότητες

Κατά την αφή , οι νανοσωλήνες άνθρακα αφήνουν την αίσθηση ψύχους, όπως τα μέταλλα, στις πλευρές όπου οι άκρες του νανοσωλήνα είναι εκτεθειμένες . Στις υπόλοιπες πλευρές όμως, έχουν υφή παρόμοια με ξύλο [22]. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως είναι πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους ,αλλά καλοί μονωτές στα πλευρικά του άξονά τους. Πριν 20 χρόνια περίπου, το 1999, βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από τη θερμοκρασία σχεδόν γραμμικά [25]. Επίσης τότε βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητα ενός (10,10) νανοσωλήνα αγγίζει τα 2980 W/Km [26]. Το 2000 η ομάδα του Berber υπολόγισε μια ασυνήθιστα υψηλή τιμή περίπου 6600 W/Km σε θερμοκρασία δωματίου για έναν SWCNT [27], την στιγμή που ο χαλκός μεταδίδει μόλις 385 W/Km.

1.5.5 Οπτικές Ιδιότητες

Για τους νανοσωλήνες άνθρακα έχει αναφερθεί ότι σε μεγαλύτερες διαμέτρους εξαφανίζεται η οπτική τους ενεργότητα [6]. Ερευνητές έχουν υπολογίσει θεωρητικά ότι πρέπει να υπάρχει ένα μικρό χάσμα και στους μεταλλικούς νανοσωλήνες στο επίπεδο Fermi , λόγω της καμπυλότητάς τους και της αλληλοεπικάλυψης των π / σ δεσμικών και π* / σ* αντιδεσμικών τροχιακών [26] [28].

1.6 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Για να εκμεταλλευτούμε τις ιδιότητες των CNTs χρειάζεται να τα συνδυάσουμε με άλλα υλικά. Λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους που αναλύσαμε παραπάνω, αν τα προσθέσουμε σε άλλα υλικά τα καθιστούν αγώγιμα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στην δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ (stealth applications), αισθητήρων (sensors) και άλλων υλικών που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων και στην ναυπηγική. Ένα εντυπωσιακό επιστημονικό επίτευγμα είναι η κατασκευή υφασμάτων που ελέγχουν ηλεκτρονικά την σωματική κατάσταση του ανθρώπου , όπως θερμοκρασία και παλμούς [30]. Ακόμη, διεξάγονται έρευνες για την κατασκευή τεχνητών μυών από νανοσωλήνες [15].

Λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα, η προσθήκη τους σε άλλα υλικά ενισχύει την αντοχή τους. Τέτοιες εφαρμογές έχουμε συναντήσει σε στρατιωτικές στολές, αλεξίσφαιρα γιλέκα, σε προφυλακτήρες οχημάτων, σε σκελετούς ποδηλάτων, σε ρακέτες του τένις , μπαστούνια golf κ.ά. [6]. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό στην παραγωγή τσιμέντου, με σκοπό να μειώσουν την θερμική αγωγιμότητα έως 20% και να αυξήσουν την αντοχή του περίπου 70%.

Ένας άλλος πολύ σημαντικός τομέας που βρίσκουν εφαρμογή οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι η ιατρική. Μια χρήση των μονοφλοϊϊκών νανοσωλήνων άνθρακα είναι η ηλεκτρική διέγερση του εγκεφαλικού κυκλώματος με σκοπό την αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά εγκεφαλικών δυσλειτουργιών. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως «νανοοχήματα» για τη μεταφορά αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήθη κύτταρα (drug delivery). Το φάρμακο μεταφέρεται είτε μέσα στον νανοσωλήνα είτε προσκολλημένο στα τοιχώματά του. Δεν έχει αναφερθεί για αυτή την χρήση να έχει τοξική επίδραση στα κύτταρα.

Μερικές άλλες εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι παρακάτω: η χρήση τους ως ηλεκτρόδια σε μπαταρίες και πυκνωτές, σε τρανζίστορ ως αισθητήρες αερίων, η εκμετάλλευση τους στη μεταφορά και απαγωγή θερμότητας στην ηλεκτρονική και πιο συγκεκριμένα στα μικροκυκλώματα. Τα μικροκυκλώματα, δηλαδή τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα, οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Συνεπώς, οι

επιστημονικές έρευνες επικεντρώνονται σε μικρότερης διάστασης κυκλώματα. Αν θέσουμε σε μη αγώγιμη κατάσταση τους ημιαγώγιμους νανοσωλήνες και εφαρμόζοντας κατάλληλη τάση , καταστρέφουμε μόνο τους μεταλλικούς CNTs , οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγώγιμους νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρόφως [6]. Το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργήθηκε από την εταιρεία IBM το 2001.

2. ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο , για να εκμεταλλευτούμε τις ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα χρειάζεται να τους συνδυάσουμε με άλλα υλικά. Αυτός ο συνδυασμός μας δίνει τα σύνθετα υλικά.

2.2 Σύνθετα Υλικά

Ως σύνθετα χαρακτηρίζονται τα υλικά που αποτελούντα από τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις και παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες από αυτές. Οι φάσεις αυτές είναι η μήτρα (bulk matrix) που είναι συνεχής, και τα εγκλείσματα (fillers) που είναι διεσπαρμένη φάση και έχουν διαστάσεις τάξεως μικρομέτρων. Η μήτρα και τα εγκλείσματα διαφέρουν σε ιδιότητες εξαιτίας της διαφορετικής δομής και της χημικής τους σύστασης.

Η ενίσχυση που παρέχουν τα εγκλείσματα , ερμηνεύεται από τη δημιουργία μιας ενδιάμεσης φάσης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Αυτή η ενδιάμεση φάση παίζει καθοριστικό ρόλο αφού είναι η δίοδος επικοινωνίας μεταξύ εγκλείσματος και μήτρας. Παραδείγματος χάριν , όσο καλή μηχανική αντοχή κι αν έχει το έγκλεισμα, εάν οι δυνάμεις δε μεταφερθούν σωστά μέσω αυτού του διαύλου επικοινωνίας από τη μήτρα στο έγκλεισμα (δηλαδή από την συνεχή φάση στην διεσπαρμένη), η βελτίωση της μηχανικής αντοχής στο σύνθετο υλικό δε θα είναι αισθητή.

2.2.1 Μήτρα (Bulk Matrix)

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για μήτρα είναι πολυμερικά. Τα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται με κριτήριο τη θερμομηχανική τους συμπεριφορά είναι θερμοπλαστικά (PS, PE, PVC κ.ά.), θερμοσκληρυνόμενα (εποξικές ρητίνες , οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα διπλωματική εργασία) και ελαστομερή [10].

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι είτε γραμμικά είτε διακλαδωμένα μακρομόρια, τα οποία όταν θερμανθούν πάνω από μια θερμοκρασία γίνονται μαλακά και κατεργάζονται εύκολα. Όταν ψυχθούν όμως, γίνονται πάλι σκληρά και δύσκαμπτα. Έτσι λοιπόν , τα θερμοπλαστικά μορφοποιούνται εύκολα αλλά στην κατάλληλη θερμοκρασία.

Τα ελαστομερή εμφανίζουν μεγάλες και αντιστρεπτές παραμορφώσεις όταν τους επιβάλλονται σχετικά μικρές τάσεις.

Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, αλλά μια θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g). Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_g τα πολυμερή παρουσιάζουν διαστατική σταθερότητα (δηλαδή αντέχουν τις αλλαγές θερμοκρασίας και υγρασίας χωρίς να αλλάζουν διάσταση) , μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και συμπεριφορά σκληρού υαλώδους υλικού. Στην περιοχή της T_g το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται αισθητά και το υλικό μας παρουσιάζει συμπεριφορά δερματώδους υλικού. Για θερμοκρασίες άνω της T_g η ελαστική συμπεριφορά αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της θερμοκρασίας [63].

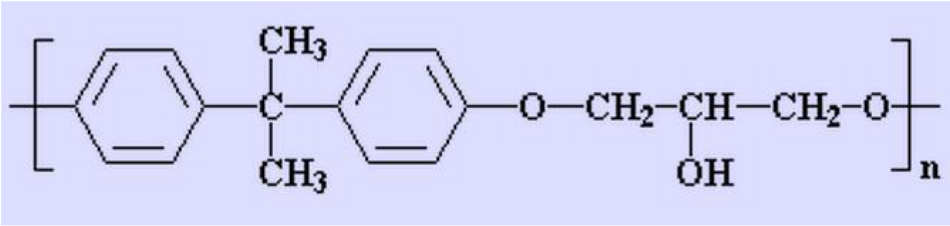
2.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα υλικά

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή υλικά είναι αυτά που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν σταυροδεσμούς (cross-linking ή curing) και σχηματίζουν πλέγμα. Δηλαδή, τα μόρια συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα που πλέον το πολυμερές δε μπορεί να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Επομένως, η διαδικασία

της θερμοσκλήρυνσης είναι μη αντιστρεπτή [32]. Η μορφοποίησή τους γίνεται κατά την παρασκευή τους, σε καλούπια. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι ότι είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο, πολύ λίγο, από διαλύτες [32].

2.2.1.2 Εποξική ρητίνη

Οι εποξικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και χαρακτηρίζονται από την παρουσία οξιρανικού δακτυλίου. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται παρόντες στο μόριο. Είναι οι διδραστικές εποξικές ρητίνες που έχουν δύο οξιρανικούς δακτυλίους και οι πολυδραστικές, που εμφανίζουν τρεις ή περισσότερους δακτυλίους.



Σχήμα 2-1: Δομή Εποξικής Ρητίνης [34]

Οι εποξικές ρητίνες μπορεί να είναι στερεές ή ρευστές. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας , είναι υγρής μορφής. Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξικών ρητινών είναι οι παρακάτω:

- Η επεξεργασία τους είναι εύκολη και γρήγορα για θερμοκρασίες 5-150 ^{o}C και εξαρτάται από την επιλογή του σκληρυντή.
- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους και έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.
- Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
- Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πχ σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- Υψηλή δύναμη συγκόλλησης. Πολύ σημαντικός παράγοντας για πολλές εφαρμογές που χρησιμοποιείται η εποξική ρητίνη.
- Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από τον πρόσθετο σκληρυντή που χρησιμοποιείται.
- Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτό είναι μεγάλο πλεονέκτημα.
- Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής.

2.2.1.3 Παραγωγή και σκλήρυνση εποξικής ρητίνης

Η παραγωγή εποξικών ρητινών γίνεται συνήθως από την αντίδραση διφαινόλης Α και επιχλωρυδρίνης. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε για τα υλικά που μετρήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι μίγμα, κατά 50% διφαινόλη Α-επιχλωρυδρίνη , κατά 10-25% φορμαλδεΰδη και πολυμερές με (χλωρομεθύλιο) οξιράνιο και φαινόλη, και μόνο παράγωγα οξιρανίου κατά 5-10%. Για να μετατραπούν οι εποξικές ρητίνες σε θερμοσκληρυνόμενο προϊόν, προστίθεται ένας «σκληρυντής» , που είναι κι αυτός ρητίνη αλλά με μικρότερο ποσοστό ρητίνης από ό,τι η βασική εποξική ρητίνη . Η επιλογή του κατάλληλου σκληρυντή εξαρτάται από τις τεχνικές εφαρμογής, τον απαιτούμενο χρόνο ζωής σε δοχείο (pot life), τις συνθήκες σκλήρυνσης και τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που επιδιώκουμε. Πρακτικά, τα διάφορα συστήματα εποξικής

ρητίνης και μέσων σκλήρυνσης, τροποποιούνται συνήθως με διάφορα πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι αδρανή ή δραστικά, δηλαδή να αντιδρούν με την εποξυ-ομάδα [33].

2.2.1.4 Εφαρμογές

Οι εποξικές ρητίνες βρίσκουν εφαρμογή σε χρώματα και επικαλυπτικά , σε συγκολλητικά, βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα όπως κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, ακόμη σε ναυτιλιακές εφαρμογές και αεροδιαστημικές.

2.2.2 Εγκλείσματα

Όταν τα εγκλείσματα είναι σε διαστάσεις νανομέτρων χωρίζονται σε κατηγορίες. Υπάρχουν εγκλείσματα δύο διαστάσεων που είναι της μορφής φύλλων ή πλακιδίων , μιας διάστασης που έχουν την μορφή ινών ή σωλήνων και μηδενικής διάστασης σε μορφή νανοσωματιδίων . Τα κυριότερα είδη νανοεγκλεισμάτων είναι:

1) Νανοσωλήνες άνθρακα. Όπως έχουμε ήδη περιγράψει είναι μια αλλότροπη μορφή άνθρακα που προκύπτει από έναν επίπεδο γραφίτη ο οποίος τυλίγεται σαν περγαμηνή. Οι σωλήνες έχουν διάμετρος τάξεως νανομέτρων και εφαρμόζονται υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες και μήτρες ρητίνων, μιας και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
2) Μεταλλικά νανοσωματίδια, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως αγώγιμα εγκλείσματα σε νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα. Έχουν μικρή διάρκεια ζωής εξαιτίας της υψηλής δραστικότητας των μετάλλων και γι’ αυτό η σύνθεσή τους και η ενσωμάτωσή τους σε μήτρες απαιτεί ιδιαίτερες μεθόδους.
3) Φουλερένια και POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane). Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 1 , το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα και σχηματίζουν σφαιρική δομή και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές οπτικοηλεκτρονικής. Το POSS έχει κυβική μορφή με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου στην μέση των ακμών και εφαρμόζεται για την βελτίωση μηχανικής αντοχής.
4) Πυριτία και Αιθάλη, που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε ελαστομερή, αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια διαστάσεων 10-90 nm , τα οποία συσσωματώνονται σε μόνιμες, μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματίδια).
5) Φυλλόμορφοι πηλοί. Αποτελούνται από έναν μεγάλο αριθμό στοιβαγμένων στρωμάτων πάχους 1 nm , τα οποία διατάσσονται σε στοιβάδες, έχοντας κατιόντα νατρίου ανάμεσα στα στρώματα. Για να χρησιμοποιηθούν στα νανοσύνθετα υλικά πρέπει να διαχωριστούν τα στρώματα με τροποποίηση, ώστε το πολυμερές να μπορεί να εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα.

2.2.3 Διασπορά νανοσωλήνων μέσα στη μήτρα

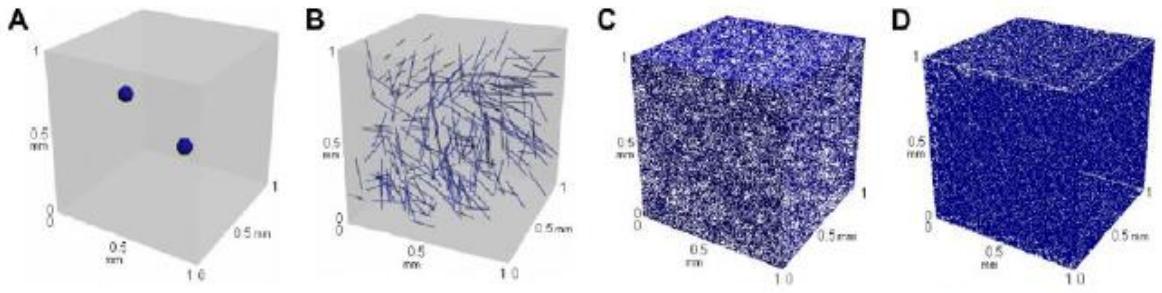
Η διασπορά (dispersion) των νανοσωλήνων μέσα στη μήτρα παίζει βασικό ρόλο. Ο τρόπος διασποράς διαφέρει, ανάλογα με το σχήμα και τις διαστάσεις των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως εγκλείσματα. Η διασπορά των νανοσωλήνων μέσα σε μία μήτρα μπορεί να αντιμετωπίσει δυσκολίες εξαιτίας πολλών λόγων. Σημαντικό στοιχείο είναι ο αξονικός λόγος (aspect ratio), αφού για σταθερό κλάσμα όγκου εγκλείσματος σε σχέση με τον όγκο της μήτρας κατ’ όγκο , όσο μικραίνει η διάσταση του εγκλείσματος τόσο πιο μεγάλος γίνεται ο αριθμός των σωματιδίων που μπορούν να καταλάβουν τον όγκο αυτό, άρα τόσο πιο δύσκολο γίνεται να έχουμε ικανοποιητική διασπορά (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Μεγέθη που επηρεάζουν τη διασπορά των σωματιδίων μέσα σε ορισμένο όγκο υλικού και η μεταβολή τους όσο η διάσταση του εγκλείσματος μικραίνει.

Dimension and corresponding number of particles in composites for different fillers.

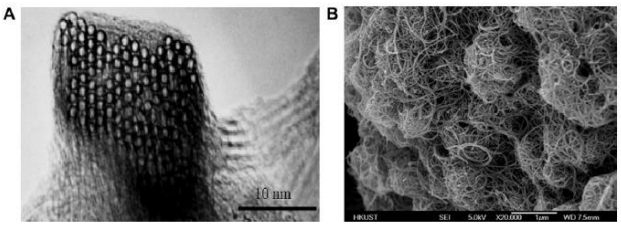
Filler	Description			
	Average dimension of filler	Density (g/cm^3)	N^a	S^b
Al_2O_3 particle	100 μm in diameter (d)	4.0	1.9	$S = \pi d^2$
Carbon fiber	5 μm in diameter (d) × 200 μm in length (l)	2.25	255	$S = \pi dl + \pi d^2/2$
GNP	45 μm in length (square, l), 7.5 nm in thickness (t)	2.2	6.58×10^4	$S = 4l^2 + 2lt$
CNT	12 nm in diameter (d) × 20 μm in length (l)	1.8	4.42×10^8	$S = \pi dl + \pi d^2/2$

[a] N: number of particles in 1.0 mm^3 with 0.1 vol.% filler content.
[b] S: surface area of individual particles.



Σχήμα 2-2: Διασπορά εγκλεισμάτων μίκρο- και νάνο- κλίμακας σε ορισμένο όγκο υλικού (A: Al2O3, B: Carbon fiber, C: CNP, D: CNT)

Εκτός από το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων, η διασπορά των νανοσωλήνων επηρεάζεται σημαντικά και από τις δυνάμεις Van Der Waals που τα συνδέουν. Εξαιτίας αυτών των δυνατών δεσμών, τα νανοσωματίδια έχουν την τάση να επανασυσσωματώνονται. Αυτό καθιστά δύσκολο το να διασπαρθεί το κάθε σωματίδιο χωριστά. Οι νανοσωλήνες που παίρνουμε από τον αντιδραστήρα, πριν ακόμα τους χρησιμοποιήσουμε , είναι ήδη συσσωματωμένοι ανά 50 μέχρι και εκατοντάδες μεμονωμένους, οι οποίοι συνδέονται με Van der Waals δεσμούς (εικόνα 6) [38].Οι νανοσωλήνες όντως σε συσσωματώματα, έχουν υποβαθμισμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, συγκριτικά με μεμονωμένους νανοσωλήνες άνθρακα [39][40]. Επίσης, ακόμα και αν επιτευχθεί η διασπορά τους σε πρώτο στάδιο, κατά την παραμονή τους στη μήτρα μπορεί να επανασυσσωματωθούν εξαιτίας των δυνάμεων Van der Waals που υπάρχουν. Τότε μιλάμε για δευτερογενή συσσωμάτωση (secondary re-agglomeration) [41]. Έτσι λοιπόν, αντιλαμβανόμαστε ότι είναι εξίσου σημαντικό εκτός από των διαχωρισμό των συσσωματωμάτων να επιτευχθεί και η σταθεροποίησή τους ως μεμονωμένοι νανοσωλήνες μέσα στη μήτρα.



