



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ **Δ.Π.Μ.Σ. ‘Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις’**

Μάθημα «Εργαστηριακές τεχνικές για νανοϋλικά»

Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση

Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Οι σημειώσεις που ακολουθούν προσφέρουν μια εισαγωγή στη θεωρία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και μια εποπτεία στις μεθόδους και πειραματικές διατάξεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Παρουσιάζονται επίσης πολλά παραδείγματα εφαρμογών της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χαρακτηρισμό και τη μελέτη νανοϋλικών και άλλων, πιο ‘παραδοσιακών’ τεχνολογικών υλικών.

Π. Πίσσης
Καθηγητής ΕΜΠ

Κεφάλαιο 3

Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

3.1 Εισαγωγή

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδότητες ενός υλικού, οι οποίες γενικά εκφράζονται με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά συνδέει το ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας ω που εφαρμόζεται στο δοκίμιο με την απόκριση του υλικού, την πόλωση. ϵ' είναι ένα μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό, ενώ οι διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' είναι ένα μέτρο της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα.

Ο χαρακτηρισμός των διηλεκτρικών ιδιοτήτων παρουσιάζει συχνά άμεσο ενδιαφέρον για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, π.χ. σε διηλεκτρικά υλικά μικροηλεκτρονικής, σε υλικά ηλεκτρικής μόνωσης καλωδίων και σε ενεργά διηλεκτρικά υλικά. Ακόμα πιο συχνά όμως χρησιμοποιούνται οι τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τη μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό και τη συμβολή, με τον τρόπο αυτό, στη μελέτη της σχέσης μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού. Η κατανόηση της σχέσης αυτής, γνωστής συνήθως ως σχέσης δομής-ιδιοτήτων, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη τεχνολογικών υλικών με προκαθορισμένες, επιθυμητές ιδιότητες. Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, έναντι άλλων τεχνικών μελέτης μοριακής κινητικότητας, είναι η εξαιρετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας διέγερσης (δηλαδή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου), από $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Hz}$ μέχρι $10^{10} - 10^{11} \text{ Hz}$. (Σε ακόμα υψηλότερες συχνότητες διέγερσης ακολουθούν άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές: υπέρυθρου, ορατού φωτός κλπ.- βλέπε τα σχετικά κεφάλαια των ανά χείρας σημειώσεων.)

Το κεφάλαιο αυτό είναι διαμορφωμένο ως εξής. Στην επόμενη ενότητα θα ασχοληθούμε με τη θεωρία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων στην έκταση που αυτό είναι απαραίτητο για την κατανόηση των δύο επομένων ενοτήτων. Οι ενότητες αυτές αναφέ-

ρονται στις πειραματικές τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και στις εφαρμογές τους στο χαρακτηρισμό και στη μελέτη υλικών, αντίστοιχα.

3.2 Θεωρία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων

3.2.1 Διηλεκτρική πόλωση - η ύλη σε συνεχές πεδίο

Όταν ένα υλικό (σύστημα μορίων) βρεθεί σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν κατά μήκος του πεδίου. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι λιγότερο ή περισσότερο ευκίνητα και το καθένα, στο βαθμό που θα μετακινηθεί, θα συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού. Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί [3.1, 3.2]:

- Η πόλωση προσανατολισμού, η οποία εμφανίζεται όταν στο υλικό υπάρχουν μόνιμα μοριακά δίπολα και οφείλεται στον προσανατολισμό τους προς την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.
- Η ηλεκτρονική πόλωση, που οφείλεται σε μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τον πυρήνα στα άτομα.
- Η ατομική ή ιοντική πόλωση, η οποία οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ατόμων (με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα) μεταξύ τους.
- Τέλος, στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά η πόλωση φορτίων χώρου, η οποία οφείλεται στη μακροσκοπική μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας και την παγίδευσή τους π.χ. σε παγίδες, ατέλειες, διαχωριστικές επιφάνειες.

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα υλικό σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E_0 . Το πεδίο μέσα στο υλικό θα είναι $E = E_0 + E'$, όπου E' είναι το πεδίο που οφείλεται στην πόλωση του υλικού. Αν το υλικό είναι ισότροπο, τότε η επαγόμενη πόλωση θα έχει την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου: $P = \chi_s E$, όπου χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Για την ηλεκτρική μετατόπιση D θα ισχύει:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (3.1)$$

$$D = \epsilon_0(1 + \chi_s)E = \epsilon_0 \epsilon_s E \quad (3.2)$$

$$P = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E \quad (3.3)$$

με ϵ_s την σχετική διηλεκτρική σταθερά και ϵ_0 την διηλεκτρική σταθερά του κενού. Στη σχέση 3.3 έχουμε μια πρώτη σύνδεση μακροσκοπικών (ϵ_s) και μοριακών μεγεθών (P): η πόλωση P μπορεί να υπολογισθεί θεωρητικά, αν έχουμε ένα μοριακό μοντέλο για τη δομή του υλικού, και με την εξίσωση 3.3 το μοντέλο μπορεί

να ελεγχθεί ως προς την ακρίβειά του. Στην γενική περίπτωση, που το υλικό είναι ανισότροπο, το ϵ_s είναι τανυστής. Επίσης να επισημάνουμε εδώ ότι η χρήση της γραμμικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι καθ' όλα αποδεκτή, δεν αποτελεί δηλαδή μια απλή προσέγγιση, αφού στα περισσότερα υλικά για τιμές του πεδίου για τις οποίες οι όροι δευτέρας τάξης γίνονται σημαντικοί το υλικό έχει ήδη υποστεί διάτρηση (έχει καταστραφεί).