Εικόνα 6: Εικόνες από ηλεκτρικό μικροσκόπιο που δείχνουν τα συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα (A)SWCNT και (B)MWCNT

Σε επόμενο κεφάλαιο θα δούμε αναλυτικά τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την παρασκευή των δοκιμίων μας.

3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

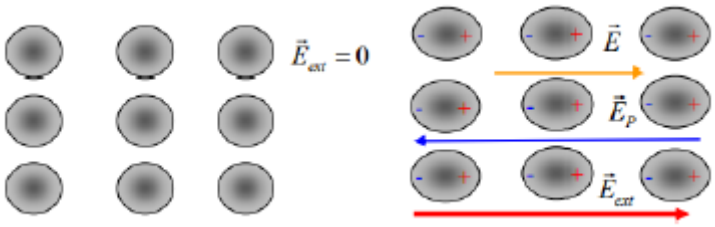
3.1 Εισαγωγή

Συχνά τους όρους διηλεκτρικά υλικά και μονωτές τους θεωρούμε ταυτόσημους, όμως ορισμένες επιστημονικές ομάδες υποστηρίζουν ότι τα «διηλεκτρικά υλικά» (dielectric materials) περιέχουν την κατηγορία των «μονωτών» (insulators) [61]. Και οι δύο όροι αφορούν υλικά με πολύ μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση και με ενεργειακό χάσμα ζωνών που υπερβαίνει τα 3eV. Ως *διηλεκτρικό* ορίζεται εκείνο το υλικό που δεν είναι αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και που έχει ως βασική ιδιότητα την ικανότητά του να πολώνεται. Ως μονωτής χαρακτηρίζουμε ένα διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της διαρροής ηλεκτρικών φορτίων σε ηλεκτρικές διατάξεις.

3.2 Διηλεκτρικά με διαφορετική πολωσιμότητα

Τα διηλεκτρικά χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την πολωσιμότητά τους.

Στην πρώτη κατηγορία είναι τα μη πολικά (non polar) διηλεκτρικά. Τα μόρια των διηλεκτρικών αυτής της κατηγορίας δεν παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, καθώς τα κέντρα βάρους των κατανομών αρνητικών και θετικών φορτίων τους συμπίπτουν. Συμμετρικά μόρια όπως το H2 και το O2 δε μπορούν να έχουν μόνιμη διπολική ροπή, αφού η κατανομή φορτίων με δυσκολία μπορεί να θεωρηθεί ασύμμετρη, ενώ τα άτομα που το αποτελούν είναι ταυτόσημα. Ωστόσο, υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου , τα κέντρα κατανομής του θετικού και του αρνητικού τους φορτίο διαχωρίζονται και τα μόρια αποκτούν επαγόμενη διπολική ροπή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μη πολικού μορίου είναι το CH4.

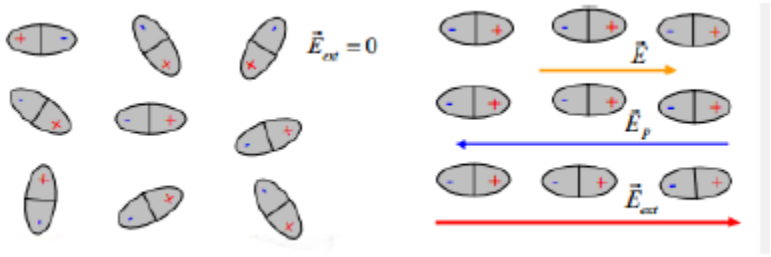


Σχήμα 3-1: Επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικό. Επαγόμενες διπολικές ροπές σε μη πολικά μόρια.

Στην δεύτερη περίπτωση ανήκουν τα διηλεκτρικά που είναι πολικά (polar). Είναι υλικά τα μόρια των οποίων εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Το φαινόμενο οφείλεται στο ότι τα κέντρα βάρους των κατανομών θετικών και αρνητικών φορτίων δε συμπίπτουν μεταξύ τους, επειδή τα άτομα δε μοιράζονται ίσα τα ηλεκτρόνιά τους, δημιουργώντας έτσι δίπολα. Υπό την επίδραση, λοιπόν, εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τα μικροσκοπικά αυτά δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές του. Τρία χαρακτηριστικά παραδείγματα πολικών μορίων είναι το HCl, το CO και το H_20. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το μέγεθος αυτών των διπολικών ροπών είναι της τάξεως των 10^{-18} statC·cm. Αυτό είναι ισοδύναμο με ένα ζεύγος φορτίων ±e, που βρίσκονται σε απόσταση περίπου 0,2 Å [10]. Η μονάδα 10^{-18} statC·cm ονομάζεται *μονάδα Debye* και είναι μονάδα μέτρησης της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Ο προσανατολισμός τους εξαρτάται από τρεις βασικούς παράγοντες:

1. Την δομή των μορίων που καθορίζει και την μόνιμη διπολική ροπή. Ουσιαστικά η διπολική ροπή ενός διπόλου αποτελεί ένα μέτρο για το πόσο εύκολα μπορεί αυτό να παραλληλιστεί στις δυναμικές γραμμές ενός ηλεκτρικού πεδίου.
2. Την ένταση του εξωτερικού πεδίου.

3. Την θερμοκρασία του περιβάλλοντος η οποία τείνει να αποπροσανατολίσει τα δίπολα και να επαναφέρει τυχαιότητα στον προσανατολισμό τους.



Σχήμα 3-2: Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικό. Προσανατολισμός πολικών μορίων.

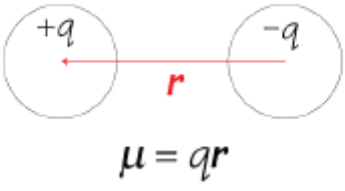
3.3 Πόλωση διηλεκτρικού

Όταν σε ένα διηλεκτρικό εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα θετικά φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη. Συνεπώς, σε κάθε στοιχειώδη όγκο υλικού, προκύπτει ένας διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορτίων, με αποτέλεσμα να επάγεται ηλεκτρική διπολική ροπή. Αυτή η εμφάνιση περίσσειας αρνητικού φορτίου στη μία επιφάνειά του και θετικού φορτίου στην άλλη, είναι φαινόμενο μακροσκοπικά ανάλογο με την περίπτωση της ανάπτυξης επαγόμενου φορτίο στον αγωγό, που βρίσκεται σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, με τη διαφορά ότι η γενεσιουργός αιτία είναι ριζικά διαφορετική στις δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση των αγωγών η αιτία είναι η μετακίνηση ελεύθερου ευκίνητου φορτίου (ηλεκτρονίων) προς τη μία πλευρά του, με αποτέλεσμα τη διαταραχή της ηλεκτρικής ουδετερότητάς του. Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, έχουμε ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων λόγω του προσανατολισμού ολόκληρων των μορίων του υλικού, στα οποία θετικά και αρνητικά φόρτια είναι ισχυρά δέσμια. Το υλικό πλέον καθίσταται πρακτικά ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *πόλωση του διηλεκτρικού*. Κατά τη διαδικασία της πόλωσης τόσο τα θετικά όσο και τα αρνητικά φορτία του μεγάλου αυτού δίπολου δεν αποχωρίζονται από τα μόρια του υλικού, αλλά παραμένουν δέσμια σε αυτά και ονομάζονται *δέσμια φορτία*. Εάν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο παύσει ξαφνικά να εφαρμόζεται, τα περισσότερα διηλεκτρικά επανέρχονται στις αρχικές τους θέσεις με τυχαίους προσανατολισμούς των δίπολων τους (εάν τα μόριά τους είναι μη πολικά). Υπάρχουν όμως και υλικά στα οποία η πόλωση παραμένει ακόμα και μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου. Τα υλικά αυτά ονομάζονται *σιδηροηλεκτρικά*.

3.3.1 Δίπολο

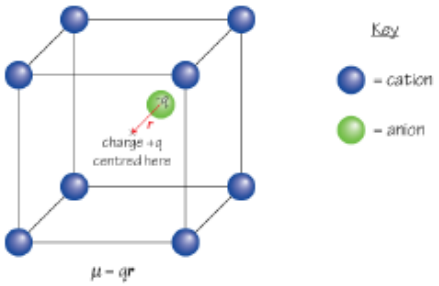
Για το δίπολο υπάρχουν δύο ορισμοί:

1. Όταν δύο διακριτά, φορτισμένα και αντίθετα σωματίδια διαχωρίζονται σε μια ορισμένη απόσταση, αναπτύσσεται διπολική ροπή, μ (σχήμα 3-3).



Σχήμα 3-3: Δημιουργία διπολικής ροπής, μ , στην περίπτωση δύο διακριτά φορτισμένων σωματιδίων.

2. Στην περίπτωση που το κέντρο του θετικού φορτίου σε μια συγκεκριμένη περιοχή δεν ταυτίζεται με το κέντρο του αρνητικού φορτίου μέσα στην ίδια περιοχή, αναπτύσσεται διπολική ροπή , μ (σχήμα 3-4).



Σχήμα 3-4: Ανάπτυξη διπολικής ροπής, μ, όταν το κέντρο του θετικού φορτίου δεν συμπίπτει με το κέντρο του αρνητικού σε μια δοσμένη περιοχή.

Η δημιουργία διπόλου με τον δεύτερο τρόπο μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύ μεγάλη επιφάνεια υλικού, που να περιέχει πολλά φορτία και έτσι να υπολογιστεί η καθαρή διπολική ροπή του υλικού. Επίσης, εάν πρέπει να περιγραφεί μια κατάσταση που δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι τα φορτία ανήκουν σε διακριτά σωματίδια (π.χ. στην περίπτωση του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει τον πυρήνα ενός ατόμου, το οποίο πρέπει να περιγραφεί από κυματοσυνάρτηση), μπορεί και τότε να χρησιμοποιηθεί ο δεύτερος τρόπος.

Στην εξίσωση μ=q*r, το r είναι διάνυσμα που δίνει την απόσταση από τα αρνητικά προς τα θετικά φορτία. Η πόλωση ενός υλικού ισούται με τη συνολική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου [62] :

$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{\sum \boldsymbol{\mu}}{V} = \frac{\sum_i q_i \bar{r}_i}{V} \quad (\mathrm{Cb/m^2}) \quad , \quad (3.1)$$

όπου μ : η ηλεκτρική διπολική ροπή,

$\sum \mu$: η ολική ηλεκτρική διπολική ροπή,

V: ο όγκος του δείγματος,

q: το φορτίο

r: η απόσταση του κέντρου του θετικού με το κέντρο του αρνητικού φορτίου.

Η εμφάνιση πόλωση στο διηλεκτρικό συνεπάγεται την ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού πεδίου που οφείλεται στο ίδιο το υλικό και έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο του πολωμένου διηλεκτρικού αναπτύσσεται τόσο μέσα στον όγκο του όσο και στον περιβάλλοντα χώρο και συμβολίζεται ως E_p [62]. Η χωρική του εξάρτηση (ομογενές ή μη), εξαρτάται από το υλικό αλλά και από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται. Έτσι, το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε σημείο του χώρου είναι το συνιστάμενο πεδίο:

$$\vec{\boldsymbol{E}} = \vec{\boldsymbol{E}}_{\mathbf{ext}} + \vec{\boldsymbol{E}}_{\mathbf{p}} \quad , \quad (3.2)$$

Η πόλωση ενός διηλεκτρικού παρουσιάζει εξάρτηση από τη διεύθυνση μέσα στο υλικό. Υπάρχει όμως μια κατηγορία διηλεκτρικών στα οποία η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου $\vec{E}$ και δίνεται από τη γενικότερη σχέση:

$$\vec{\boldsymbol{P}} = \boldsymbol{\chi_e \varepsilon_0 \vec{E}} = \boldsymbol{(\varepsilon_s - 1)\varepsilon_0 \vec{E}} \quad , \quad (3.3)$$

Όπου ε_s: η διηλεκτρική σταθερά

$\varepsilon_0=8,854*10^{-12}\ Cb^2N^{-1}m^{-2}$, η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού.

Τα υλικά αυτά ονομάζονται γραμμικά διηλεκτρικά. Η σταθερά αναλογίας χ_e ονομάζεται ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού και είναι καθαρός θετικός αριθμός. Αποτελεί μέτρο απόκρισης ολόκληρου του υλικού στην εφαρμογή του συνολικού ηλεκτρικού πεδίου, όπως και η διπολική ροπή κάθε μορίου αποτελεί μέτρο της απόκρισης του κάθε μορίου στην εφαρμογή του πεδίου.

4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ-ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 Θεωρία percolation

Όπως είναι γνωστό, οι πυκνωτές αποτελούν διατάξεις αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν εγκλείσματα μπορούν να προσομοιωθούν ως ένα δίκτυο *νανοπυκνωτών* και αυτό γιατί κατά την φόρτιση και εκφόρτιση των διηλεκτρικών εγκλεισμάτων μπορεί να οριστεί μια διαδικασία αποθήκευσης ενέργειας στη νανοκλίμακα, εισάγοντας έναν νέο τύπο νανοδιατάξεων.

Ο προσδιορισμός του μηχανισμού κατά τον οποίο ένα υλικό περνάει από την μονωτική φάση στην αγώγιμη , αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνών. Ο μηχανισμός αυτός διέπεται από τη βασική αρχή του κατωφλίου αγωγιμότητας (percolation threshold). Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την μετάβαση φάσης ποικίλουν και μερικοί είναι : ο τύπος των νανοσωλήνων άνθρακα (μονοφλοϊκοί/πολυφλοϊκοί), ο αξονικός λόγος, η μέθοδος διασποράς τους στη μήτρα κ.ά. . Ανάλογα λοιπόν με αυτούς τους παράγοντες, η κρίσιμη αυτή περιεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στα νανοσύνθετα υλικά η οποία επιταχύνει την αλλαγή της μονωτικής φάσης σε αγώγιμη, διαφοροποιείται.

Η μετάβαση από μέταλλο σε μη-μέταλλο (metal-non-metal transition , MNMT) σε πολλά συστήματα αποτελείται από τυχαίες κατανομές σε μεταλλικές και διηλεκτρικές περιοχές. Το κλάσμα όγκου στις μεταλλικές περιοχές αυξάνεται μαζί με κάποιες φυσικές παραμέτρους (θερμοκρασία, ένταση φωτός) και η μετάβαση από μέταλλο σε μη-μέταλλο λαμβάνει χώρα όταν το κλάσμα όγκου αντιστοιχεί στο κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold) για μεταλλικές περιοχές.

Πιο συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα τέτοιων συστημάτων μελετήθηκε για μηδενική αγωγιμότητα στις διηλεκτρικές περιοχές. Για παράδειγμα, ένα γνωστό πρόβλημα είναι η αγωγιμότητα ενός πλέγματος με αφαιρεμένους τυχαίους δεσμούς ανάμεσα σε κοντινές πλευρές (bond problem). Θεωρούμε ότι οι αφαιρεμένοι δεσμοί είναι 1-p και το κατώφλι αγωγιμότητας είναι p_c [55].

Είναι ξεκάθαρο ότι η αγωγιμότητα είναι σ(p)=0 αν $p<p_c$. Αν όμως $p>p_c$, η αγωγιμότητα αυξάνεται όσο αυξάνεται και το p :

$$\boxed{\sigma(p)=\sigma_M(p - p_c)^t} \quad , \qquad (4.1)$$

όπου σ_M η αγωγιμότητα του πλέγματος με όλους τους δεσμούς παρόντες (p=1). Το t είναι κρίσιμος δείκτης που εξαρτάται από τις διαστάσεις του χώρου και παίρνει τιμές από 1 έως 2. Αν αντικαταστήσουμε την αγωγιμότητα του πλέγματος που έχει όλους τους μεταλλικούς δεσμούς με σ_D και θεωρήσουμε $h= \sigma_D/\sigma_M << 1$, είναι ξεκάθαρο ότι το σ(p) είναι κανονική συνάρτηση (regular function) του p για κάθε μικρή τιμή του h αλλά όχι μηδενική. Έτσι, η παράμετρος h παίζει τον ίδιο ρόλο που παίζει το μαγνητικό πεδίο στη θεωρία μετάβασης σιδηρομαγνητικής φάσης (ferromagnetic phase transition theory). Το πρώτο ερώτημα είναι η τάξη μεγέθους του σ(p) στο σημείο $p=p_c$. Σε σύγκριση με τη θεωρία μετάβασης φάσης υποθέτουμε ότι το $\sigma(p_c)$ υπακούει τον εκθετικό νόμο :

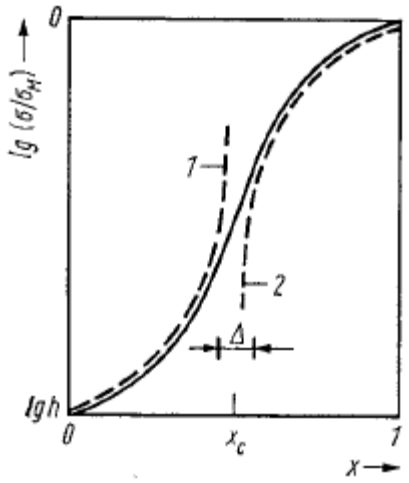
$$\boxed{\sigma(p_c) = \sigma_M (\sigma_D/\sigma_M)^s = \sigma_M h^s} \qquad (4.2)$$

Ο δείκτης s εξαρτάται από την συμμετρική κατανομή των δύο συνιστωσών, δηλαδή μετάλλου και διηλεκτρικού [55].

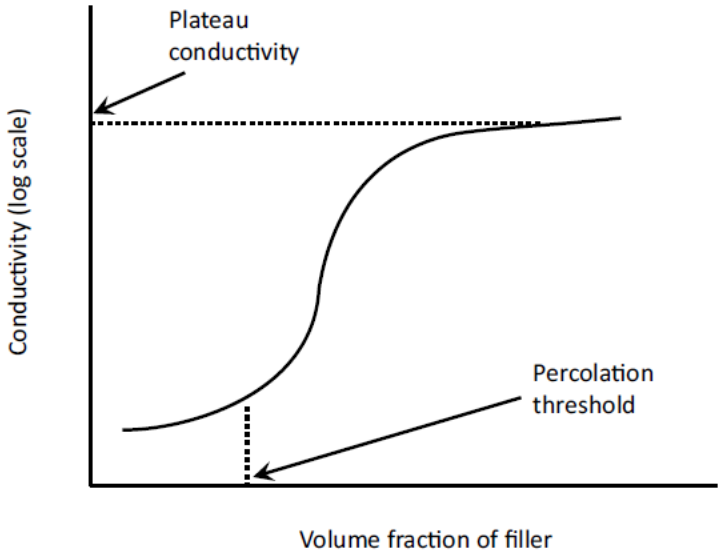
Αν $\sigma(p_c) >> \sigma_D$, θα αυξηθεί και η αγωγιμότητα σ(p) μαζί με το p , για $p<p_c$ (σχήμα 4-1). Τότε γράφουμε:

$$\sigma(p) = \sigma_D(p_c-p)^{-q} \text{ , } q>0 \qquad (4.3)$$

με q έναν άλλον δείκτη [56]. Η σχέση 4.3 ισχύει αν σ(p)<< σ(p_c). Μια ομαλή μετάβαση από την σχέση 4.1 στην 4.3 συμβαίνει σε κάποιο μικρό διάστημα Δ, κοντά στο σημείο p_c (σχήμα 4-1). Αυτό σημαίνει ότι η εξίσωση 4.3 είναι αληθής όταν p_c-p>>Δ. Η εξίσωση 4.1 ισχύει αν σ(p_c)<<σ(p)<<σ(M) ή αν p-p_c>>Δ. Μετά από υπολογισμούς προέκυψε ότι q_3≈1 [56].