3.2.2 Η ύλη σε εναλλασσόμενο πεδίο

Στην παράγραφο αυτή θα εξετάσουμε τη συμπεριφορά ενός υλικού σ' εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Στην περίπτωση του συνεχούς πεδίου το υλικό πολωνόταν όταν έμπαινε στο πεδίο και παρέμενε πολωμένο-η πόλωση δεν άλλαζε. Σ' αυτή την περίπτωση το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο και γενικά η πόλωση θα πρέπει να το ακολουθεί. Δεν μπορεί όμως να το ακολουθεί ακαριαία, αλλά για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, τη μοριακή δομή και την θερμοκρασία. Η πόλωση λοιπόν ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, και ως συνέπεια υπάρχει απώλεια ενέργειας.

Αν το πεδίο έχει μορφή $E^*(t) = E_0 \exp(i\omega t)$, ($E^*(t)$ το μιγαδικό πεδίο), τότε θα μπορούμε να γράψουμε την 3.1, αλλά όχι και την 3.2, γιατί η πόλωση δεν έχει την ίδια διεύθυνση με το πεδίο. Γράφουμε λοιπόν $D^*(t) = D_0 \exp(i\omega t - \delta)$ για τη μιγαδική ηλεκτρική μετατόπιση. Σε αντιστοιχία με την σχέση $D = \epsilon_0 \epsilon_s E$ έχουμε

$$D^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) E^*(t) \quad (3.4)$$

ή

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \exp(i\delta) \quad (3.5)$$

Το $\epsilon^*(\omega)$ είναι η μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά που μπορεί να γραφεί:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.6)$$

Το πραγματικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό $\epsilon''(\omega)$ με την απώλεια ενέργειας. Το πηλίκο $\tan \delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$ λέγεται εφαπτομένη απωλειών και είναι ο λόγος της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα προς αυτήν που αποθηκεύεται. Οι δύο διηλεκτρικές σταθερές ϵ' και ϵ'' δεν είναι ανεξάρτητες, αλλά συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Kramers-Kronig [3, 4].

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε εδώ ότι στη μηχανική φασματοσκοπία $\sigma = \epsilon E$ και στη διηλεκτρική φασματοσκοπία $P^* = \epsilon_0 \epsilon^* E^*$. Στη μηχανική φασματοσκοπία E είναι η απόκριση στη διέγερση σ , ενώ στη διηλεκτρική φασματοσκοπία P^* είναι η απόκριση στη διέγερση E^* . Έτσι E στη μηχανική φασματοσκοπία είναι ένα μέτρο

(μέτρο ελαστικότητας) ενώ ϵ^* στη διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι μια ενδοτικότητα (compliance). Αργότερα θα γνωρίσουμε και το αντίστροφο της ϵ^* , $M^* = 1/\epsilon^*$, που θα είναι βέβαια ένα μέτρο (ηλεκτρικό μέτρο).

Γενικά, η διηλεκτρική σταθερά εξαρτάται από την συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης από αυτούς που αναφέρθηκαν πιο πάνω (ατομική, ηλεκτρονική, προσανατολισμού κ.λ.π.) προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Θα μπορούσαμε να πούμε ποιοτικά, ότι το $\epsilon'(\omega)$ αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν κ.ό.κ., ανάλογα με το ποιοι μηχανισμοί συμμετέχουν στην πόλωση. Το $\epsilon''(\omega)$, από την άλλη μεριά, περιμένουμε να μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, οπότε έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού και μετατροπή της σε θερμότητα. Αυτά θα γίνουν πιο σαφή όταν αργότερα παρουσιάσουμε συγκεκριμένες σχέσεις για το $\epsilon^*(\omega)$.

3.2.3 Συστήματα με έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, Εξισώσεις Debye

Όταν έχουμε ένα υλικό σε εναλλασσόμενο πεδίο, όπως την περίπτωση που περιγράψαμε πιο πάνω, τότε η πιο απλή υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για την μεταβολή της πόλωσης με το χρόνο είναι η σχέση [2]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (3.7)$$

όπου P_s είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ο χρόνος που χρειάζεται μετά την απομάκρυνση του πεδίου για να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας της. Η παραπάνω σχέση εκφράζει ότι η πόλωση τείνει στην τιμή ισορροπίας P_s με ρυθμό ανάλογο της απόστασης από την ισορροπία.

Η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να γραφεί ως άθροισμα των συνεισφορών της πόλωσης προσανατολισμού (διπολικής) P_s , της ατομικής $P_{ατ}$ και της ηλεκτρονικής $P_{ηλ}$ (θεωρούμε ότι δεν υπάρχει πόλωση φορτίων χώρου). Επίσης θεωρούμε ότι στις συχνότητες που εξετάζουμε η ατομική και η ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν χωρίς καθυστέρηση το πεδίο, ενώ μόνο η διπολική καθυστερεί. Από τη θεωρία προκύπτει ότι [2]:

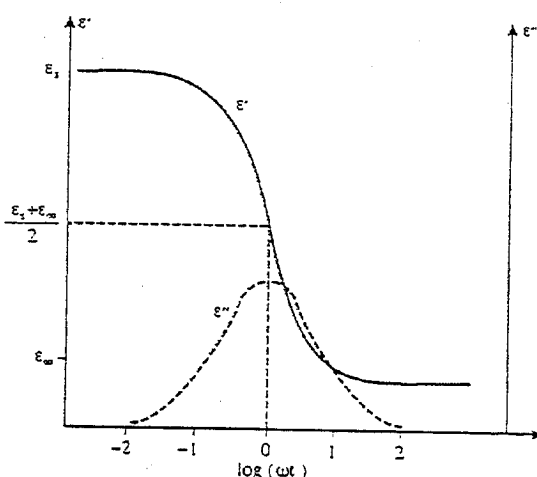
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (3.8)$$

όπου ϵ_∞ η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ μεγάλες συχνότητες δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση. Το $\Delta\epsilon$ είναι η συνεισφορά του συγκεκριμένου μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά ϵ_s .

Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος προκύπτουν οι εξισώσεις Debye [2-5]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau$$



Σχήμα 3.1: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για ένα μηχανισμό Debye

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1, σε μία περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή $\omega = 1/\tau$ παρατηρούμε:

- Μία κορυφή στο ϵ'' . Αυτό συμβαίνει γιατί στην περιοχή αυτή μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας, επειδή οι συχνότητες ω και $1/\tau$ γίνονται συγκρίσιμες. Το μέγιστο της κορυφής βρίσκεται στη συχνότητα $\omega_{max} = 1/\tau$.
- Ένα σκαλοπάτι στο ϵ' . Αυτό οφείλεται στο ότι σε συχνότητες πολύ μικρότερες από ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου, ενώ σε πολύ μεγαλύτερες δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν το πεδίο και δεν κινούνται, άρα δεν συμμετέχουν στην πόλωση. Έτσι σε μικρές συχνότητες είναι $\epsilon' = \epsilon_s$ ενώ σε μεγάλες $\epsilon' = \epsilon_{\infty}$.

Η ποσότητα $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ είναι ανάλογη του εμβαδού κάτω από την κορυφή του $\epsilon''(\omega)$ και συχνά αναφέρεται ως ένταση του μηχανισμού.

3.2.4 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης, Εμπειρικές εξισώσεις

Στην πράξη λίγα υλικά συμπεριφέρονται σύμφωνα με τις εξισώσεις Debye, αλλά συνήθως οι κορυφές που παίρνει κανείς πειραματικά για τους μηχανισμούς είναι πιο

πλατιές, και ενδεχομένως ασύμμετρες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, αν θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός δεν έχει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, όπως έχουμε υποθέσει στην εξ. 3.7 αλλά περιγράφεται από μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης.

Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά αναφέρονται παρακάτω [2, 5].

Η πρώτη εμπειρική εξίσωση προτάθηκε από τους K. S. Cole και R. H. Cole και έχει την μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.10)$$

όπου τ_0 ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και α μια παράμετρος με τιμές $0 \leq \alpha < 1$. Η παραπάνω σχέση για $\alpha = 0$ είναι ίδια με την εξ. Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης είναι συμμετρική γύρω από το τ_0 .

Οι R. H. Cole και D. W. Davidson πρότειναν την εξίσωση

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3.11)$$

όπου β είναι μία παράμετρος με τιμές $0 \leq \beta \leq 1$. Για $\beta = 1$ έχουμε πάλι την εξ. Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γενικά δεν είναι συμμετρική γύρω από τον τ_0 και το β είναι μια παράμετρος που καθορίζει το σχήμα.

Μια πιο γενική εξίσωση είναι αυτή των Havriliak και Negami που έχει τη μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (3.12)$$

όπου $0 \leq \alpha < 1$ και $0 < (1 - \alpha)\beta \leq 1$. Από την παραπάνω εξίσωση για $\beta = 1$ παίρνουμε τη συνάρτηση Cole-Cole, για $\alpha = 0$ την Cole-Davidson και για $\beta = 1$ και $\alpha = 0$ την Debye. Οι παράμετροι α και β καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye. Συγκεκριμένα, στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 3.2) του $\log \epsilon''$ με το $\log f$, η κλίση της πλευράς χαμηλών συχνοτήτων ($f \ll f_0$) της κορυφής είναι

$$m = \left. \frac{\partial \log \epsilon''}{\partial \log f} \right|_{f \ll f_0} = 1 - \alpha \quad (3.13)$$

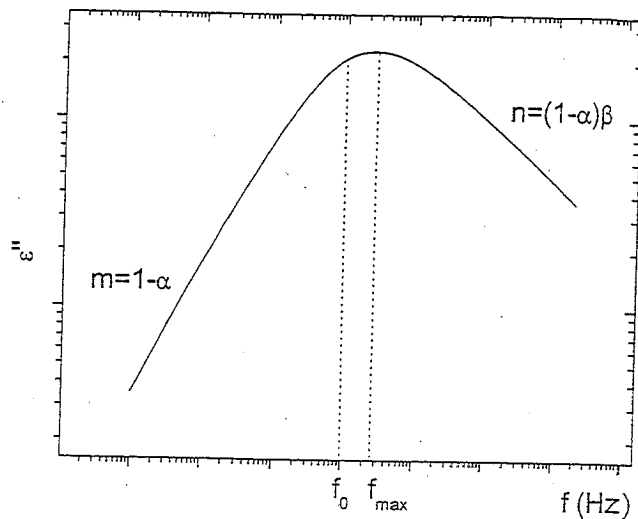
και η κλίση της πλευράς υψηλών συχνοτήτων της κορυφής είναι

$$n = - \left. \frac{\partial \log \epsilon''}{\partial \log f} \right|_{f \gg f_0} = (1 - \alpha)\beta \quad (3.14)$$

όπου $f_0 = 1/(2\pi\tau_0)$ είναι η χαρακτηριστική συχνότητα H-N.

Η συχνότητα μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών είναι

$$f_{max} = f_0 \left[\frac{\sin \left[\frac{(1-\alpha)\pi}{2+2\beta} \right]}{\sin \left[\frac{(1-\alpha)\beta\pi}{2+2\beta} \right]} \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (3.15)$$



Σχήμα 3.2: $\epsilon''(f)$ για τη συνάρτηση Havriliak-Negami

που γενικά δεν ταυτίζεται με την f_0 .

3.2.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ο ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά γενικά μειώνεται με την θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού τα μόρια έχουν περισσότερη κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Δύο παρατηρούμενες σχέσεις $\tau(T)$ είναι οι Arrhenius και Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH).