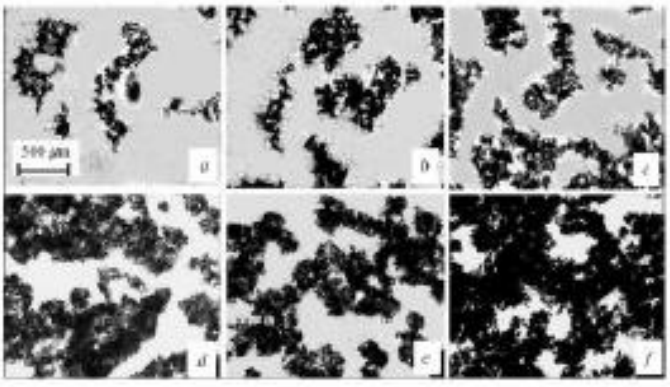
Σχήμα 4-1: Η θεωρητική εξάρτηση του σ(x) για το (σ_M, σ_D) πρόβλημα. (1) εξίσωση 4.1, (2) εξίσωση 4.3, όπου x=p.



Σχήμα 4-2: Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το κλάσμα όγκου για μονωτικό πολυμερές με αγώγιμα εγκλείσματα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα. Η αύξηση της αγωγιμότητας στην περιοχή του percolation είναι της τάξης των 10^{10}-10^{15} S/m

Υπάρχουν δύο περιοχές ανάλογα με το αν η περιεκτικότητα p είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη του κατωφλίου αγωγιμότητας p_c. Για p<p_c , οι νανοσωλήνες άνθρακα σχηματίζουν διαχωρισμένα συσσωματώματα , όπως φαίνεται στην εικόνα 7α ,7b και 7c, τα οποία δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Όσο η περιεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα πλησιάζει αυτήν του κατωφλίου, οι νανοσωλήνες αρχίζουν να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα (εικόνα 7d). Αφού επιτευχθεί η περιεκτικότητα κατωφλίου, σχηματίζεται ένα συνεχές συσσωμάτωμα (εικόνα 7e) με όλο και περισσότερους

αγώγιμους δρόμους. Για $p>p_c$ τα συσσωματώματα μεγαλώνουν, αλλά έτσι η διασπορά χαλάει και η αγωγιμότητα αρχίζει να πέφτει (εικόνα 7f) [42].



Εικόνα 7: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης νανοσύνθετου υλικού για διαφορετικές περιεκτικότητες CNTs. a-c) για p μικρότερο του p_c και d-f) για p ίσο ή μεγαλύτερο του p_c.

Δύο μοντέλα μπορούν να περιγράψουν τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας και της διηλεκτρικής σταθεράς. Το intercluster polarization model και το model of anomalous diffusion in clusters.

4.1.1 Intercluster polarization model- RC model

Στην περίπτωση αυτού του μοντέλου , η αντίσταση και η χωρητικότητα είναι ισοδύναμα μεγέθη όλων των αγώγιμων συσσωματωμάτων (που σχηματίζουν αγώγιμα κανάλια) και των ενδοσυσσωματικών κενών μεταξύ αυτών, που σχηματίζουν μικρο-πυκνωτές, αντίστοιχα [57]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα με μη συμμετρικά σχήματα (π.χ. μεγάλο μήκος σε σχέση με διάμετρο) έχουν τη δυνατότητα να επικοινωνούν καλύτερα μεταξύ τους ώστε να σχηματίσουν τρισδιάστατο συνεχές δίκτυο κατωφλίου. Όταν εισάγονται νανοσωλήνες μέσα στη μονωτική μήτρα, σχηματίζονται πολλοί μικρο-πυκνωτές με οπλισμούς τις αγώγιμες νησίδες των νανοσωλήνων άνθρακα και διηλεκτρικό , το μονωτικό υλικό. Όσο αυξάνει το ποσοστό των νανοσωλήνων άνθρακα, ο αριθμός αυτών των μικρο-πυκνωτών αυξάνεται, οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα σε αυτούς τους μικρο-πυκνωτές μειώνεται, οπότε και η μέση χωρητικότητά τους αυξάνεται. Κατά αυτόν τον τρόπο αυξάνεται και η διηλεκτρική σταθερά. Μιλώντας λοιπόν για περιοχές όπου $p<p_c$, ο αριθμός των συνεχόμενων αγώγιμων συσσωματωμάτων είναι αμελητέος και έτσι η κίνηση των ηλεκτρονίων στα ενδοσυσσωματικά κενά μεταξύ των μικρο-πυκνωτών είναι σημαντική. Για περιοχές όπου $p>p_c$, η αγωγιμότητα προσδιορίζεται κυρίως από τα πολλά συνεχόμενα συσσωματώματα που έχουν σχηματιστεί και έτσι η συνεισφορά των ενδοσυσσωματικών κενών είναι αμελητέα, μιας και τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα απευθείας, διαμέσου των αγώγιμων καναλιών. Τυχόν αποκλίσεις που προκύπτουν με τη χρήση αυτού του μοντέλου οφείλονται στο ότι κάθε περιοχή, έχει διαφορετικούς R-C συνδυασμούς, που κι αυτοί με την σειρά του περιγράφονται από διαφορετικές συχνότητες.

4.1.2 Anomalous diffusion model (Ant in a labyrinth)

Οι ιδιότητες μεταφοράς σε ένα σύστημα κατωφλιακό διατυπώνεται σε όρους τυχαίας κίνησης (random walk) ή κίνησης Brownian σε ένα κατωφλιακό συσσωμάτωμα. Η ανώμαλη διάχυση συμβαίνει εξαιτίας της μορφοκλασματικής φύσης (fractal nature) του άπειρου αγώγιμου δικτύου κοντά στο κατώφλι. Ρίπτονται με αλεξίπτωτο μυρμήγκια πάνω σε ένα πλέγμα. Εάν φανταστούμε την κίνηση ενός μυρμηγκιού μόλις αυτό πέσει

πάνω στο πλέγμα, αυτή συνιστά ή τυχαίο περίπατο ή κίνηση Brownian σε θέση που είναι είτε προσβάσιμη από το μυρμήγκι (προσομοιώνοντας θέση δικτύου κατειλημμένη από αγώγιμο δεσμό με πιθανότητα p) είτε μη προσβάσιμη από το μυρμήγκι (προσομοιώνοντας θέση δικτύου μη κατειλημμένη από αγώγιμο δεσμό με πιθανότητα 1-p) [59]. Για $p<p_c$, θα υπάρχουν στο πλέγμα γειτονικές θέσεις που είναι κατειλημμένες από αγώγιμο δεσμό και αντιστοιχούν με συσσωμάτωμα πεπερασμένου μεγέθους. Για $p>p_c$, θα υπάρχουν στο πλέγμα γειτονικές θέσεις που αντιστοιχούν και σε συσσωμάτωμα πεπερασμένου μεγέθους αλλά και σε συσσωματώματα άπειρου μεγέθους με τα δεύτερα φυσικά να υπερτερούν, αφού έχει συντελεστεί το κατώφλι αγωγιμότητας. Ορίζεται ως R(t) η μέση απόσταση που διανύει το μυρμήγκι συναρτήσει του χρόνου και ως r το διάνυσμα από το σημείο έναρξης της πορείας έως την τρέχουσα θέση.

- **Για $p\leq p_c$** : η απόσταση R(t) είναι ορισμένη αφού η κίνηση του μυρμηγκιού είναι πάντα οριοθετημένη μέχρι την απόσταση που ορίζουν οι γειτονικές προσβάσιμες θέσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το μήκος συσχέτισης (correlation length, ξ) [60]. Πρακτικά το μυρμήγκι ρίπτεται πάνω σε ορισμένου μεγέθους συσσωμάτωμα, που μπορεί να κινείται μόνο εντός του. Έτσι ορίζεται η μέση απόσταση $R(t)=\langle r(t)^2\rangle^{1/2}$
- **Για $p=p_c$** : εάν το μυρμήγκι ριφθεί στο μεγαλύτερου μεγέθους συσσωμάτωμα, το $R\sim t^k$, με $k= (2v +\mu -\beta)$.
- **Για $p\geq p_c$** : έχουν σχηματιστεί οι άπειροι αγώγιμοι δρόμοι. Το μυρμήγκι ρίπτεται κατά μεγαλύτερη πιθανότητα πάνω σε άπειρου μεγέθους συσσωμάτωμα εντός του οποίου θα κινείται χαράσσοντας έτσι μέση απόσταση που τείνει στο άπειρο [59]. Έτσι ορίζεται το $R(t)\rightarrow+\infty$. Υπάρχει ωστόσο και η πιθανότητα το μυρμήγκι να ριφθεί πάνω σε πεπερασμένου μεγέθους συσσωμάτωμα, ακόμα και να έχει συντελεστεί το κατώφλι, μιας και όπως αναφέρθηκε αυτές οι περιοχές δεν έπαψαν να υπάρχουν απλά είναι πολύ λίγες. Έτσι ορίζεται το $R(t) \sim t^k$, με $k= (v - \beta/2)(2v +\mu -\beta)$.

4.2 Μηχανισμοί Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

Όταν τα μονωτικά υλικά βρεθούν ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα αγωγιμότητας. Σε μελέτες χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης είναι σημαντικό να έχει εξακριβωθεί ο μηχανισμός αγωγιμότητας. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας περιγράφονται από δύο κατηγορίες.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μηχανισμοί που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (barrier-limited) που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι για παράδειγμα ο μηχανισμός άμεσης σήραγγας (Direct tunneling), η εκπομπή Richardson-Schottky (Richardson-Schottky emission), το φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim (Fowler-Nordheim tunneling) και η θερμιονική εκπομπή (thermionic field emission) [28][29].

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι μηχανισμοί που περιορίζονται από τη δομή του διηλεκτρικού υλικού (bulk-limited) [29][43]. Το ρεύμα περιορίζεται από τη μεταφορά φορτίων διαμέσου του πυκνωτή που σχηματίζεται, ενώ μεγάλος αριθμός φορέων διαχέεται στον μονωτή και δεν καταφέρνουν να βρεθούν στο άλλο ηλεκτρόδιο λόγω δυσκολιών που επιβάλλει η δομή του μονωτικού υλικού. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η εκπομπή Poole-Frenkel , η αγωγιμότητα με άλματα φορτίου (hopping conduction), η ωμική αγωγιμότητα (ohmic conduction), η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space charge limited current), ιοντική αγωγιμότητα και η αγωγιμότητα που περιορίζεται από τα όρια (grain boundary limited conduction) [29]. Κάποιες φορές μπορεί να υπάρχει συνδυασμός των μηχανισμών και διαμορφώνουν ανάλογα τις ηλεκτρικές ιδιότητες των διηλεκτρικών.

Στις περιπτώσεις μίγματος αγώγιμων και διηλεκτρικών υλικών, δηλαδή σύνθετων υλικών που αναλύθηκαν προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχει μια κρίσιμη τιμή αναλογίας των δύο συστατικών για την οποία το μίγμα μεταβαίνει από τη μονωτική φάση στην αγώγιμη. Σε τέτοια συστήματα, οι μηχανισμοί που συμμετέχουν στη διαμόρφωση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς , έχει αποδειχτεί ότι είναι ο μηχανισμός ωμικής αγωγιμότητας, το φαινόμενο σήραγγας, ο μηχανισμός διάχυσης φορτίων και ο μηχανισμός τυχαίων αλμάτων [29].

4.2.1 Αγωγιμότητα με άλματα φορτίων (Hopping Conduction)

Όταν παγιδευμένα φορτία αναπηδούν από μία θέση παγίδας σε άλλη μέσα στο διηλεκτρικό, τότε μιλάμε για αγωγιμότητα μέσω αλμάτων. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγας (tunneling) αφού η ενέργεια του φορέα είναι μικρότερη από τον ενεργειακό φραγμό μεταξύ δύο παγίδων, επομένως ο μόνος τρόπος να διαπεράσει τον φραγμό είναι μέσω tunneling. Για να επιβεβαιώσουμε ότι έχουμε τον μηχανισμό αγωγιμότητας με άλματα φορτίων, θα πρέπει ο λογάριθμος του ρεύματος (I) προς την τάση (V) να είναι γραμμική συνάρτηση της ηλεκτρικής τάσης [log(I/V)~V]. Από την κλίση αυτής της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ των παγίδων. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, η ενεργειακή απόσταση των παγίδων αυξάνεται και από αυτό αντιλαμβανόμαστε πως οι βαθύτερες ενεργειακά ατέλειες ενεργοποιούνται σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Προσθέτοντας νανοσωλήνες άνθρακα στα διηλεκτρικά υλικά , η αγωγιμότητα αυξάνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, ακόμα και για χαμηλές περιεκτικότητες νανοσωλήνων. Αυτό οφείλεται στην δημιουργία αγώγιμων μονοπατιών μέσα στο πολυμερές , όπως επίσης και στην ικανότητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων μέσω αλμάτων από τον έναν νανοσωλήνα στον άλλον [1][22].Σχετικά με τα συσσωματώματα δεν είναι ξεκάθαρο εάν η αγωγιμότητα οφείλεται στην άμεση επαφή τους ή στην πολύ κοντινή τους απόσταση, η οποία να επιτρέπει την αναπήδηση του ηλεκτρονίου από το ένα συσσωμάτωμα στο άλλο.

Αυτόν τον μηχανισμό συνήθως τον συναντάμε σε χαμηλές τάσεις [29]. Σε μια μελέτη των K. Rupesh και B. Suryasarathi [22] που προσομοίωσαν τον παραπάνω μηχανισμό με μοντέλα μικρομηχανικής, κατέληξαν στο ότι στα νανοσύνθετα υλικά με πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι τόσο σημαντική η επίδραση αλμάτων φορτίων στην διαμόρφωση της αγωγιμότητας, αλλά περισσότερο επηρεάζεται από την επίδραση των αγώγιμων μονοπατιών. Μην ξεχνάμε ότι το εύρος στο οποίο γίνεται το άλμα είναι ίδιας ή μικρότερης τάξης μεγέθους από την ακτίνα των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων.

4.2.2 Ωμική αγωγιμότητα

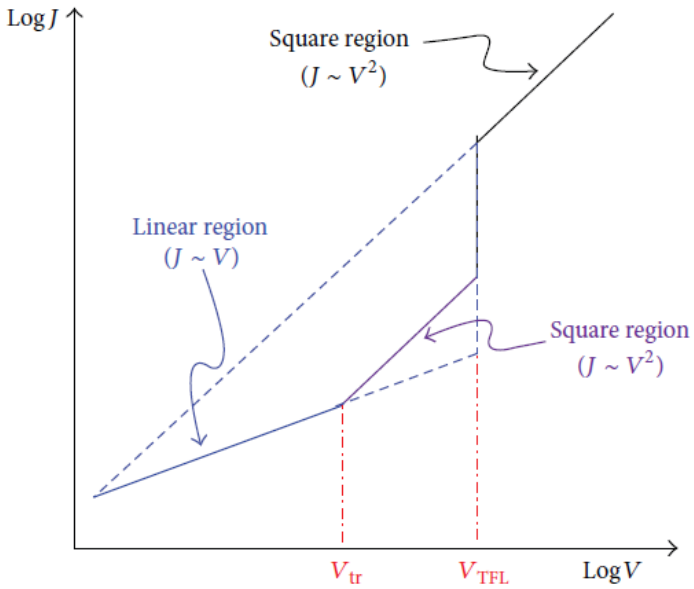
Στον μηχανισμό ωμικής αγωγιμότητας η σχέση της επιβαλλόμενης ηλεκτρικής τάσης με το μετρούμενο ρεύμα είναι γραμμική. Συντελείται από την κίνηση των ευκίνητων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και των οπών στη ζώνη σθένους. Η αγωγιμότητα αυτή είναι στατική και περιγράφεται από την κλασική σχέση του Ohm.

$$J=\sigma(p)E \qquad (4.4)$$

4.2.3 Space Charge Limited Current

Όταν σε ένα στερεό έχουμε έγχυση ηλεκτρονίων σε μία ωμική επαφή, προκαλείται ο μηχανισμός space charge limited current. Στο σχήμα 4-3 μπορούμε να δούμε αναλυτικά

τις τρεις περιοχές που χωρίζεται το διάγραμμα ρεύματος-τάσης για αυτόν τον μηχανισμό και ποιους νόμους υπακούει στην εκάστοτε περιοχή.



Σχήμα 4-3: Τρεις βασικές περιοχές του μηχανισμού Space Charge Limited Current [28]

- Η πρώτη περιοχή (linear region στο σχήμα) , αντιστοιχεί σε περιοχή χαμηλών τάσεων και διέπεται από το νόμο του Ohm: J~V
- Η δεύτερη περιοχή είναι αυτή των ενδιάμεσων τάσεων και υπακούει στον νόμο ορίου πλήρωσης παγίδων (Traps Filled Limit-TFL) όπου J_{TFL}~V^2
- Η τρίτη περιοχή που την συναντάμε σε υψηλότερες τάσεις μετά την V_{TFL}, ακολουθεί τον νόμο του Child : J_{Child}~V^2

Όταν εφαρμόζεται χαμηλή ηλεκτρική τάση και έχουμε ωμική συμπεριφορά, καταλαβαίνουμε ότι η πυκνότητα των θερμικά διεγειρόμενων ελεύθερων φορέων μέσα στο υλικό είναι μικρότερη από την πυκνότητα των εγχεόμενων φορέων [44]. Αυτό γίνεται όταν τα κέντρα των παγίδων είναι μερικώς κατειλημμένα εξαιτίας ασθενούς έγχυσης φορέων. Οι φορείς θα ανακατανεμηθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρήσουν την ηλεκτρική τους ουδετερότητα. Επομένως, οι εγχεόμενοι φορείς δεν έχουν πιθανότητα να ταξιδέψουν μέσα στον πυκνωτή. Παρόλα αυτά, κατά την μετάβαση από την πρώτη περιοχή στη δεύτερη οι εγχεόμενοι φορείς είναι τόσοι πολλοί που περισσεύουν ελεύθεροι φορείς , αφού οι παγίδες έχουν καταληφθεί. Άρα ως V_{TFL} ορίζεται η τιμή τάσης στην οποία έχουν καταληφθεί όλες οι παγίδες. Για ακόμα μεγαλύτερες τάσεις δημιουργείται περιοχή φορτίου-χώρου μέσα στο διηλεκτρικό και τότε το ηλεκτρικό πεδίο δεν θεωρείται πια συνεχές και επίσης αφού οι παγίδες έχουν όλες πληρωθεί, καταλαβαίνουμε ότι η ζώνη Fermi έχει φτάσει πολύ κοντά στο LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), δηλαδή στο χαμηλότερο στρώμα της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σημαντική αύξηση στον αριθμό των ελευθέρων ηλεκτρονίων, οπότε και αύξηση του ρεύματος. Για τάσεις $V>V_{TFL}$, το ρεύμα ελέγχεται πλήρως από την περιοχή φορτίου χώρου , η οποία περιορίζει την περαιτέρω έγχυση ελεύθερων φορέων στο διηλεκτρικό [10][28]

4.2.4 Μη γραμμική ηλεκτρική αγωγιμότητα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας που οφείλεται σε Internal Field Emission (Εκπομπή Πεδίου)

Έχει παρατηρηθεί από πολλές μελέτες ότι η αγωγιμότητα κοντά στο κατώφλι αγωγιμότητας γίνεται μη γραμμική και τείνει να αυξηθεί όσο αυξάνεται το ηλεκτρικό πεδίο Ε, ακόμα και εάν το Ε είναι πολύ μικρότερο από το πεδίο κατάρρευσης (breakdown field) [42][45]. Σε αρκετές μελέτες που έκανε ο Lin Xiang He et al. έδειξε ότι ακόμα και σε ήδη αγώγιμα δίκτυα, τα μονωτικά κομμάτια που υπάρχουν μέσα (isolated clusters) συνεισφέρουν και αυτά στην αγωγιμότητα και εξαιτίας αυτών υπάρχει μακροσκοπικά μη γραμμικότητα στην ηλεκτρική αγωγιμότητα [42][46-49].