Η σχέση Arrhenius είναι,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (3.16)$$

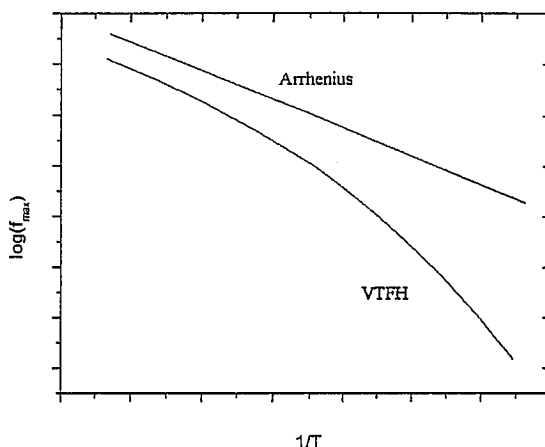
(Arrhenius)
(VTF)

όπου W είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας και k η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά μόνο με το πεδίο. Μπορεί να προκύψει από το μοντέλο του Frölich [3], σύμφωνα με το οποίο το δίπολο για να κινηθεί πρέπει να ξεπεράσει ένα φράγμα δυναμικού με ύψους W .

Η σχέση VTFH έχει τη μορφή

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.17)$$

όπου B , τ_0 και T_0 (θερμοκρασία Vogel) είναι παράμετροι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς που



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα Arrhenius

οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως συμβαίνει π.χ. κατά την υαλώδη μετάβαση [2].

Συνήθως τα πειραματικά αποτελέσματα για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία παρουσιάζονται σε διάγραμμα (διάγραμμα Arrhenius) του $\log(f_{max})$ με το $1/T$, όπου f_{max} είναι το $1/(2\pi\tau)$. Οι δύο συναρτήσεις έχουν τότε την μορφή που φαίνεται στο σχήμα 3.3.

3.2.6 Αγωγιμότητα

Στην διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon^*(\omega)$ εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης, συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που εμφανίζονται στο υλικό λόγω της μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα (όταν πρόκειται για αγωγιμότητα συνεχούς, dc αγωγιμότητα) συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο $\sigma_0/(\epsilon_0\omega)$. Η αγωγιμότητα σ_0 ονομάζεται και dc αγωγιμότητα και σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά της μηδενίζεται όπως φαίνεται από τον τύπο. Να παρατηρήσουμε εδώ, ότι στην πράξη ο τύπος που χρησιμοποιείται για την συνεισφορά της αγωγιμότητας στο ϵ'' έχει την γενική μορφή $\sigma_0/(\epsilon_0\omega^s)$, με $0 < s \leq 1$.

Η διηλεκτρική σταθερά ϵ'' γράφεται λοιπόν:

(σ')

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{\mu}(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (3.18)$$

όπου $\epsilon''_{\mu}(\omega)$ η συνεισφορά από τους μηχανισμούς πόλωσης.

Σε κάθε υλικό, μπορούμε να κατατάξουμε τα φορτία σε τρεις κατηγορίες [6]:

- Τα ελεύθερα φορτία, που είναι αυτά που μπορούν να κινηθούν μακροσκοπικά κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς (σ_{dc}).

- Τα ημιελεύθερα φορτία, που η κίνησή τους οδηγεί στην δημιουργία πόλωσης και σε στατικές ($\omega = 0$) ή ημιστατικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην αγωγιμότητα συνεχούς
- Τα δέσμια φορτία, που συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού.

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά την διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται έτσι μία αγωγιμότητα εναλλασσόμενου $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

3.2.7 Πόλωση φορτίων χώρου

Το φαινόμενο Maxwell-Wagner

Πολλά υλικά με πρακτική και τεχνολογική σημασία είναι ανομοιογενή, με την έννοια ότι αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ηλεκτρική αγωγιμότητα, π.χ. πολυμερή με μακροσκοπικές προσμείξεις, πολυμερή υλικά εν μέρει κρυσταλλικά και εν μέρει άμορφα, πολυκρυσταλλικά υλικά με μεγάλη συγκέντρωση ατελειών μεταξύ των κρυσταλλιτών κ.ά. Διηλεκτρικές μετρήσεις σε τέτοια υλικά δείχνουν την ύπαρξη μιας επιπλέον διηλεκτρικής αποκατάστασης, η οποία οφείλεται στην ενδοεπιφανειακή πόλωση (φαινόμενο Maxwell-Wagner ή Maxwell-Wagner-Sillars) [2].

Η περιοχή συχνοτήτων στην οποία παρατηρείται είναι ανάμεσα στις περιοχές που παρατηρούνται απώλειες λόγω αγωγιμότητας και λόγω διπολικού προσανατολισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού είναι αυτή της αγωγιμότητας της πιο αγώγιμης από τις δύο περιοχές και ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται από συνεχή κατανομή των χρόνων αποκατάστασης.

Μια ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι φορτία κινούνται μέσα στις πιο αγώγιμες περιοχές και παγιδεύονται στις διεπιφάνειες μεταξύ αγώγιμων και μη περιοχών. Δημιουργούνται έτσι μεγάλα δίπολα που συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού και που ακολουθούν το εναλλασσόμενο πεδίο [2].

Φαινόμενα ηλεκτροδίων

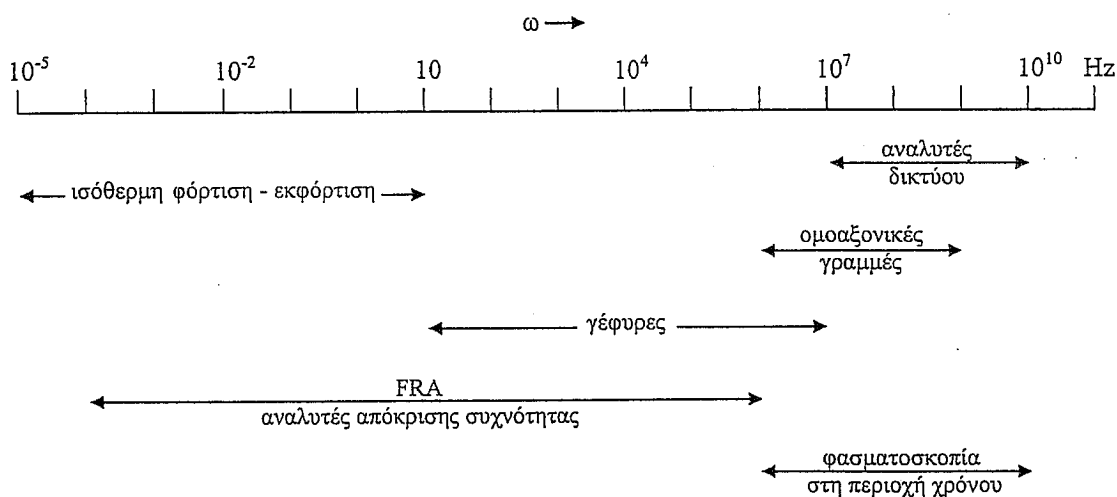
Η συγκέντρωση φορτίων χώρου στη γειτονιά των ηλεκτροδίων, όταν η επαφή μεταξύ διηλεκτρικού και ηλεκτροδίων δεν είναι ωμική είναι ένα σοβαρό πρόβλημα των διηλεκτρικών μετρήσεων. Όταν η επαφή δεν είναι ωμική, τα φορτία από το υλικό που φτάνουν στους οπλισμούς δεν εκφορτίζονται ή εκφορτίζονται εν μέρει. Παραμένουν στην διεπιφάνεια μεταξύ διηλεκτρικού και ηλεκτροδίων και συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού ως μεγάλα δίπολα. Ο προσανατολισμός αυτών των διπόλων συνεπάγεται την ύπαρξη ενός επιπλέον μηχανισμού αποκατάστασης [2, 6].

3.3. Πειραματικές διατάξεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

3.3.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε η διηλεκτρική σταθερά $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ είναι το μέγεθος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με μεθόδους μέτρησης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , δηλαδή των μεγεθών ϵ' και ϵ'' . Σ' όλες σχεδόν τις μεθόδους το υπό μελέτην υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σ' ένα κυματοδηγό ή γενικά σε μία κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (γενικά ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λ.π.) προκύπτουν ϵ' και ϵ'' . Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κατά πρώτο λόγο από τη συχνότητα και κατά δεύτερο από τη θερμοκρασία.

Η περιοχή συχνοτήτων στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις φτάνει από $10^{-5} - 10^{-4}$ Hz μέχρι $2-4 \times 10^{10}$ Hz. Η περιοχή αυτή δεν μπορεί βέβαια να καλυφθεί με μία μόνο πειραματική διάταξη. Το Σχ. 3.4 δείχνει διαγραμματικά ποιές μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε ποιά περιοχή συχνοτήτων. Διακρίνουμε σε αυτό τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, δηλαδή τεχνικές μετρήσεων με μεταβλητή συχνότητα, και τεχνικές στη περιοχή του χρόνου. Οι τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου (μετρήσεις στη περιοχή της συχνότητας) είναι γνωστές με τα ονόματα των διατάξεων που χρησιμοποιούνται: γέφυρες διηλεκτρικών μετρήσεων, αναλυτές απόκρισης συχνότητας (frequency response analyzers FRA), αναλυτές δικτύου (network analyzers) και ομοαξονικές γραμμές ανάκλασης-διάδοσης. Οι τεχνικές στη περιοχή χρόνου είναι γνωστές ως ισόθερμη φόρτιση/εκφόρτιση (isothermal charging/discharging currents) και ως φασματοσκοπία στη περιοχή χρόνου (time domain spectroscopy, TDS).



Σχ. 3.4 Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και αντίστοιχες περιοχές συχνοτήτων εφαρμογής τους

3.3.2 Ισόθερμη φόρτιση και εκφόρτιση

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην επιβολή μιας τάσης βηματικής συνάρτησης στον πυκνωτή που περιέχει το υπό μελέτη διηλεκτρικό και τη μέτρηση του μεταβατικού ρεύματος φόρτισης ή εκφόρτισης $I(t)$. Με άλλα λόγια, ένα συνεχές ηλεκτρικό πεδίο E_0 εφαρμόζεται ακαριαία στον πυκνωτή ή απομακρύνεται ακαριαία και μετρείται το ρεύμα που διαρρέει τον πυκνωτή. Το ρεύμα αυτό συνδέεται με την αύξηση της πόλωσης από τη τιμή 0 μέχρι την πόλωση κορεσμού ή ισορροπίας (ρεύμα φόρτισης) ή με την απόσβεση της πόλωσης από τη τιμή ισορροπίας ή κορεσμού μέχρι τη τιμή 0 (ρεύμα εκφόρτισης). Είναι προφανές ότι η εξάρτηση του ρεύματος φόρτισης ή εκφόρτισης από το χρόνο δίνει πληροφορίες για το χρόνο αποκατάστασης τ στη θερμοκρασία του δείγματος. Λιγότερο προφανές είναι ότι από το ρεύμα φόρτισης ή εκφόρτισης $I(t)$ μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη συνάρτηση $\epsilon^*(\omega)$ σε μια σχετικά ευρεία περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Η θέση και το εύρος της περιοχής αυτής συχνοτήτων εξαρτώνται και καθορίζονται από το χρονικό διάστημα στο οποίο έχουμε καταγράψει το ρεύμα $I(t)$.

Θεωρία της μεθόδου

Ας υποθέσουμε ότι το υπό μελέτη υλικό χαρακτηρίζεται από ένα μόνο μηχανισμό διπολικής-πόλωσης με ένα μόνο χρόνο αποκατάστασης τ . Η εξάρτηση της διπολικής πόλωσης P_δ από το χρόνο περιγράφεται, όπως πάντα, με την εξίσωση

$$\tau \frac{dP_\delta}{dt} + P_\delta(t) = P_\infty \quad (3.19)$$

όπου P_∞ =διπολική πόλωση κορεσμού.