Η σχέση που περιγράφει την πυκνότητα ρεύματος σε σχέση το ηλεκτρικό πεδίο όταν έχουμε εκπομπή πεδίου (Internal Field Emission - IFE) είναι η ακόλουθη:

$$j_{IFE}(E)= A\cdot E^{n}\cdot exp(-B/E) \qquad (4.5)$$

όπου **E** : ηλεκτρικό πεδίο.

A:σταθερά που σχετίζεται με την συχνότητα που επαναλαμβάνεται το φαινόμενο σήραγγας, εκφράζει δηλαδή την συχνότητα μεταβάσεων φορέων και ηλεκτρονίων.

B:το μέτρο ενέργειας φραγμού μεταξύ μονωτικής μήτρας και εγκλεισμάτων.

n:σταθερά που παίρνει τιμές 1≤n≤3. Όταν n=2 είμαστε στην ειδική περίπτωση του Fowler-Nordheim tunneling.

Ο όρος *exp(-B/E)* ουσιαστικά είναι η πιθανότητα μετάβασης των φορτισμένων φορέων από τα αγώγιμα εγκλείσματα στο υλικό της μήτρας.

Η αγωγιμότητα που προκύπτει από την εκπομπή πεδίου (IFE) :

$$\sigma_{IFE}(E)= A\cdot E^{n-1}\cdot exp(-B/E) \qquad (4.6)$$

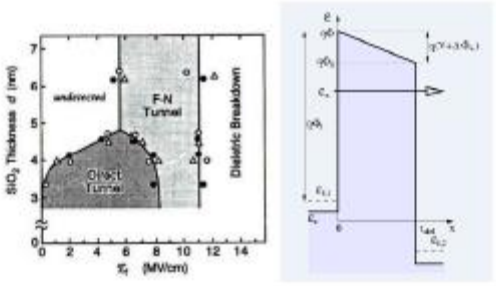
Η συνολική αγωγιμότητα γίνεται $\sigma=\sigma_0+\sigma_{IFE}$, όπου σ_0 είναι η γραμμική αγωγιμότητα που είναι ανεξάρτητη του ηλεκτρικού πεδίου. Επομένως, η συνολική πυκνότητα ρεύματος υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου είναι

$$j(E)=\sigma_0\cdot E + A\cdot E^{n}exp(-B/E) \qquad (4.7)$$

Από τις μετρήσεις που έγιναν έγινε ξεκάθαρο ότι η μη γραμμική αγωγιμότητα εμφανίζεται λιγότερο όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των εγκλεισμάτων και συναντάται σε υψηλά πεδία τάσεων [42].

4.2.5 Μηχανισμός άμεσης σήραγγας

Ο μηχανισμός άμεσης σήραγγας εκδηλώνεται σε μικρά πεδία και σε διηλεκτρικά πολύ λεπτού πάχους (<5nm). Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια βλέπουν όλο το πάχος του διηλεκτρικού ως έναν τραπεζοειδή φραγμό (σχήμα 4-4). Υπάρχουν αναφορές για την ύπαρξη αυτού του μηχανισμού σε νανοσύνθετα υλικά , αλλά κυρίως σε φιλμ πολύ μικρού πάχους (~nm).



Σχήμα 4-4: Εμφάνιση τραπεζοειδούς φραγμού στον μηχανισμό άμεσης σήραγγας.

5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, τα οποία περιέχουν ένα ποσοστό (% κατά βάρος ή κατ' όγκο) κάποιου νανο-εγκλείσματος, μπορούν να παρασκευαστούν με δύο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται *απευθείας ανάμιξη (direct method)* , ενώ η δεύτερη *ανάμιξη έπειτα από αραίωση συμπυκνωμένου διαλύματος (Masterbatch approach).*

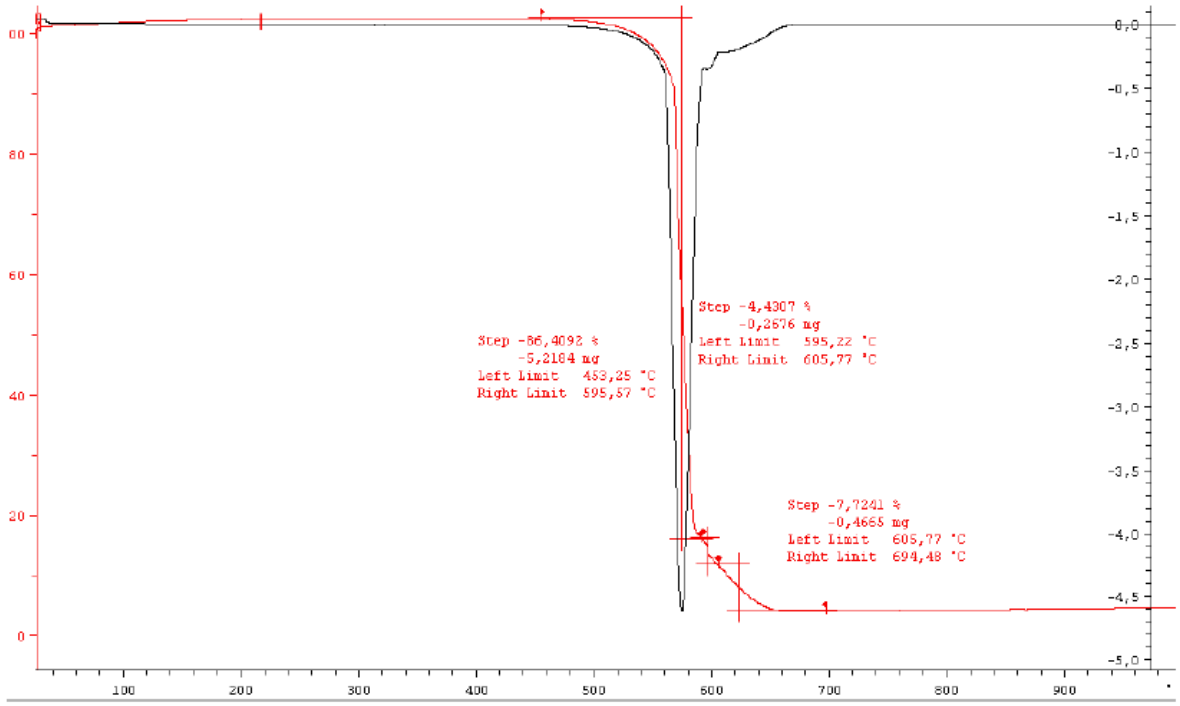
Η πρώτη μέθοδος (direct method) χρησιμοποιείται κυρίως για παρασκευές σε μικρή και ερευνητική κλίμακα καθώς συμπεριλαμβάνει τη σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού απευθείας στην επιθυμητή τελική ποσόστωση.

Η δεύτερη μέθοδος (masterbatch approach) χρησιμοποιείται κυρίως για παρασκευές σε μεγαλύτερη κλίμακα (βιομηχανική), καθώς συμπεριλαμβάνει τη σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού αρχικά με μεγάλη ποσόστωση και μετέπειτα ένα βήμα αραίωσης του εν λόγω συμπυκνωμένου και υψηλής περιεκτικότητας μίγματος με καθαρό υλικό πολυμερούς, τόσο ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική ποσόστωση.

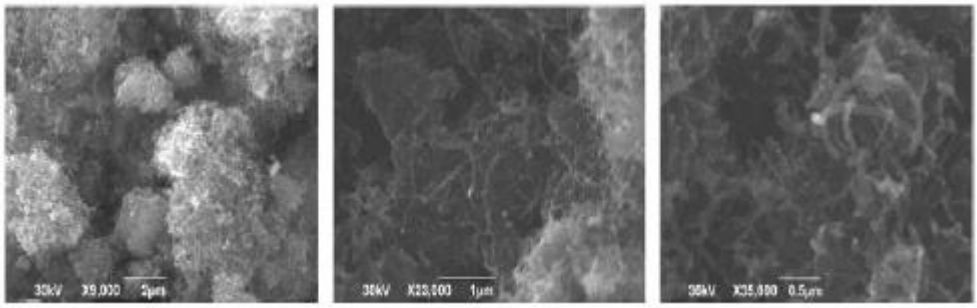
Οι διαφορές των δύο μεθόδων εντοπίζονται τόσο σε τεχνικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο. Αρχικά, έχει παρατηρηθεί πως όταν έχει παραχθεί νανοσύνθετο υλικό σε μία συγκεκριμένη ποσόστωση, η ποιότητα της διασποράς των νανοσωματιδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα είναι καλύτερη, όταν αυτή η ποσόστωση προέκυψε από αραίωση. Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί ότι σε ρητίνες με χαμηλό ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα, η χρονικά παρατεταμένη επιβολή υπερήχων έχει οδηγήσει σε αποδόμηση της μορφολογίας τους και πιο συγκεκριμένα σε ελάττωση του μήκους τους, τη στιγμή που σε ρητίνες με υψηλότερες ποσοστώσεις, δεν έλαβε χώρα κάποια αποδόμηση. Αυτό οφείλεται στο πώς κατανέμονται οι επιφανειακές τάσεις που επιβάλλονται από τις συσκευές ανάδευσης σε μία νανοσύνθετη ρητίνη κατά την επεξεργασία της και πώς αυτές οι τάσεις διαμοιράζονται και δημιουργούν τη διεπιφάνεια μεταξύ του νανοσωματιδίου και της μήτρας. Επίσης, η ενέργεια (π.χ. ηλεκτρική, θερμική ενέργεια) και όλες οι χημικές ουσίες (διαλύτες, επιφανειοδραστικές ουσίες κ.α.) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ρητίνης σε μία ποσόστωση έπειτα από αραίωση, είναι λιγότερες σε σχέση με αυτές που χρειάζονται για την ίδια ποσόστωση σε προσέγγιση απευθείας ανάμιξης, καθώς μειώνεται πολύ ο χρόνος κατεργασίας της ρητίνης. Αυτός είναι ο βασικός λόγος που η εν λόγω προσέγγιση masterbatch χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και κυρίως στον τομέα των βαφών και χρωμάτων (coatings).

5.2 Παρασκευή δειγμάτων που μετρήθηκαν

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Masterbatch με μήτρα εποξικής ρητίνης και εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι πολυφλοιϊκοί και μη τροποποιημένοι με εμπορική ονομασία ONEX MW 1000C1, της εταιρείας Glonatech S.A.. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων αυτών πιστοποιούνται από ενόργανες μεθόδους χαρακτηρισμού. Η καθαρότητά τους προσδιορίζεται με μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (Thermo Gravimetric Analysis) στο 94% ως προς τον καταλύτη (σχήμα 5-1), ενώ από μετρήσεις Σάρωσης Ηλεκτρονικής Μακροσκοπίας (SEM) δείχνουν διαμέτρους 25-30nm (Εικόνα 8) [28]. Η παραγωγή αυτών των νανοσωλήνων γίνεται μέσω Χημικής Εναπόθεσης από Ατμό (CVD).

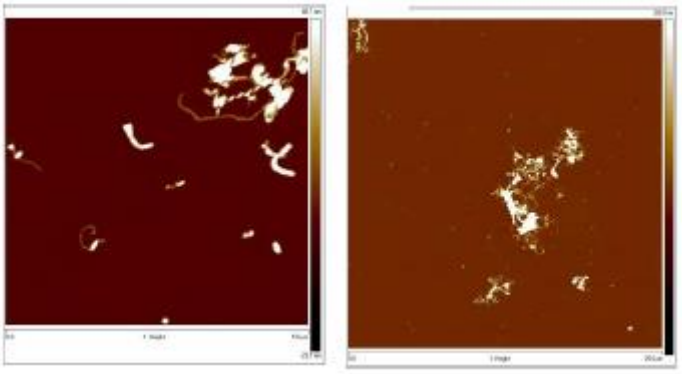


Σχήμα 5-1: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση νανοσωλήνων άνθρακα εμπορικής ονομασίας ONEX MW1000C1



Εικόνα 8: Εικόνες SEM των νανοσωλήνων ONEX MW1000C1

Από μετρήσεις Ατομικής Μικροσκοπίας Δύναμης (AFM) , το μήκος των νανοσωλήνων αυτών εκτιμάται περίπου στα 10μm (εικόνα 9).



Εικόνα 9: Εικόνες AFM των νανοσωλήνων ONEX MW1000C1

Η εποξική ρητίνη όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο 2, είναι μίγμα κατά 50% διφαινόλη Α-επιχλωρυδρίνη , κατά 10-25% φορμαλδεΰδη και πολυμερές με (χλωρομεθύλιο)

οξιράνιο και φαινόλη, και μόνο παράγωγα οξιρανίου κατά 5-10%, με εμπορική ονομασία SP115 Gurit.

Φτιάχνοντας λοιπόν το Masterbatch (εικόνα 10), δηλαδή το μίγμα νανοσωλήνων άνθρακα και εποξικής ρητίνης πριν την αραίωση στα επιθυμητά ποσοστά και σκλήρυνσή του, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές διασποράς.

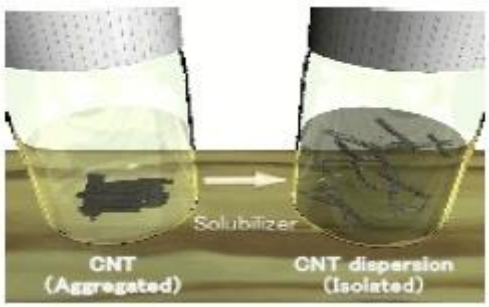


Εικόνα 10: Το μίγμα CNTs/epoxy πριν την τελικά αραίωση και σκλήρυνση.

5.2.1 Υπέρηχος

Αρχικά, το μίγμα τοποθετήθηκε στην συσκευή υπερήχων (sonicator). Με αυτή την τεχνική η ενέργεια των υπερήχων ταράζει τα σωματίδια ενός διαλύματος και αυτό οφείλεται στη διάδοση του υπερήχου μέσω εξασθενημένων κυμάτων που επάγονται στα μόρια του διαλύματος. Πάνω από μια ορισμένη ένταση ισχύος λειτουργίας των υπερήχων υψηλής ενέργειας, δημιουργούνται σπηλαιώσεις (cavities)(έχουν μορφή φυσαλίδας μέσα στο ρευστό) στις περιοχές χαμηλής πίεσης του μεταδιδόμενου κύματος. Μόλις δημιουργηθούν καταρρέουν προκαλώντας έτσι πολύ υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης έντασης και συνεπώς ανάπτυξη ισχυρών διατμητικών τάσεων σε εκείνες τις περιοχές που έγινε η κατάρρευση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κρουστικών κυμάτων , τα οποία προωθούν την απόσπαση των μεμονωμένων νανοσωματιδίων από τα συσσωματώματα [54].

Αυτή η τεχνική είναι ιδανική για τη διασπορά των νανοσωλήνων σε διαλύματα με χαμηλό ιξώδες, όπως το νερό, η αιθανόλη και η ακετόνη. Ωστόσο τα περισσότερα πολυμερή βρίσκονται σε παχύρευστη, υγρή μορφή (όπως και η εποξική ρητίνη), κάτι που καθιστά απαραίτητη την διάλυσή τους ή την αραίωσή τους με διαλύτη , έτσι ώστε να μειωθεί το ιξώδες και να γίνει διασπορά (σχήμα 5-2).

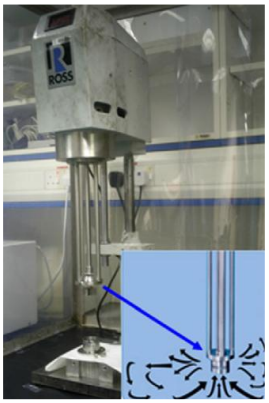


Σχήμα 5-2: Συσσωματωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (αριστερά), διαχωρισμένοι νανοσωλήνες μετά τη χρήση διαλύτη (δεξιά)

Σε περίπτωση που η τεχνική δεν εφαρμοστεί με σωστό τρόπο, μπορεί να γίνει αρκετά επιθετική απέναντι στους νανοσωλήνες και να προκαλέσει βλάβες.

5.2.2 Μηχανική Ανάδευση

Τέλος, το μίγμα μας υπέστη μηχανική ανάδευση. Αυτή η τεχνική είναι συνηθισμένη για διασπορά σωματιδίων σε υγρά διαλύματα. Μετά από συνεχόμενη ανάδευση νανοσωλήνων άνθρακα μέσα σε μήτρα πολυμερούς (εποξική ρητίνη στην περίπτωσή μας), μπορεί να επιτευχθεί μια ικανοποιητική διασπορά [51]. Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες διασπείρονται πιο εύκολα από ό,τι οι μονοφλοιϊκοί. Η διάταξη του αναδευτήρα φαίνεται στην εικόνα 11. Πολλές φορές παρατηρείται συσσωμάτωση μετά από αρκετές ώρες σκλήρυνσης (curing) του υλικού [53]. Στην περίπτωση που υπάρχει πολύ μεγάλη συσσωμάτωση, χρειάζονται υψηλές διατμητικές δυνάμεις που παρέχονται από αναδευτήρα υψηλής ταχύτητας διάτμησης (high shear mixer) σε μία ταχύτητα τουλάχιστον έως 10.000 rpm [52].



Εικόνα 11: Διάταξη αναδευτήρα

5.2.3 Αραίωση Masterbatch

Αφού έγινε διασπορά του μίγματος με τις παραπάνω μεθόδους, πήραμε το μίγμα που δείχνει η εικόνα 10 (batch) και ακολούθησε η μέθοδος Masterbatch, δηλαδή παρασκευάσαμε νανοσύνθετα υλικά , με τις ποσοστώσεις νανοσωλήνων άνθρακα που θέλαμε, κάνοντας αραίωση με εποξική ρητίνη.

Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν είναι:

Πίνακας 4: Περιεκτικότητες δειγμάτων epoxy/CNTs

A/A	CNTs	Ουσίες	Περιεκτικότητα CNTs w/w
REF	-	Epoxy + hardener	0%
EPOXYA03	Pristine MWCNT	Epoxy +xylene +CNTs + hardener	0.3%
EPOXYB05	Pristine MWCNT	Epoxy + xylene +CNTs + hardener	0.5%

EPOXYC07	Pristine MWCNT	Epoxy +xylene +CNTs + hardener	0.7%
EPOXYD1	Pristine MWCNT	Epoxy +xylene +CNTs + hardener	1%

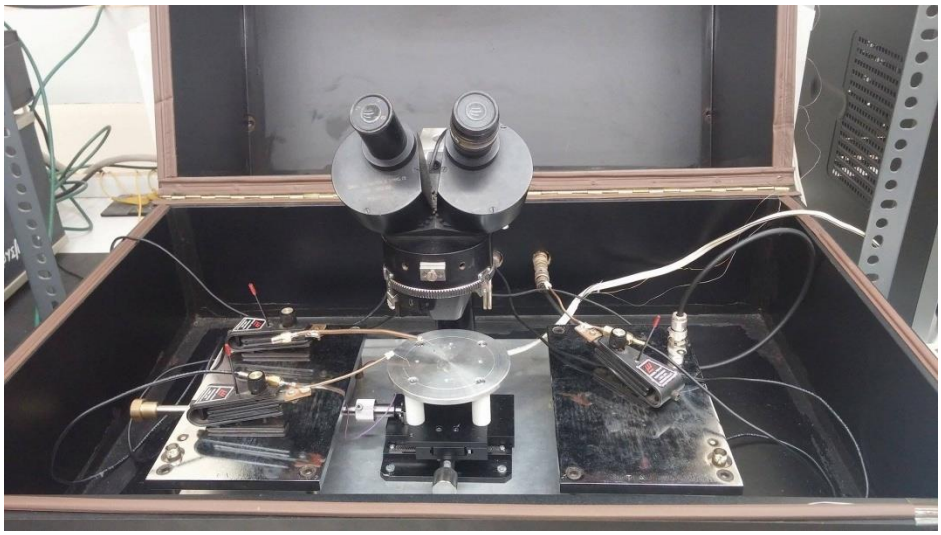
Το δείγμα REF είναι η αναφορά μας (reference) , δηλαδή καθαρή εποξική ρητίνη, χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα.

Αφού φτιάξαμε τα δείγματα με τις αναλογίες που θέλαμε , συμπληρώσαμε μια ουσία σκλήρυνσης και έτσι ξεκίνησε η διαδικασία *cross-linking*.

Τα ποσοστά αυτά επιλέχθηκαν γιατί σκοπός μας ήταν να πετύχουμε το κατώφλι αγωγιμότητας σε χαμηλό ποσοστό CNTs , έτσι ώστε να είναι πιο προσιτό οικονομικά στη βιομηχανία.

5.3 Πειραματική Διάταξη Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού

Για να μελετήσουμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων μας, κάναμε ηλεκτρικό χαρακτηρισμό. Στην διάταξη της εικόνας 12 , μετρήθηκαν χαρακτηριστικές I-V για όλα τα δείγματα και σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 12 Διάταξη οργάνου μέτρησης χαρακτηριστικών I-V

Η μία ακίδα που ακουμπάει τον πάνω οπλισμό τροφοδοτεί με τάση το δείγμα και η άλλη που μπαίνει στον κάτω οπλισμό μετράει το ρεύμα που διαπέρασε το νανοσύνθετο. Το πολυόργανο που τροφοδοτούσε με τάση το δείγμα και μετρούσε το ρεύμα είναι το KEITHLY 487.

6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

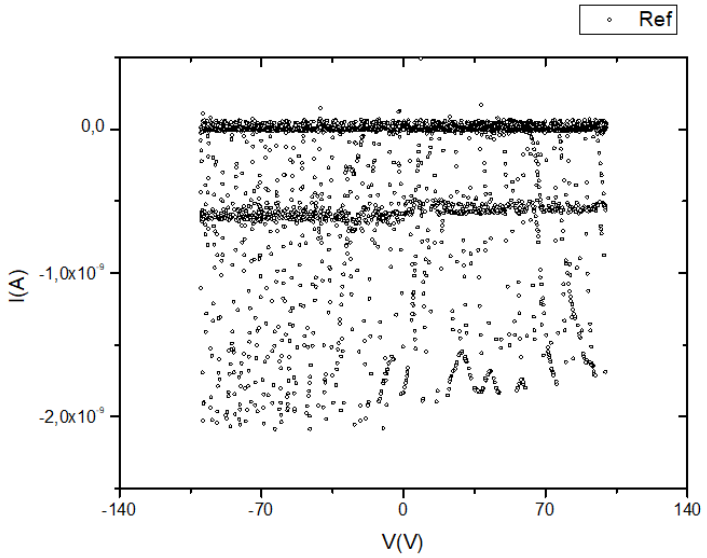
6.1 Χαρακτηριστικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V) των δειγμάτων

6.1.1 Δείγμα REF σε θερμοκρασία T=300K

Όπως είδαμε και στον πίνακα 4 , το δείγμα “REF” δεν περιέχει καθόλου νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι σκέτη εποξική ρητίνη με σκληρυντή και αποτελεί την αναφορά σύγκρισης.

- 1η σάρωση τάσης: από 0 έως 100 V
- 2η σάρωση τάσης: από 100 έως 0 V
- 3η σάρωση τάσης: από 0 έως -100 V
- 4η σάρωση τάσης: από -100 έως 0 V

Σε θερμοκρασία T=300K



Σχήμα 6-1 : Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος REF, με 0% CNTs

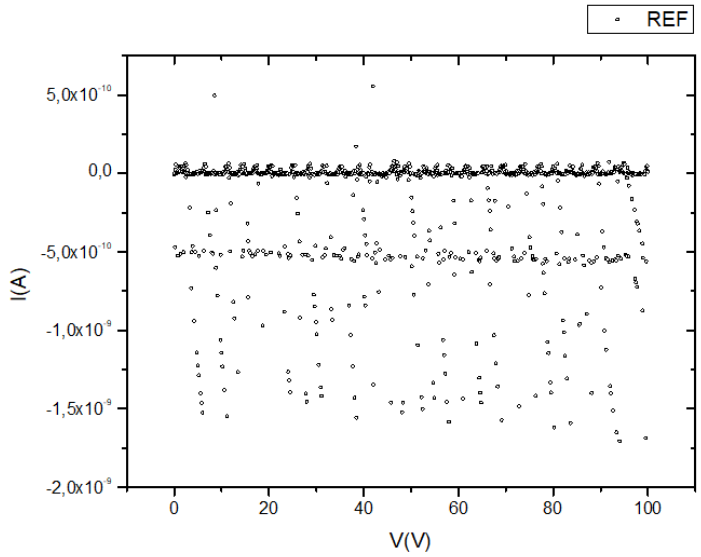
Παρατηρώντας το σχήμα 6-1 , διαπιστώνουμε ότι η εποξική ρητίνη παρουσιάζει μη αγώγιμη συμπεριφορά αφού το ρεύμα διατηρεί μικρές τιμές που κυμαίνονται στα 10^{-11} A. Το ρεύμα που παρατηρούμε , αν κρίνουμε από το σχήμα της γραφικής παράστασης , μας παραπέμπει σε ρεύμα μετατόπισης. Το ρεύμα μετατόπισης ορίζεται μαθηματικά ως ο ρυθμός μεταβολής του ηλεκτρικού πεδίου μετατόπισης, D :

$$\boldsymbol{J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}} \qquad \textbf{(6.1)}$$

αφού D = εE και η διαπερατότητα είναι ε = $\varepsilon_0 \varepsilon_r$,

- ε_r είναι σχετική διαπερατότητα του διηλεκτρικού και
- ε_0 είναι η διαπερατότητα στο κενό (8.854 E-12 Fm^{-1}).

Στην εξίσωση αυτή η χρήση του ε χρησιμοποιείται για την πόλωση του διηλεκτρικού [10].

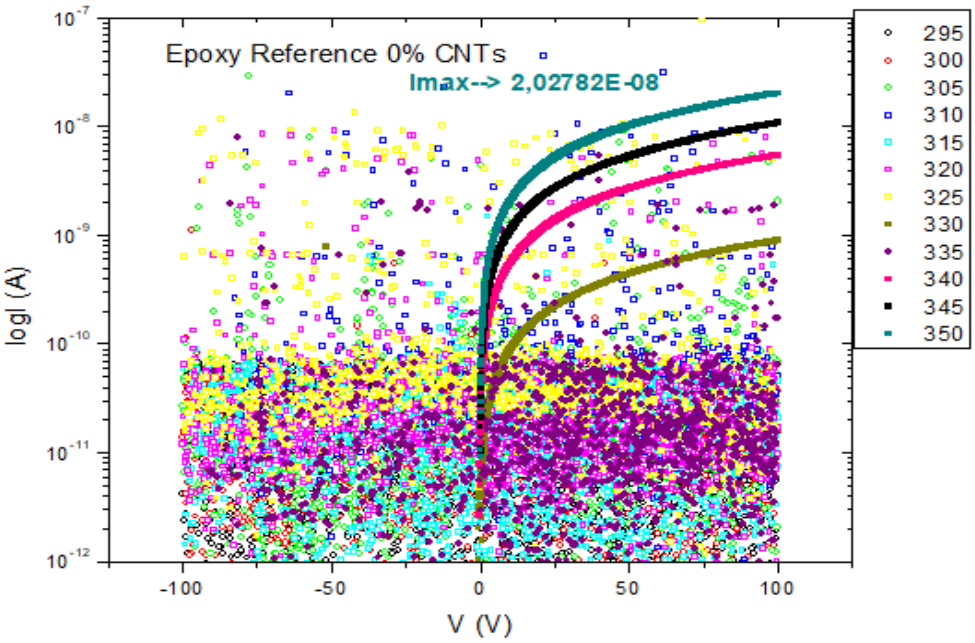


Σχήμα 6-2: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος REF κατά την πρώτη σάρωση.

Παρατηρώντας το σχήμα 6-2 διαπιστώνουμε ότι η χαρακτηριστική αυτή καμπύλη έχει την ίδια μορφή από την πρώτη κιόλας σάρωση, από 0 στα 100 Volt και συνεχίζει να έχει αυτή τη συμπεριφορά.

6.1.2 Δείγμα REF σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Έπειτα πήραμε χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης αλλάζοντας σταδιακά την θερμοκρασία κατά 5 βαθμούς. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6-3:



Σχήμα 6-3: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος REF σε διαφορετικές θερμοκρασίες. (Η θερμοκρασία μετρήθηκε σε μονάδες Kelvin)

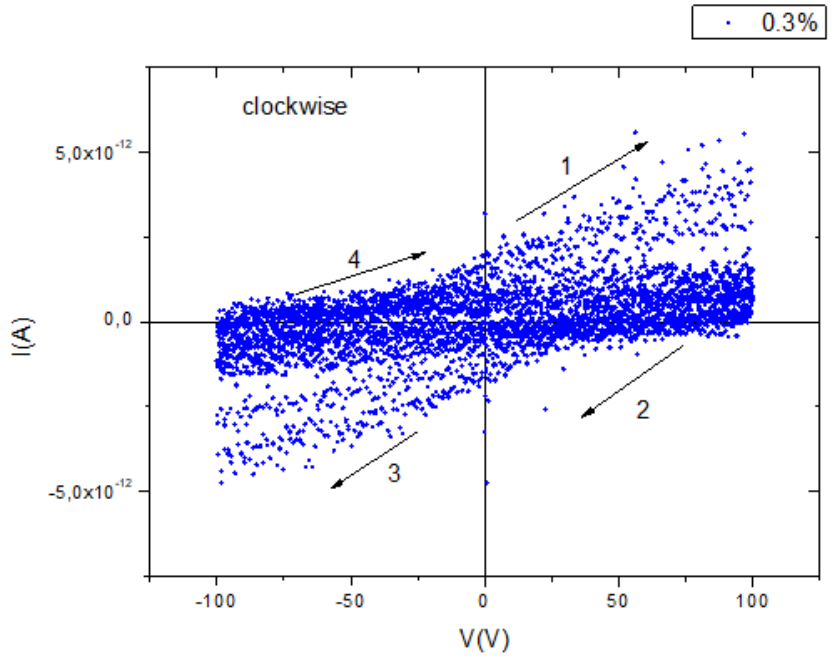
Είναι φανερό πως όσο η θερμοκρασία (T) αυξάνεται, αυξάνεται και η αγωγιμότητα του διηλεκτρικού. Μέχρι τους 335K το ρεύμα κυμαίνεται γύρω από τα 10^{-11} A , όπως και στους 300K. Από τους 340K και πάνω , φαίνεται πως το δείγμα REF αρχίσει και γίνεται

αγώγιμο χωρίς καν την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Το μέγιστο ρεύμα επιτυγχάνεται στους 350K και είναι $I_{max}=2,03\cdot10^{-8}$ A.

6.1.3 Δείγμα EPOXYA03

Το δείγμα EPOXYA03 περιέχει νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.3%. Στους 300K:

- 1η σάρωση τάσης: από 0 έως 100 V
- 2η σάρωση τάσης: από 100 έως 0 V
- 3η σάρωση τάσης: από 0 έως -100 V
- 4η σάρωση τάσης: από -100 έως 0 V



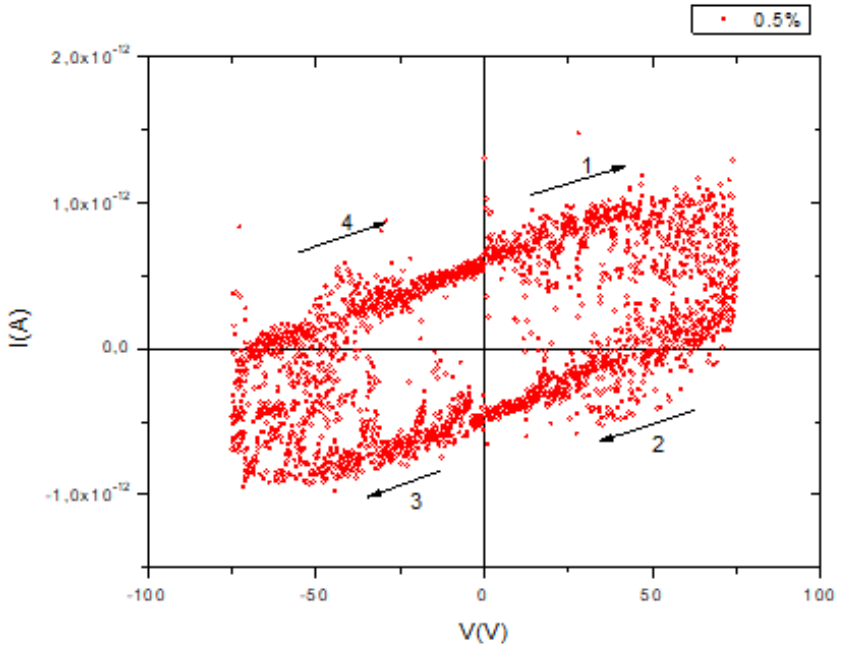
Σχήμα 6-4: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος EPOXYA03, με 0.3% CNTs, σε T=300K.

Η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του δείγματος EPOXYA03, απεικονίζεται στο σχήμα 6-4. Τα βελάκια δείχνουν τις τέσσερις, συνεχόμενες σαρώσεις. Δημιουργείται ένας δεξιόστροφος βρόχος, που δεν περνάει από την αρχή των αξόνων και το ρεύμα είναι της τάξεως των 10^{-12} A. Η φορά που έχει ο βρόχος, που είναι ίδια με τη φορά του ρολογιού. Το ρεύμα είναι χαμηλότερο και από τις τιμές ρεύματος του δείγματος REF. Αυτό είναι κάτι που μπορεί να συμβαίνει λόγω της μικρής περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία δεν οδηγεί σε ικανοποιητική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα. Το μόνο σίγουρο είναι ότι η προσθήκη 0.3% νανοσωλήνων άνθρακα στην εποξική ρητίνη, δεν την καθιστά αγώγιμη.

6.1.4 Δείγμα EPOXYB05

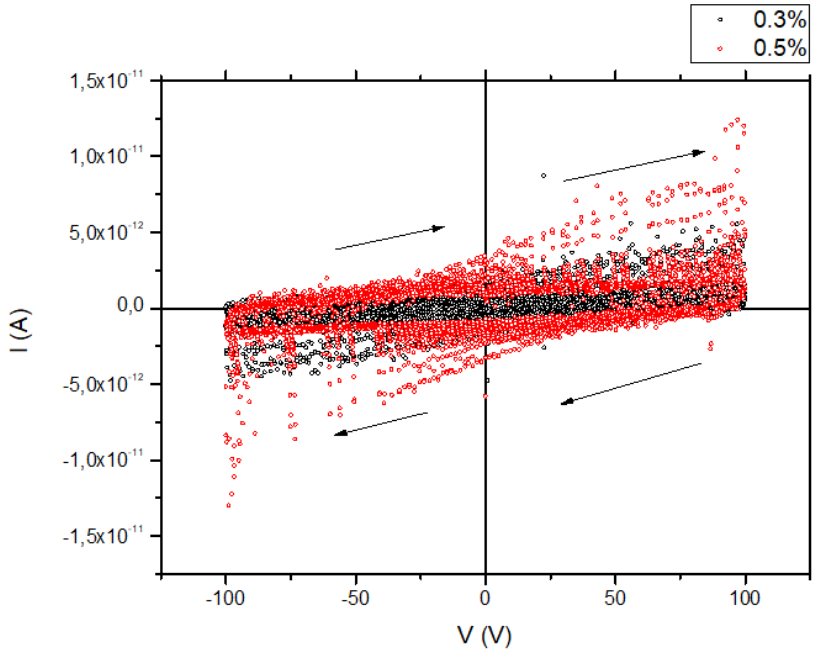
Το δείγμα EPOXYB05 περιέχει νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.5%. Στους 300K:

- 1η σάρωση τάσης: από 0 έως 100 V
- 2η σάρωση τάσης: από 100 έως 0 V
- 3η σάρωση τάσης: από 0 έως -100 V
- 4η σάρωση τάσης: από -100 έως 0 V



Σχήμα 6-5: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος EPOXYB05, με 0.5% CNTs, σε T=300K.