Για εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο της μορφής

$$E(t) = 0 \quad \text{για } t \leq 0 \\ = E_0 \quad \text{για } t > 0$$

έχουμε για $t > 0$

$$D(t) = \epsilon_0 E_0 + P(t) = \epsilon_0 E_0 + P_\delta(t) + P_\infty = \epsilon_0 E_0 + P_\delta(t) + (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 E_0 \\ \Rightarrow D(t) = \epsilon_\infty \epsilon_0 E_0 + P_\delta(t) \quad (3.20)$$

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης (3.19) είναι

$$P_\delta(t) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E_0 (1 - e^{-t/\tau}) = \epsilon_0 E_0 \int_0^t \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\tau} e^{-u/\tau} du \quad (3.21)$$

$$\Rightarrow D(t) = \epsilon_\infty \epsilon_0 E_0 + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E_0 (1 - e^{-t/\tau}) \\ = \epsilon_\infty \epsilon_0 E_0 + \epsilon_0 E_0 \int_0^t \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\tau} e^{-u/\tau} du \quad (3.22)$$

Με ανάλογο τρόπο χειριζόμαστε βηματική συνάρτηση της μορφής

$$E(t) = E_0 \text{ για } t \leq 0 \\ = 0 \text{ για } t > 0$$

$$\text{Με } J(t) := \frac{d}{dt} D(t)$$

προκύπτει και για τις δύο μορφές της βηματικής συνάρτησης

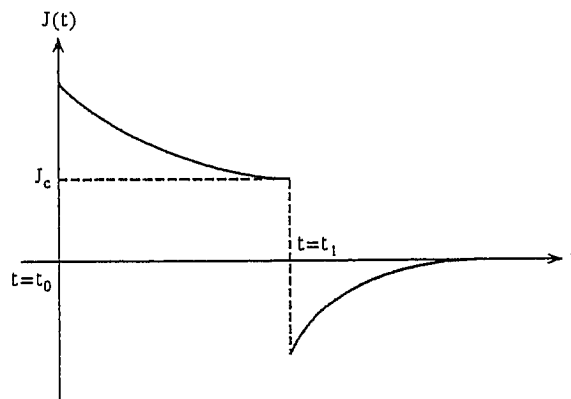
$$J(t) = \pm \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} \varepsilon_0 E_0 e^{-t/\tau} \quad (3.23)$$

Ορίζουμε μια νέα συνάρτηση $\psi(t)$ ως συνάρτηση απόσβεσης (decay function) έτσι ώστε

$$J(t) = \pm \varepsilon_0 E_0 \psi(t) \quad (3.24)$$

δηλαδή
$$\psi(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (3.25)$$

Από την εξίσωση (3.24) προκύπτει ότι η μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος φόρτισης ή εκφόρτισης δίνει τη συνάρτηση απόσβεσης του διηλεκτρικού. Το Σχ. 3.5 δείχνει σχηματικά το ρεύμα φόρτισης και εκφόρτισης ενός πυκνωτή. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι E_0 για $t_0 < t < t_1$ και διαφορετικά 0. J_c είναι το ρεύμα αγωγιμότητας.



Σχ. 3.5 Ρεύμα φόρτισης και εκφόρτισης ενός πυκνωτή. Το ηλεκτρικό πεδίο είναι E_0 στη περιοχή $t_0 < t < t_1$ και 0 εκτός αυτής.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα μπορούν να γενικευτούν για συνεχή κατανομή των χρόνων αποκατάστασης και για τυχαία συνάρτηση $E(t)$ [3.2]. Για ημιτονοειδές ηλεκτρικό $E^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$ παίρνουμε τελικά [3.2]

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \psi(x) \cos ax dx \\ \varepsilon''(\omega) = \int_0^\infty \psi(x) \sin ax dx \quad (3.26)$$

Οι σχέσεις αυτές συνδέουν τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\varepsilon^*(\omega)$ με τη συνάρτηση απόσβεσης και έτσι με το ρεύμα φόρτισης ή εκφόρτισης. Μπορούν να γραφτούν και στη μορφή

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \dot{\psi}(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\varepsilon_0 E_0} \int_0^\infty J(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.27)$$

Πρώτη εφαρμογή : Θέτουμε $\omega=0$ και παίρνουμε

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\varepsilon_0 E_0} \int_0^\infty J(t) dt = \frac{1}{C_0 V_0} \int_0^\infty I(t) dt \quad (3.28)$$

Από τη σχέση αυτή, στην οποία $I(t)$ είναι το ρεύμα φόρτισης ή εκφόρτισης, C_0 η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή και V_0 η τάση (βηματική) που εφαρμόζουμε, παίρνουμε τη συνεισφορά της διπολικής πόλωσης στη στατική διηλεκτρική σταθερά.

Η προσέγγιση Hamon (1952) : Είναι κατ' αρχήν δυνατόν ολοκληρώνοντας τις σχέσεις (3.26) και (3.27), που συνδέουν $\varepsilon^*(\omega)$ και $J(t)$ με μετασχηματισμούς Fourier, να υπολογίσουμε $\varepsilon^*(\omega)$ από μετρήσεις $J(t)$. Στη πράξη χρησιμοποιείται συχνά και η προσέγγιση Hamon που οδηγεί πιο γρήγορα σε αποτελέσματα. Στη προσέγγιση αυτή οι διηλεκτρικές απώλειες $\varepsilon''(\omega)$ περιγράφονται με την αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$, εξ. (3.18).