Τα αποτελέσματα της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V του EPOXYB05 ,φαίνονται στο σχήμα 6-5 και ακολουθούν την συμπεριφορά που είχε το δείγμα EPOXYA03. Στο σχήμα 6-6 μπορούμε να δούμε την σύγκριση των δύο δειγμάτων. Και σε αυτή την περίπτωση το ρεύμα είναι πολύ μικρό (~10^{-12} A), κάτι που φανερώνει πως ούτε η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα σε ποσοστό 0.5% , σε εποξική μήτρα, οδηγεί στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



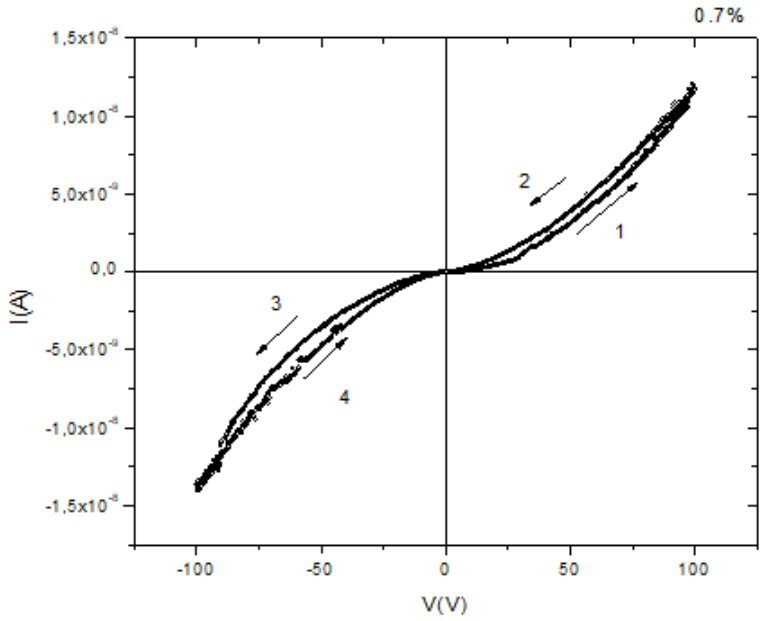
Σχήμα 6-6: Σύγκριση EPOXYA03 και EPOXYB05, σε T=300K

Ωστόσο από το σχήμα 6-6 και συγκρίνοντας τις κλίσεις των δύο καμπύλων, διαπιστώνουμε ότι τώρα που αυξήθηκε το ποσοστό των νανοσωλήνων άνθρακα από 0.3 σε 0.5%, αύξηθηξε ελάχιστα και το ρεύμα.

6.1.5 Δείγμα EPOXYC07

Το δείγμα EPOXYC07 περιέχει νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0.7% και θερμοκασία T=300K.

- 1η σάρωση τάσης: από 0 έως 100 V
- 2η σάρωση τάσης: από 100 έως 0 V
- 3η σάρωση τάσης: από 0 έως -100 V
- 4η σάρωση τάσης: από -100 έως 0 V

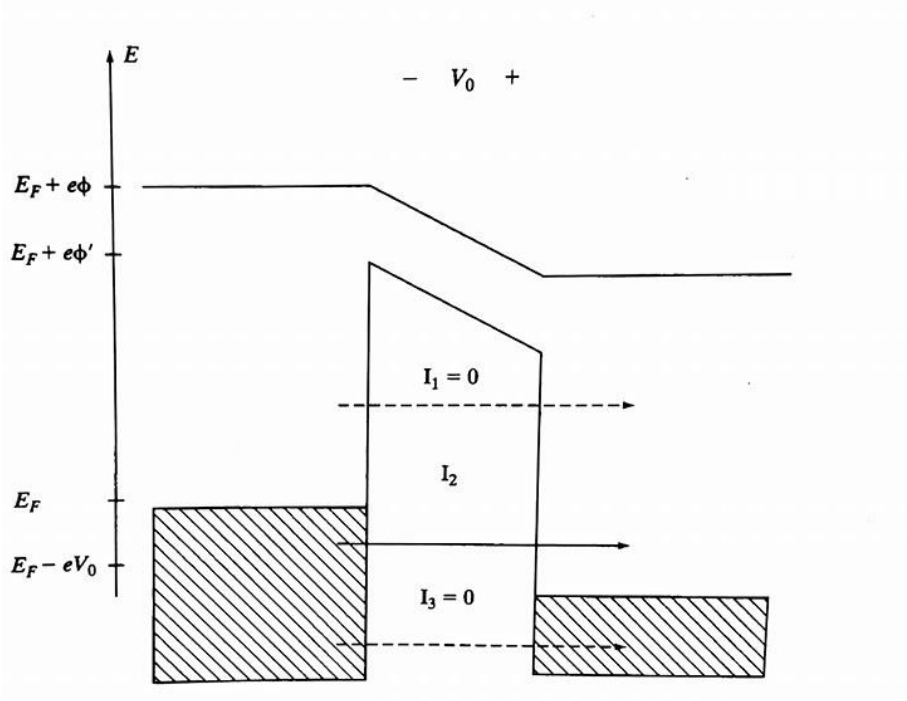


Σχήμα 6-7: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος EPOXYC07, με 0.7% CNTs, σε T=300K

Α) Αύξηση αγωγιμότητας με την επιβολή ηλεκτρικής τάσης

Από την χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του EPOXYC07 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η επιβαλλόμενη ηλεκτρική τάση, αυξάνεται και το ηλεκτρικό ρεύμα και είναι της τάξεως των 10^{-8} A με I_{max}=1.19E-8 A, για V=99.6V κατά την σάρωση 2. Η αύξηση της αγωγιμότητας σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα, είναι φανερή και είναι 4 τάξεις πάνω. Αυτό μας δείχνει ότι το νανοσύνθετο έχει περάσει στην αγώγιμη φάση χωρίς να είμαστε σίγουροι για το ακριβές percolation threshold.

Όσον αφορά στα νανοσύνθετα υλικά, όταν η απόσταση μεταξύ των γειτονικών εγκλεισμάτων είναι μικρή (όχι όμως σε επαφή) , εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο εμφανίζεται ένα ρεύμα σήραγγος το οποίο είναι εξαρτώμενο από την ένταση του πεδίου [3][42]. Τα ηλεκτρόνια βλέπουν έναν τριγωνικό φραγμό δυναμικού ορισμένου ύψους, λόγω της ύπαρξης του υψηλού ηλεκτρικού πεδίου. Μια περαιτέρω αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου δημιουργεί μείωση του πλάτους αυτού του τριγωνικού φραγμού, έτσι, αρκετά ηλεκτρόνια μπορούν να μετακινηθούν ξεπερνώντας τον ενεργειακό φραγμό που δημιουργεί το μονωτικό ενδιάμεσα. Έχει δηλαδή την ίδια συμπεριφορά με επαφή MIM (metal-insulator-metal) (σχήμα 6-8).



Σχήμα 6-8: Επαφή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου: διαμόρφωση ενεργειακών ζωνών μετά την εφαρμογή δυναμικού V_0. Όπου E_F=ενέργεια Fermi, εφ=έργο εξαγωγής , εφ=ανηγμένο έργο εξαγωγής. [3]

Β) *Αριστερόστροφος βρόχος.*

Στο δείγμα EPOXYC07 παρατηρείται ένας αριστερόστροφος βρόχος. Πιο αναλυτικά, από το σχήμα 6-7 παρατηρείται στο 1ο τεταρτημόριο η παρθενική καμπύλη (σάρωση 1) του συστήματος η οποία εκφράζει την αρχική απόκριση του ρεύματος στην πρώτη αύξηση της ηλεκτρικής τάσης από 0 έως 100V. Στη συνέχεια, ενώ η τιμή τάσης μειώνεται από τα 100 στα 0V (σάρωση 2, σχήμα 6-7) βλέπουμε ότι το ρεύμα σημειώνει μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με αυτές τις 1ης σάρωσης. Αντίστοιχη συμπεριφορά γίνεται αντιληπτή και στο 3ο τεταρτημόριο , πιο συγκεκριμένα κατά την 3η σάρωση που η τάση πάει από τα 0 στα -100V το ρεύμα αυξάνεται και κατά την επιστροφή (4η σάρωση) το ρεύμα παρουσιάζει υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτές τις 3ης σάρωσης. Έτσι λοιπόν δημιουργείται ένας βρόχος. Υπάρχουν ελάχιστες μελέτες που αναφέρουν την ύπαρξη αριστερόστροφων βρόχων, αλλά δύο συγκεκριμένες έχουν πολλά κοινά στοιχεία με το δικό μας υλικό. Σε μελέτη που έγινε από την Π.Μιμηγιάννη και την ομάδα της, πάνω σε PDMS με CNTs παρατηρήθηκε ακριβώς η ίδια συμπεριφορά [1]. Το ίδιο αναφέρεται και στην δημοσίευση της ομάδας του B.Biswas η οποία μελέτησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε PMMA με CNTs [64]. Σε όλες τις περιπτώσεις το κοινό στοιχείο είναι η συμμετοχή νανοσωλήνων άνθρακα. Στην πρώτη περίπτωση δε, το PDMS+CNTs εμφανίζει άλλο ένα κοινό με το δικό μας EPOXY+CNTs: ο αριστερόστροφος βρόχος γίνεται εμφανής από ένα συγκεκρίμενο ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα και άνω, στο οποίο ποσοστό αυξάνει κατά πολύ και η αγωγιμότητα. Το συγκεκριμένο αυτό ποσοστό μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι πολύ κοντά στο percolation threshold το οποίο θα αναλυθεί παρακάτω.

Στην προσπάθεια να εξηγηθεί αυτή η ιδιαιτερότητα των νανοσύνθετων υλικών θα μελετήσουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που διέπουν το δείγμα EPOXYC07 στην ενότητα 6.2.

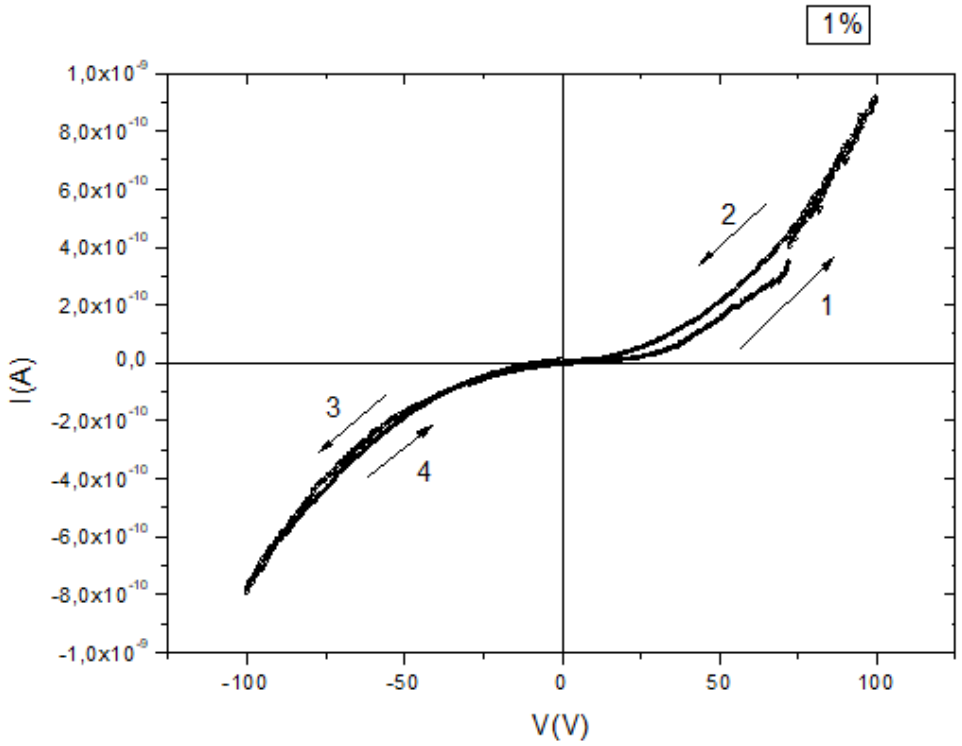
Γ) *Διέλευση από την αρχή των αξόνων*

Κάτι που δεν το είδαμε στα προηγούμενα δείγματα είναι πως το EPOXYC07 περνάει πολύ κοντά από το σημείο (0,0). Δηλάδη όταν δεν υπάρχει τάση το δείγμα δεν προσφέρει και ρεύμα. Αξιοσημείωτο είναι ότι στα REF, EPOXYA03 και EPOXYB05 φαίνεται ότι στην ίδια μηδενική τάση υπάρχει ένα μικρό ρεύμα., το οποίο όπως εξηγήσαμε στην ενότητα 6.1.1 οφείλεται σε μεταβατικά ρεύματα.

6.1.6 Δείγμα EPOXYD1

Το δείγμα EPOXYD1 περιέχει νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 1% και θερμοκασία T=300K.

- 1η σάρωση τάσης: από 0 έως 100 V
- 2η σάρωση τάσης: από 100 έως 0 V
- 3η σάρωση τάσης: από 0 έως -100 V
- 4η σάρωση τάσης: από -100 έως 0 V



Σχήμα 6-9: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του δείγματος EPOXYD1, με 1% CNTs, σε T=300K

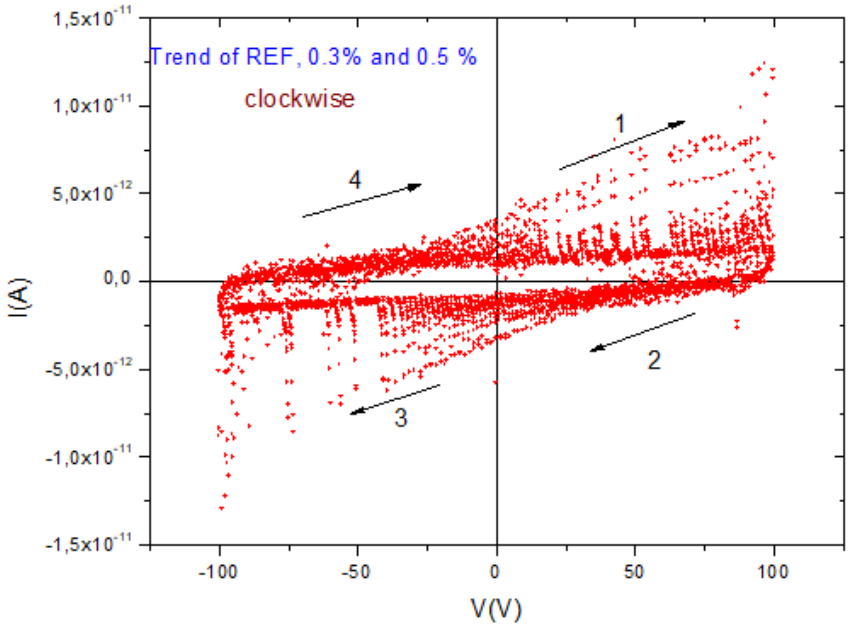
Αυξάνοντας το ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα στο 1% μέσα στην εποξική μήτρα, παρατηρείται στην χαρακτηριστική καμπύλη τάσεως-ρεύματος ότι το ρεύμα κυμαίνεται στην τάξη των 10^{-10} A . Συγκρίνοντας με τα προηγούμενα δείγματα βλεπουμε ότι το EPOXYD1 έχει ανάλογη συμπεριφορά με το EPOXYC07 , με τη διαφορά ότι το ρεύμα μειώνεται κατά 2 τάξεις μεγέθους. Σε πολλές δημοσιεύσεις έχει γίνει αναφορά πως από ένα ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα και πάνω το ρεύμα μειώνεται [41][65]. Αιτία αυτού του φαινομένου είναι η δημιουργία συσσωματωμάτων (agglomerations) λόγω της μεγάλης ποσότητάς τους.

6.2 Σύγκριση όλων των δειγμάτων

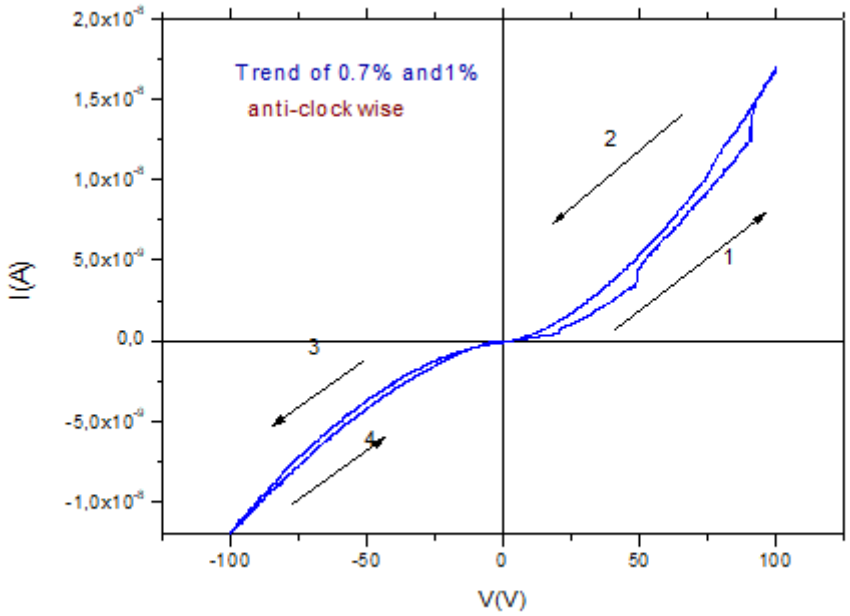
Από τις παρατηρήσεις που προαναφέραμε μπορούμε να αντιληφθούμε πως τα δείγματα μας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν τα δείγματα REF,EPOXYA03, EPOXYB05 τα οποία μπορούμε να πούμε ότι παρουσίαζουν μονωτική συμπεριφορά, και στην δεύτερη έχουμε τα EPOXYC07, EPOXYD1 που είναι αγώγιμα.Επίσης παρατηρούμε ότι ανάλογα με την κατηγορία που ανήκουν δημιουργούν και μία τάση (trend) σχετικά με την χαρακτηριστική καμπύλη I-V (Πίνακας 5, Σχήματα 6-10 και 6-11) .

Πίνακας 5: Σύγκριση όλων των δειγμάτων

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	**ΟΜΑΔΑ 1** ***REF, 0.3 % , 0.5%***	**ΟΜΑΔΑ 2** ***0.7% ,1%***
Διέλευση από (0,0)	ΟΧΙ	ΝΑΙ
Φορά Βρόχου	Δεξιόστροφος	Αριστερόστροφος
I_{max}	~10^{-11} Ampere (0.5%)	~10^{-8} Ampere (0.7%)
Συμπεριφορά	Μονωτική	Αγώγιμη

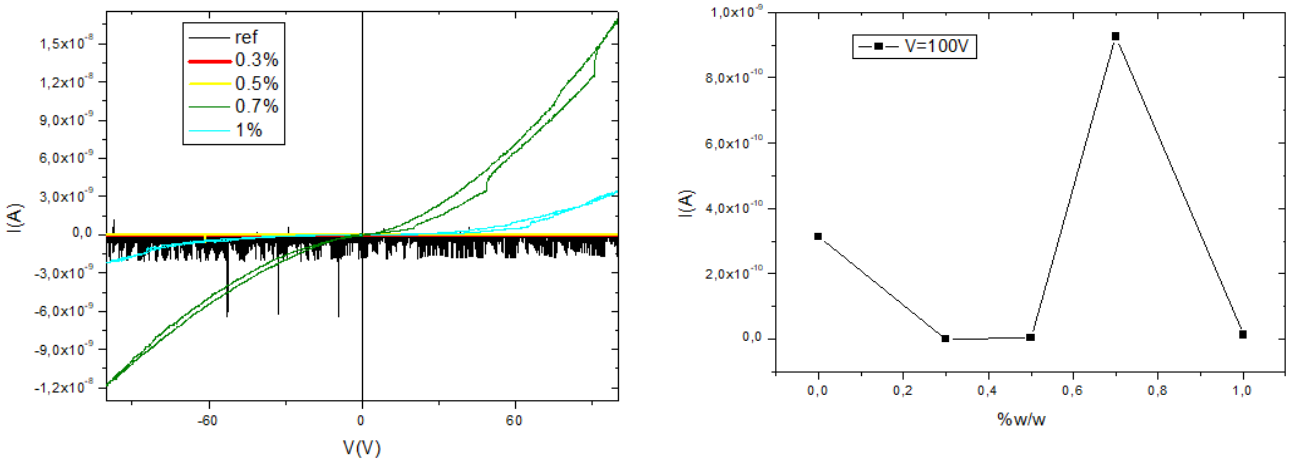


Σχήμα 6-10: Τάση (trend) της ομάδας 1.



Σχήμα 6-11: Τάση (trend) της ομάδας 2.

Στο σχήμα 6-12 φαίνεται ξεκάθαρα η διαφορά του ρεύματος στα διαφορετικά δείγματα. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι το **ποσοστό 0.7%** (δείγμα EPOXYC07) είναι αυτό που πλησιάζει το **percolation threshold.** Με τα μέσα που διαθέτουμε δεν μπορούμε να είμαστε ακριβείς, αλλά παρατηρώντας την συμπεριφορά όλων των δειγμάτων



Σχήμα 6-12: (Αριστερά) σύγκριση των καμπυλών I-V όλων των δειγμάτων, (δεξιά) σύγκριση της τιμής του ρεύματος για τάση V=100V.

είναι εμφανές ότι σε αυτό το ποσοστό CNTs σε εποξική ρητίνη, το νανοσύνθετο κάνει ένα peak ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

6.3 Μηχανισμοί αγωγιμότητας για το δείγμα EPOXYC07

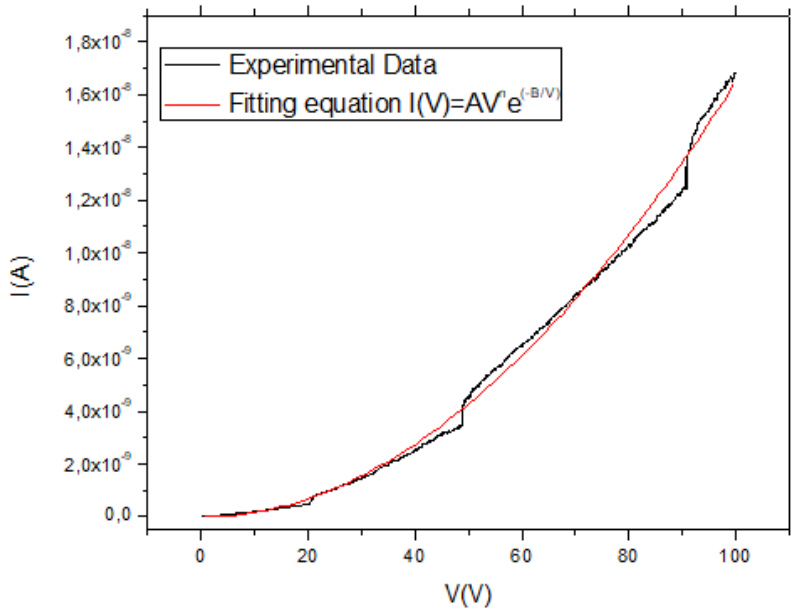
Για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά του δείγματος που είναι κοντά στο percolation threshold, όπως είπαμε, θα πρέπει να προσεγγίσουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που το διέπουν. Θα διερευνήσουμε τις θετικές τάσεις 0→100Volt (σάρωση 1) και

100→0 Volt (σάρωση 2). Ανακεφαλαιώνοντας τη θεωρία από την ενότητα 4 βλέπουμε στον παρακάτω πίνακα τις εξισώσεις που αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό:

Πίνακας 6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Μηχανισμοί	**Σχέση**
Γενικός τύπος για νανοσύνθετα (linear-nonlinear)	$I(V) = G \cdot V + A \cdot V^{N} \cdot \exp^{(-B/V)}$ (6.1)
Τυχαίων Αλμάτων (Hopping)	$I(V) = A \cdot V \cdot \exp^{(B \cdot V)} + G \cdot V$ (6.2) $\log(I/V)=A+V*B$
Εκπομπή πεδίου (Internal Field Emission)	$I(V) = A \cdot V^{N} \cdot \exp^{(-B/V)}$ (6.3)
Εκθετικός Νόμος	$I(V) = A \cdot V^{N}$ (6.4)
Ωμικός μηχανισμός αγωγιμότητας	$I(V) = A + B \cdot V$ (6.5)
Fowler-Nordheim	$I/V^2 = A \cdot \exp^{(-B/V)}$ (6.6)

6.3.1 Πρώτη σάρωση 0→100Volt του EPOXYC07



Σχήμα 6-13: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A \cdot V^{n} \cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-100V.

Η προσαρμογή της εξίσωσης (6.3) στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστικής I-V , για την 1η σάρωση στην περιοχή θετικών τάσεων , έδωσε τις ακόλουθες τιμές στις παραμέτρους της εξίσωσης (Πίνακας 7):

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-100V.

Equation	$I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$	**Internal Field Emission**	
Adj. R-Square	0,99434	Voltage Region **0→100V**	
		Value	Standard
Παράμετροι	A	2,70226E-12	4,35444E-13
	B	3,26703	1,96357
	n	**1,89946**	0,03051

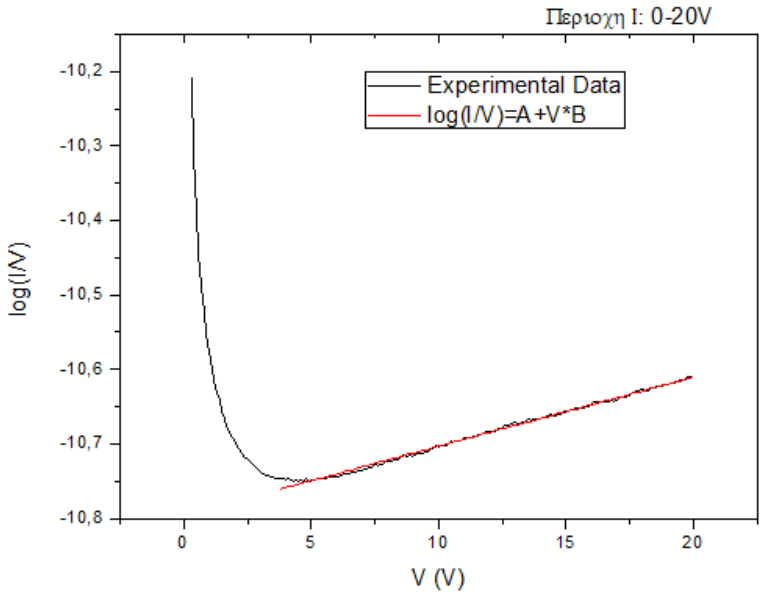
Η εξίσωση (6.3) που δείχνει μηχανισμό αγωγιμότητα εκπομπής πεδίου (Internal Field Emission) εφαρμόζει κατά 99,4% στην πειραματική καμπύλη, οπότε μπορούμε να ισχυριστούμε ότι αυτός είναι ο μηχανισμός αγωγιμότητας που διέπει το δείγμα μας, τουλάχιστον κατά την πρώτη σάρωση που έχουμε άυξηση της τάσης. Αν δούμε όμως τον δείκτη n , παρατηρούμε ότι προσεγγίζει τον αριθμό 2 (n=1,899≈2), άρα πάμε στην υποπερίπτωση της εκπομπής πεδίου : Fowler-Nordheim tunneling , σχέση (6.6).

Κοιτάζοντας όμως πιο προσεκτικά την πειραματική I-V της πρώτης σάρωσης αντιλαμβανόμαστε ότι έχουμε 4 υποπεριοχές:

- Περιοχή I : 0→20 V
- Περιοχή II: 20→48 V
- Περιοχή III: 48→90 V
- Περιοχή IV: 90→100V

Έτσι λοιπόν μελέτησαμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας για την κάθε υποπεριοχή χωριστά:

6.3.1.1 Περιοχή I : 0→20 V



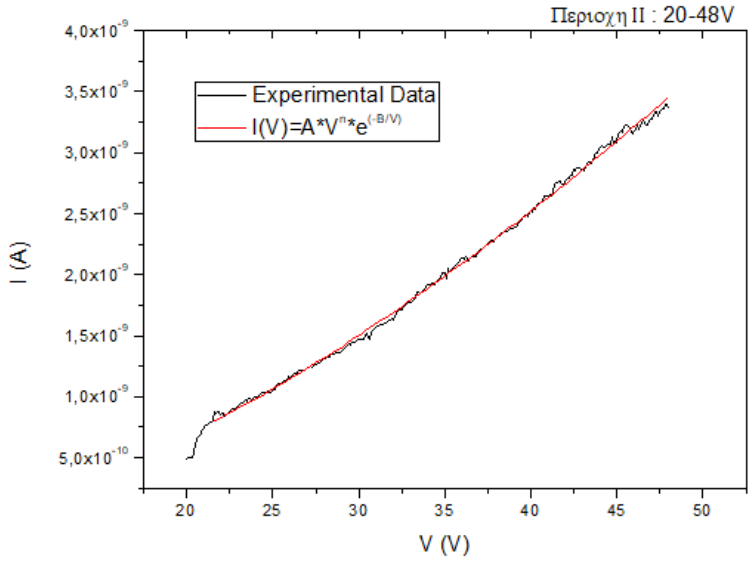
Σχήμα 6-14: Προσαρμογή της εξίσωσης $\log(I/V)=A+B\cdot V$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-20V.

Στην πρώτη υποπεριοχή φαίνεται να έχουμε μηχανισμό τυχαίων αλμάτων (hopping) σύμφωνα με τη σχέση (6.2) η οποία προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα κατά 99,53%. Φαίνεται μια λογική εκδοχή αφού ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται σε χαμηλές περιοχές τάσεων.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης log(I/V)=V·B+A στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 0-20V.

Equation	**log(I/V)=V·B+A**	**Hopping**	
Adj. R-Square	0,99532	Voltage Region **0→20V**	
		Value	Standard Error
Παράμετροι	A	-10,79587	6,3914E-4
	B	0,00927	4,99465E-5

6.3.1.2 Περιοχή II : 20→48 V



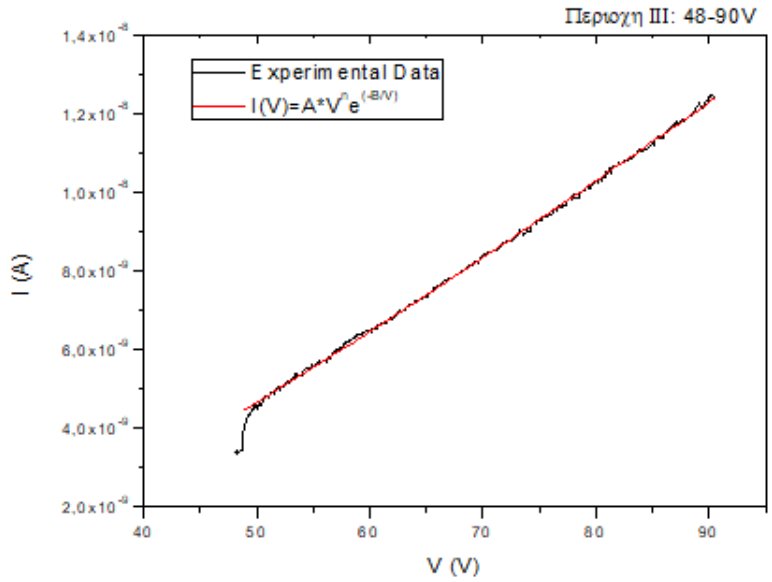
Σχήμα 6-15: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^{n}\cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 20-48V.

Για τάση από 20V έως 48V το δείγμα EPOXYC07 διέπεται από μηχανισμό αγωγιμότητας εκπομπής πεδίου, καθώς η σχέση (6.3) προσαρμόζεται στην πειραματική καμπύλη κατά 99,84% και με n=1.48 . Επομένως αυτή η περιοχή ακολουθεί τον μηχανισμό αγωγιμότητας που διέπει όλη την πρώτη σάρωση όπως δείξαμε στην ενότητα 6.3.1 αλλά με μικρότερο δείκτη n.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 20-48V.

Equation	**$I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$**	**Internal Field Emission**	
Adj. R-Square	0,99836	Voltage Region 2**0**→**48V**	
		Value	Standard error
Παράμετροι	A	1,38594E-11	2,97182E-12
	B	10,98647	1,65764
	n	**1,48466**	0,04615

6.3.1.3 Περιοχή III : 48→90 V



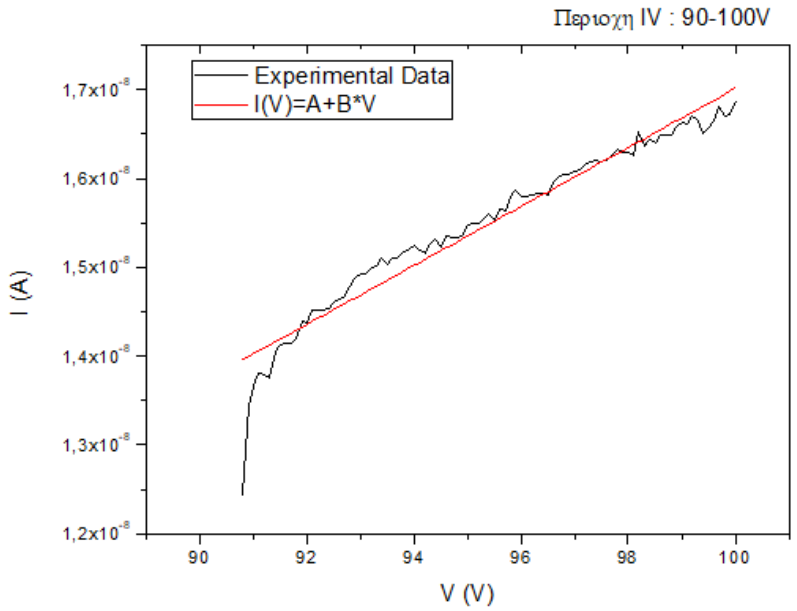
Σχήμα 6-16: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 48-90V.

Παρατηρούμε πως και στην τρίτη υποπεριοχή προσαρμόζεται πολύ καλά η εξίσωση (6.3) που μας δείχνει ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι internal field emission (εκπομπή πεδίου), μόνο που αλλάζει ο δείκτης n. Στον πίνακα 10 φαίνονται αναλυτικά οι τιμές όλων των παραμέτρων.

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 48-90V

Equation	**$I(V)=A\cdot V^n\cdot e^{(-B/V)}$**	**Internal Field Emission**	
Adj. R-Square	0,99924	Voltage Region **48**→**90V**	
		Value	Standard Error
Παράμετροι	A	2,25411E-10	3,37397E-11
	B	42,99704	2,00263
	n	**0,99473**	0,02813

6.3.1.4 Περιοχή IV : 90→100 V



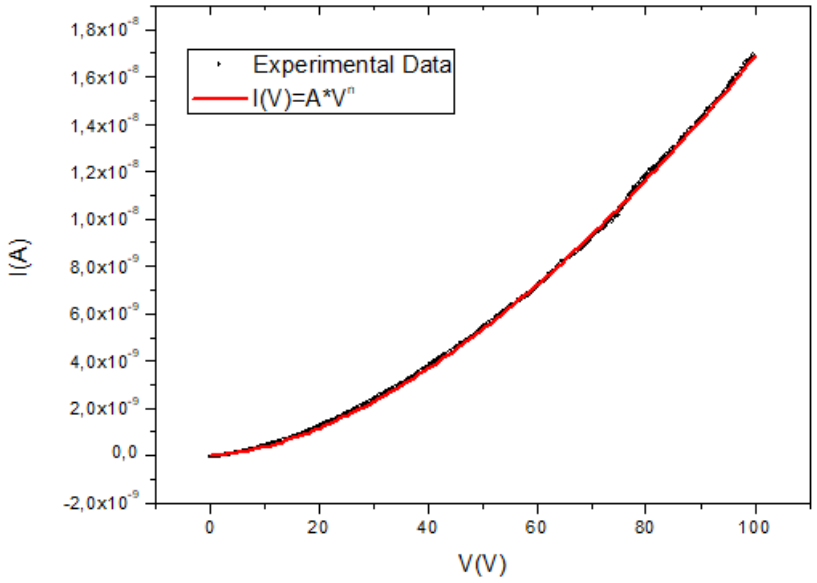
Σχήμα 6-17: Προσαρμογή της εξίσωσης I(V)=B·V+A στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 90-100V.

Στις μεγαλύτερες τάσεις ο μηχανισμός δεν είναι ξεκάθαρος. Αυτός που πλησιάζει περισσότερο με ποσοστό σύγκλισης 94% είναι ο ωμικός (σχέση 6.5). Ο ωμικός αυτός μηχανισμός που εμφανίζεται στις μεγάλες τάσεις , έχει ως αποτέλεσμα γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης. Η αύξηση της ηλεκτρικής τάσης σε συνδυασμό με την επιβολή υψηλότερων μηχανικών τάσεων οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου Joule στο EPOXYC07 . Έχουμε δηλαδή αύξηση της θερμοκρασίας του αντιστάτη (του νανοσύνθετού μας σε αυτή την περίπτωση), κάτι που αυξάνει την ευκινησία τον φορέων αγωγιμότητας. Οπότε κατά τη μείωση της τάσης υπάρχει αύξηση της αγωγιμότητας λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και έτσι οδηγούμαστε σε αριστερόστροφο βρόχο, όπως διαπιστώσαμε και από την πειραματική χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως του EPOXYC07.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης I(V)=B·V+A στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 90-100V

Equation	**I(V)=B·V+A**	**Ohmic**	
Adj. R-Square	0,94096	Voltage Region **90→100V**	
		Value	Standard Error
Παράμετροι	A	-1,61686E-8	8,26624E-10
	B	3,31783E-10	8,66139E-12

6.3.2 Δεύτερη σάρωση 100→0 Volt του EPOXYC07



Σχήμα 6-18: Προσαρμογή της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n$ στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσεως για το νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 100-0V.

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής της εξίσωσης $I(V)=A\cdot V^n$ στα πειραματικά δεδομένα της χαρακτηριστική καμπύλης ρεύματος-τάσης, για νανοσύνθετο υλικό EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/EPOXY) στην περιοχή τάσεων 100-0V.

Equation	**$I(V)=A\cdot V^n$**	**Power Law**	
Adj. R-Square	0,99974	Voltage Region **100→0V**	
		Value	Standard Error
Παράμετροι	A	8,00129E-10	4,77759E-14
	n	**1,66219**	0,00134

Η δεύτερη σάρωση είναι το αποτέλεσμα της πρώτης. Όπως έχουμε ήδη πει, μόλις η τάση φτάσει στο μέγιστο (100V) και αρχίζει πάλι να πέφτει, το δείγμα EPOXYC07 (καθώς και το EPOXYD1) εμφανίζει μεγαλύτερα ρεύματα από ό,τι στην προηγούμενη σάρωση τάσης και δημιουργείται ο αριστερόστροφος βρόχος. Στην προσπάθεια εύρεσης του μηχανισμού αγωγιμότητας της καμπύλης ρεύματος-τάσης για τη σάρωση 2, διαπιστώσαμε πως η σχέση $I(V)=A\cdot V^n$ περιγράφει πολύ ικανοποιητικά την πειραματική καμπύλη, σε ποσοστό 99,97% και δείκτη n=1,66.