Ο Hamon διεπίστωσε ότι για πολλά υλικά ισχύει

$$\psi(t) = K / t^m \text{ με } K = \text{σταθερά και } 0.3 < m < 1.2$$

και γι' αυτές τις τιμές του m

$$\int_0^\infty \dot{\psi}(t) \sin \omega t dt = \frac{1}{\omega} \dot{\psi}(t_1)$$

όπου ω και t_1 συνδέονται με τη σχέση

$$\omega t_1 = \{\Gamma(1-m) \cos(m\pi/2)\}^{-1/m} \approx 0.63$$

$$\Rightarrow \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega} \dot{\psi}(t_1) = \frac{1}{\omega} \frac{1}{E_0} \frac{1}{\varepsilon_0} J(t_1) = \frac{\sigma(t_1)}{\omega \varepsilon_0} = \frac{I(t_1) t_1}{0.63 V_0 C_0} \text{ με } \omega = 0.63/t_1$$

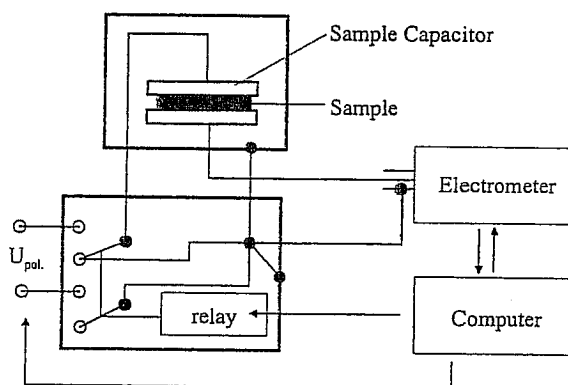
$$\Rightarrow \varepsilon''(\omega) = \frac{I(0.63/\omega)}{V_0 C_0 \omega}$$

Έτσι οι διηλεκτρικές απώλειες στη συχνότητα ω συνδέονται με το ρεύμα στο χρόνο t_1 όπου $\omega t_1 = 0.63$

π.χ. $\omega = 1$ Hz αντιστοιχεί σε $t_1 = 0.63$ sec
 $\omega = 10^{-2}$ Hz αντιστοιχεί σε $t_1 = 63$ sec
 $\omega = 10^2$ Hz αντιστοιχεί σε $t_1 = 0.0063$ sec

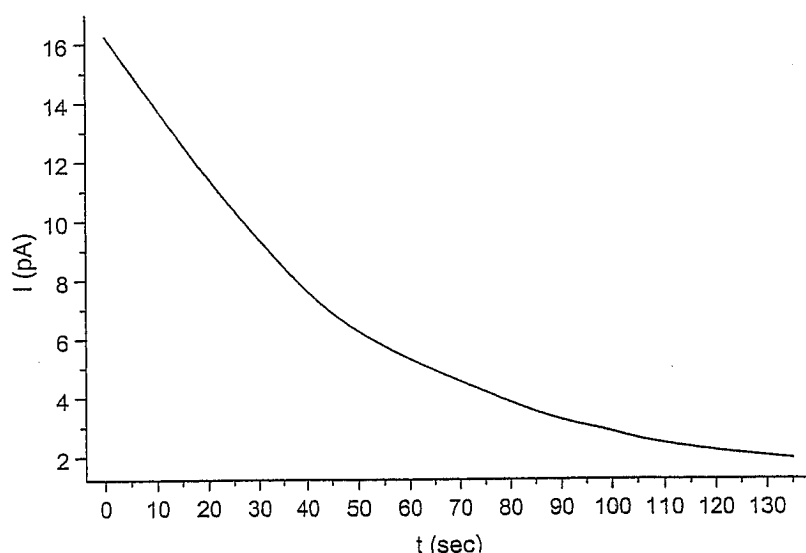
Πειραματικές διατάξεις

Το Σχ. 3.6 δείχνει ένα μπλοκ-διάγραμμα μίας τυπικής διάταξης για μετρήσεις ισόθερμης φόρτισης –εκφόρτισης [3.7]. Το πιο βασικό όργανο στη διάταξη αυτή είναι το ηλεκτρόμετρο (π.χ. ένα προγραμματιζόμενο ηλεκτρόμετρο Keithley 617, που μπορεί να μετρά ηλεκτρικά ρεύματα στη περιοχή $10^{-3} - 10^{-16}$ A). Η πηγή τάσης είναι συχνά ενσωματωμένη στο ηλεκτρόμετρο, π.χ. πηγή τάσης μέχρι 100 V στο Keithley 617. Η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ του δοκιμίου, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή σε μια κυψελίδα μετρήσεων, και του ηλεκτρομέτρου πραγματοποιείται με ομοαξονικά καλώδια χαμηλού θορύβου. Με μετασχηματισμούς Fourier ή με τη προσεγγιστική μέθοδο Hamon παίρνει κανείς τιμές των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' στη περιοχή συχνοτήτων από $10^{-4} - 10^{-5}$ μέχρι περίπου 10 Hz.