6.4 Ανακεφαλαίωση και συμπεράσματα

Επεξεργάζοντας, λοιπόν, τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης που έγιναν στα δείγματα εποξικής ρητίνης/νανοσωλήνων άνθρακα, με διαφορετικά ποσοστά νανοσωλήνων, καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

1. Τα δείγματα με ποσοστό 0%, 0.3% και 0.5% w/w CNTs/ epoxy resin [ομάδα 1] , παρουσιάζουν μονωτική συμπεριφορά, καθώς επίσης και παρόμοια χαρακτηριστική καμπύλη I-V (σχήμα 6-10).
2. Τα δείγματα με ποσοστά 0.7% και 1% w/w CNTs/epoxy resin [ομάδα 2], εμφανίζουν αγώγιμη συμπεριφορά και παρόμοια χαρακτηριστική I-V (σχήμα 6-11).
3. Στο δείγμα EPOXYC07 (0.7% w/w CNTs/epoxy) εμφανίζεται το μέγιστο ρεύμα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και διαφέρει από τα ρεύματα των δειγμάτων της ομάδας 1 κατά 4 τάξεις μεγέθους!
4. Το κατώφλι αγωγιμότητας στην εποξική ρητίνη είναι πολύ κοντά στο 0.7% w/w CNTs.
5. Για ποσοστά μεγαλύτερα του 0.7%w/w, η αγωγιμότητα μειώνεται και αυτό εξηγείται με την πιθανή δημιουργία συσσωματωμάτων λόγω κακής διασποράς.
6. Τα δείγματα της ομάδας 1 παρουσιάζουν δεξιόστροφο βρόχο , ενώ της ομάδας 2 αριστερόστροφο. Δηλαδή στην ομάδα 2 οι τιμές του ηλεκτρικού ρεύματος κατά τη μείωση (σάρωση 2) της ηλεκτρικής τάσης είναι υψηλότερες σε σχέση με τις τιμές ρεύματος κατά την παρθενική αύξηση της τάσης(σάρωση 1). Αυτό υποδηλώνει πως κατά την πρώτη σάρωση συμβαίνει ένα φαινόμενο που αυξάνει το ρεύμα και εκδηλώνεται κατά την επιστροφή (σάρωση 2).
7. Τα δείγματα της ομάδας 2 για τάση V=0V δεν άγουν ρεύμα, ενώ αυτά τις ομάδας Α δείχνουν κάποιο μικρό ρεύμα. Αυτό μας υποδεικνύει πως στα δείγματα με τα μικρά ποσοστά νανοσωλήνων (ομάδα 1) υπάρχουν μεταβατικά ρεύματα.
8. Μηχανισμοί αγωγιμότητας του δείγματος EPOXYC07:

Πίνακας 13: Μηχανισμοί αγωγιμότητας του EPOXYC07

0→100V		Fowler-Nordheim tunneling
	0→20V	Hopping
	20→48V	Internal Field Emission
	48→90V	Internal Field Emission
	90→100	Ohmic
100→0V		Power Law

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	**Ελληνικός Όρος**
Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες Άνθρακα
Fullerenes	Φουλερένια
Allotropes	Αλλότροπες μορφές
Buckball	Σφαιρικού τύπου
zing-zang CNT	ΝΑ μαιάνδρου
armchair CNT	ΝΑ ανάκλιντρου
chiral CNT	ΝΑ χειρόμορφος
Chemical Vapor Deposition	Χημική Εναπόθεση Ατμών
Agglomeration	συσσωμάτωση
Tunneling	φαινόμενο σήραγγας
Applications	Εφαρμογές
breakdown	κατάρρευση
Scanning Electron Microscope	Σάρωση Ηλεκτρονικής Μακροσκοπίας
Atomic Force Microscopy	Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης
Barrier – limited	Περιορισμός από φράγματα δυναμικού
Bulk – limited	Περιορισμός από τη δομή του υλικού
Fowler-Nordheim tunneling	Φαινόμενο σήραγγας Fowler – Nordheim
Hopping conduction	Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου
Breakdown field	Πεδίο κατάρρευσης
High shear mixer	Αναδευτήρας υψηλής διάτμησης
Sonicator	Συσκευή υπερήχων
Metal-non-metal transition	Μετάβαση από μέταλλο σε μη-μέταλλο
Regular function	Κανονική συνάρτηση
Ferromagnetic phase transition theory	Θεωρία μετάβασης σιδηρομαγνητικής φάσης
Fractal nature	Μορφοκλασματική φύση
Random walk	Τυχαία κίνηση
Ant in a labyrinth	Μυρμήγκι σε λαβύρυνθο
Non polar	Μη πολικό
Polar	Πολικό
Dielectric materials	Διηλεκτρικά υλικά
Insulator	Μονωτής
Metal	Μέταλλο

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

CNT	Carbon Nanotube
NA	Νανοσωλήνες Άνθρακα
TEM	Transmission Electron Microscopes
SEM	Scanning Electron Microscope
CVD	Chemical Vapor Deposition
PVC	Polyvinyl chloride
TFL	Traps filled limit
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
IFE	Internal Field Emission
AFM	Atomic Force Microscopy
rpm	revolutions per minute
MIM	Metal-insulator-metal

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] P.Mimigianni,F.Giannakopoulou,G.Tsiakatouras,M.Koutsoureli,G.Papaioannou,S.Nitodas *«Conduction mechanisms in conductive multi-walled carbon nanotube filles PDMS nanocomposites»,* Elsevier, 2016.

[2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *«Solid C60. A new form of carbon»,* Nature, vol. 347, pp. 162, 1985.

[3] George W. Hanson, *«Fundamentals of Nanoelectronics»,* Pearson Education, Inc., 2009.

[4] R. Saito. G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *«Physical Properties of Carbon Nanotubes»,* World Scientific Publication Co. Pte. Ltd, 1998.

[5] W. Lu, M. Zu, J. Byun, B. Kim and T. Chou, *«State of the art of carbon Nanotube fibers: opportunities and challenges»,* Adv Mater*,* vol. 14, pp. 1805-1833, 10 April 2012.

[6] X. Reynhout and J. C. Reijenga*, «The Wondrous World of Carbon Nanotubes»,* 2003 .

[7] K. S. Triantafyllidis, S. A. Karakoulia, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian, E. Maccallini and P. Rudolf, *«Formation of carbon nanotubes on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology»* , Microporous and Mesoporous Materials, vol. 110, pp. 128–140, 2008.

[8] K. B. Kouravelou, S. V. Sotirchos and X. E. Verykios, *«Catalytic effects of production of carbon nanotubes in a thermogravimetric CVD reactor»,* Surf Coat Technol*,* vol. 201, no. 22-23, pp. 9226-9231, 2007 .

[9] R. H. Baughman, A. A. Zakihidov and W. A. de Heer, *Science,* vol. 297, pp. 787, 2002 .

[10] *Wikipedia*. [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.wikipedia.com

[11] I. Sumio, «*Helical microtubules of graphitic carbon»* , Nature*,* no. 354, pp. 56−58, 07 November 1991.

[12] M. Paradise και T. Goswami, *«Carbon nanotubes – Production and industrial applications»,* Materials and Design*,* vol. 28, no. 5, pp. 1477-1489, 12 2007 .

[13] . M. S. Dresselhaus and M. Endo, *"Physical Properties of Carbon"* ,Top. Appl. Phys., no. 80, pp. 11-28, 2001.

[14] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *«Growth mechanism for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process*», Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene, 2001 , pp 573-580.

[15] P. C. Eklund, B. K. Pradhan, U. J. Kim and Q. Xiong, *«Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser»,* Nano Letters*,* no. 2, pp. 6, May 2002.

[16] A. P. Bolshakov, S. A. Uglov, A. V. Saveliev, V. I. Konov, A. A. Gorbunov, W. Pompe and A. Graf, *«A novel CW laser–powder method of carbon single-wall nanotubes»,* Diamond and Related Materials, no. 11, pp. 927–930, 2002.

[17] S. P. Chai, Z. H. S. Sharif and M. R. Abdul, *«Moderate temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes on alumina supported nickel oxide catalyst»,* Materials Letters*,* vol. 61, no. 16, pp. 3519–3521, June 2007.

[18] L. H. Chun, Z. Yun, Y. F. Ke and L. Ji, *«Application of carbon nanotube supported nickel/aluminum mixed oxide in the synthesis of carbon nanotubes»,* Carbon, vol. 41, no. 12, pp. 2443–2446, 4 June 2003.

[19] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bemaerts, A. Fudala and A. A. Lucas, *«Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support»,* Zeolites, vol. 5, no. 17, pp. 416-423, 31 12 1996.

[20] J. P. Cheng, X. B. Zhang, Y. Ye, J. P. Tu, F. Liu, X. Y. Tao, H. J. Geise and G. V. Tendeloo, *«Production of carbon nanotubes with marine manganese nodule»,* Microporous and Mesoporous Materials*,* vol. 81, pp. 73-78, 2005.

[21] C. Thomsen and S. Reich, «Raman Scattering in Carbon Nanotubes,» 2007.

[22] K. Rupesh και B. Suryasarathi, *«Carbon Nanotube Based Composites- A Review»,* Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*,* τόμ. 4, αρ. 1, pp. 31-46, 2005.

[23] L. Qingwen, Y. Hao and L. Zhongfan, *«Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition» , Carbon,* vol. 42, no. 4, pp. 829–835, 2004.

[24] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *"Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes"*, Nature, 358(6383), 220-222 (1992).

[25] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti and A. Zettl, *«Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes»* Physicl Review B, vol. 59, 15 January 1999.

[26] J. D. Whittaker, M. Brink, G. A. Husseini, M. R. Linford και R. C. Davis, *«Self-aligned mechanical attachment of carbon nanotubes to silicon dioxide structures by selective silicon dioxide chemical-vapor deposition»* Appl. Phys. Lett., τόμ. 83, αρ. 5307, 2003.

[27] S. Berber, Y. K. Kwon and D. Tománek, *«Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes»* Physical Review Letters, vol. 84, no. 4613, 15 May 2000.

[28] Π. Μιμηγιάννη, *«Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης/Νανοσωλήνων Άνθρακα"»,* ΔΠΜΣ Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΠΑ, 2016
[29] C. C. Fu, *«A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films» Advances in Materials Science and Engineering,* 2014.
[30] Α. Κουράβελου, *Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης από ατμό,* Τμήμα Χημικών Μηχανικών (ΔΔ), Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
[31]]*Netcomposites.*[Ηλεκτρονικό],Available:http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/epoxy-resins/
[32] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής*, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά»* , Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8ου Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α , Αθήνα 2010, σελ. 21, 38-39.
[33] Ν.Γ. Τσούβαλης*, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών»,* Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998, σελ 1-28, 45-50, 68-69.
[34] Krishan K. Chawla, *"Composite Materials, Science Engineering, Second Edition",* USA 1998, p 23-27.
[35] S. T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Charpman and Hall.
[36] Αθανασάκος Γεώργιος ,*'Στατικές και Δυναμικές Ελαστικές Σταθερές των Κοκκωδών Συνθέτων Υλικών'*, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα Ιούλιος 2008.
[37] K.D.Ziegel, H.K.Frensdorff and A.W.Fogiel, J. Appl.Pol.Sci.,13,867(1967)
[38] L. Qun, X. Qingzhong, H. Lanzhong, G. Xili and Z. Qingbin, *«Large dielectric constant of the chemically functionalized carbonnanotube/polymer composites»,* Composites Science and Technology*,* vol. 68, no. 10, pp. :2290-2296, April 2008.
[39] J. N. Coleman, U. Khan and Y. K. Gun'ko, *«Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes», Advanced Materials,* vol. 18, no. 6, pp. 689–706, 22 February 2006.
[40] K. J. Kim και W. Y. Mai, «Engineered Interfaces in Fibre Reinforced Composites,» Oxford, Elsevier , 1998, pp. 401.
[41] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom and K. J. Kim, *«Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review»,* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, October 2010.
[42] Linxiang He, Sie-Chin Tjong, *«Nonlinear electrical conduction in percolating systems induced by internal filed emission»*, Synthetic Metals 161, Elsevier, 2011.
[43] Ζ. Νικηφόρος, *Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός Οξειδίων του Πυριτίου ανεπτυγμένων είτε θερμικά είτε με τη μέθοδο Ιοντοβολής,* Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών.
[44] A. Rose, *«Space-Charge-Limited Currents in Solids»,* Phys. Rev., vol. 97, no. 6, pp. 1538, 15 March 1955.
[45] T. Ohtsuki, T.Keyes, *«Conduction in random networks on super-normal conductors: geometrical interpretation and enhancement of nonlinearity»,* J. Phys. A17 (1984) L559-563.
[46] Linxiang He, Sie-Chin Tjong, *«Internal field emission and conductivity relaxation in carbon nanofiber filled polymer system»*,Synthetic Metals 160, Elsevier, 2010.
[47] C.H. Liu and S.S. Fan, *«Nonlinear electrical conducting behavior of carbon nanotube networks in silicone elastomer»*, Applied Physics Letters 90, 2007.
[48] L. He, S.C. Tjong , «*Carbon nanotube/epoxy resin composite: Correlation between state of nanotube dispersion and Zener tunneling parameters»,* Synthetic Metals 162, Elsevier, 2012.
[49] L.X. He, S. C. Tjong, «*Zener tunneling in conductive graphite/epoxy composites:Dielectric breakdown aspects»,* EXPRESS Polymer Letters Vol.7, No 4 , 2013.
[50] A. Webb et al. , «*A Multi-Component Nanocomposite Screen-Printed Ink with Non-Linear Touch Sensitive Electrical Conductivity»,* Durham Research Online, Durham University, 2014.
[51] J. Sandler, P. M. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A. H. Windle, *«Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties»* Polymer*,* vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, October 1999.
[52] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom and K. J. Kim, *«Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review»* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, October 2010.
[53] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang and J. K. Kim, *«Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes»* Advanced Functional Materials, vol. 17, no. 16, pp. 3207–3215, 5 September 2007.
[54] Branson Ultrasonics Corp, *«Sonifier Products»* [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.sonifier.com.
[55] A.L.Efros and B.I.Shklovskii, *«Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold»,* phys. stat. sol. (b) 76, 475, 1976.
[56] I.Webman,J.Jortner,M.Cohen , *«Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials»,* physical review B, vol. 11, No. 6 , 1975.

[57] L. Qun, X. Qingzhong, H. Lanzhong, G. Xili and Z. Qingbin, *«Large dielectric constant of the chemically functionalized carbonnanotube/polymer composites»* , *Composites* Science and Technology, vol. 68, no. 10, pp. :2290-2296, April 2008.
[58] *«Scaling behavior of the complex conductivity of graphite-boron nitride percolation systems»,* Physical Review B, vol. 58, no. 22, pp. 14880, 1 December 1998.
[59] J. Adler and A. Aharony*, «Diffusion percolation. I. Infinite time limit and bootstrap percolation»*, Journal of Physics A: Mathematical and General, vol. 21, no. 6, p. 1387, 1988.
[60] J. P. Clerc, G. Girauld, J. M. Laugier and J. M. Luck, *«The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models»,* Advances in Physics, vol. 39, no. 3, pp. 191-309, 5 January 1990.
[61] I. PeBech, A. Kaczmarek and R. PeBech, *«Current-Voltage Characteristics of the Composites Based on»* , Journal of Nanomaterials, 8 January 2015.
[62] David J Griffiths, «Introduction to electrodynamics», Prentice Hall, 3rd edition, part I, 1999
[63] Q. Li, Q.Z.Xue, X.L.Gao, Q.B. Zheng , *«Temperature dependence of the electrical properties of the carbon nanotube/polymer composites»*, Express polymer letters, Vol.3,No. 12, 2009.
[64] B.Biswas, A.Chowdhury and B.Mallik, *«Tuning of electrical conductivity and hysteresis effect in poly(methyl methacrylate)-carbon nanotube composite films»,* RCS Advances, 2013, 3 , 3325.
[65] E. Ciecierska, A.Boczkwska,KJ.Kurzydlowski, *«Characterization of polymer based nanocomposites with carbon nanotubes»*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 2690-9.
[66] C.A. Martin et. Al. , *«Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites»,* Composites Science and Technology 64, 2004.
[67] J. Sandler, J. Kirk, I.Kinloch, M.Shaffer,A.Windle, *«Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites»,* Polymer 44, 2003.
[68] C.A. Martin et. Al., *«Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites»,* Polymer 46, 2005.
[69] A.Allaoui, S.Bai, H.M. Cheng, J.B. Bai, *«Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite»*, Composites Science and Technology 62, 2002.
[70] E.T.Thostenson, Z.Ren, T-W Chou, *«Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review»,* Composites Science and Technology 61,2001.
[71] N.Hu, Z. Masuda et. al. , *«The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers»,* Nanotechnology 19, 2008.
[72] A. Chiolerio et. al. , *«Electrical Properties of CNT-Based polymeric Matrix NanoComposites»*, www.intechopen.com.
[73] K.Abazine et. al. , *«Electrical conductivity of multiwalled carbon nanotubes/polyester polymer nanocomposites»,* Journal of Composite Materials I-8, 2015.
[74] A.K. Jonscher, *«Review. A new understanding of the dielectric relaxarion of solids»* , Journal of materials science 16, 1981.
[75] Najiba A. Al-Hamdani, *«Preparation and Electrical Properties of Epoxy Resin Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes»,* IOSR Journal of Applied Physics, Vol.4, Issue 4, pp 54-56, 2014.
[76] Y.X.Zhou,P.X. Wu, Z-Y. Cheng, J. Ingram, S. Jeelani, *«Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube»*, eXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.1, 2008.
[77] Carsten Schilde, Mario Scholmann, Achim Overbeck, Stefan Linke, Arno Kwade, *«Thermal, mechanical and electrical properties of highly loaded CNT-epoxy composites-A model for the electric conductivity»*, Composites Science and Technology 117, 2015.
[78] A. Moisala, Q. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, «Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites», Composites Science and Technology 66, 2006.
[79] J. G. Simmons, *«Conduction in thin dielectric films»*, J. Phys. D : Appl. Phys. 4 613, 1971. http://iopscience.iop.org/0022-3727/4/5/202
[80] Kwan Chi Kao, *«Dielectric Phenomena in Solids»,* Elsevier Academic Press, 2004
[81] Dieter K. Schroder, «Semiconductor material and device characterization», 3rd edition, Wiley-Interscience, IEEE press, 2006.
[82] Sandeep V Anand and D Roy Mahapatra, *«Quasi-static and dynamic strain sensing using carbon nanotube/epoxy nanocomposite thin films»*, Smart Materials and Structures 18 , IOP Publishing, 2009.
[83] Fu-Chlen Chlu, *« A review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films »* , Hindawi Publishing Corporation, Advances Materials Science and Engineering , Volume 2014
[84] K. S. Triantafyllidis, S. A. Karakoulia, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian, E. Maccallini and P. Rudolf, *«Formation of carbon nanotubes on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology»,* Microporous and Mesoporous Materials, vol. 110, pp. 128–140, 2008.

[85] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *«Growth mechanism for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process»,* Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene, 2001, pp. 573-580.
[86] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom and K. J. Kim, *«Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review»,* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,* vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, October 2010.