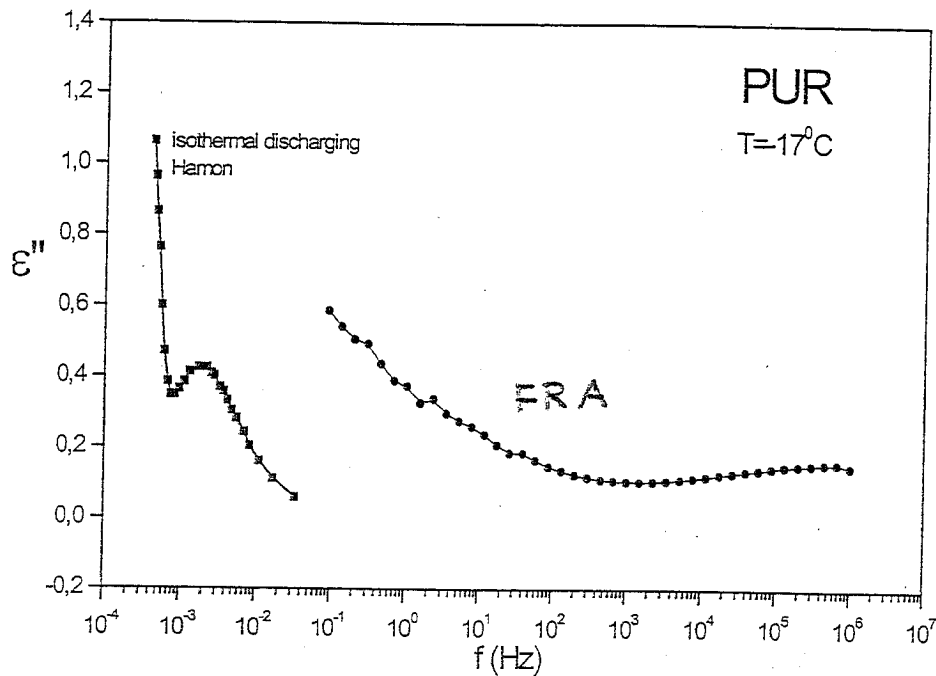


Σχ. 3.6 Μπλόκ – διάγραμμα μιας διάταξης ισόθερμης φόρτισης – εκφόρτισης [3.7]

Το Σχ. 3.7 δείχνει ένα τυπικό αποτέλεσμα μετρήσεων, ρεύμα εκφόρτισης I ως συνάρτηση του χρόνου t σε ένα πολυμερικό δοκίμιο στη περιοχή θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης, και το διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f που προκύπτει από τη μέτρηση $I(t)$ με τη προσεγγιστική μέθοδο Hamon. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται για σύγκριση αποτελέσματα μετρήσεων στη περιοχή της συχνότητας με αναλυτή απόκρισης συχνότητας.



Σχ. 3.7 (a) Ισόθερμο ρεύμα εκφόρτισης σε δοκίμιο πολυουρεθάνης στους -17°C

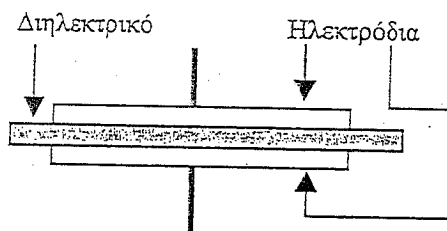


Σχ. 3.7 (b) $\epsilon''(f)$ από την μέτρηση εκφόρτισης του Σχ. 3.7 (α) και μετασχηματισμό Hamon (αριστερά) και μέτρηση με FRA (δεξιά)

3.3.3. Τεχνικές εναλλασσομένου πεδίου

Αρχή της μεθόδου

Στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τεχνικές εναλλασσομένου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 1-10 MHz, το υπό μελέτην υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας ένα πυκνωτή (Σχ. 3.8), στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος.



Σχ. 3.8 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος μεταλλικών ηλεκτροδίων και διηλεκτρικού

Όταν εφαρμόζεται μία εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$, η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση (impedance) $Z^*(\omega)$ και η σύνθετη αγωγιμότητα (admittance) $Y^*(\omega)$ ορίζονται από τη σχέση

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.30)$$

Όταν στον πυκνωτή εφαρμόζεται μία αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση της μορφής $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \exp(i\omega t)]$, το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης είναι $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t)$, όπου $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ είναι η σύνθετη χωρητικότητα, που για κενό πυκνωτή ή για πυκνωτή με τέλειο μονωτικό υλικό ανάμεσα στους σπλισμούς του είναι πραγματικό μέγεθος ($C^*(\omega) = C_0$).

Γενικά το ρεύμα $I^*(\omega, t)$, που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από τη σχέση

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (3.31)$$

Όταν $C^*(\omega) = C_0$ το ρεύμα που μετράται προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$ και η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.32)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά γωνία $\varphi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μία είναι σε φάση με την τάση (και εκφράζει την απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό, λόγω αγωγιμότητας), ενώ η άλλη προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ , έτσι ώστε $\varphi + \delta = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται γωνία απωλειών και δίνεται από τη σχέση

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im } C^*}{\text{Re } C^*} \quad (3.33)$$

Από τις εξ. 3.30 και 3.31 προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (3.34)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει

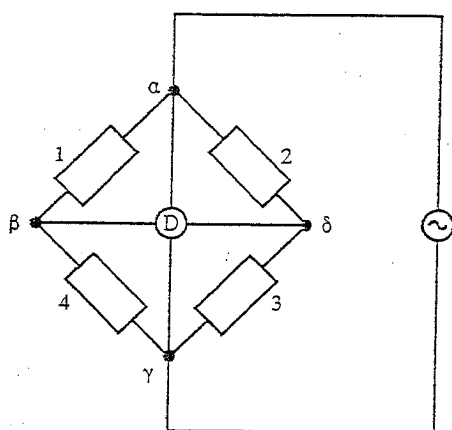
$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0 \quad (3.35)$$

Έτσι, όπως φαίνεται από τις δύο τελευταίες σχέσεις, η μέτρηση της αντίστασης $Z^*(\omega)$ (ή της σύνθετης αγωγιμότητας $Y^*(\omega)$) επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και εν συνεχεία της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού [3.6, 3.8].

Για συχνότητες μεγαλύτερες των 1-10 MHz τα καλώδια που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρικές συνδέσεις συνεισφέρουν σημαντικά στη σύνθετη αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος, ενώ για συχνότητες μεγαλύτερες των 30MHz περίπου δημιουργούνται στάσιμα κύματα που επίσης επηρεάζουν τη μέτρηση. Για τους λόγους αυτούς η απλή γεωμετρία του Σχ. 3.8 χρησιμοποιείται μόνο για συχνότητες μικρότερες των 1-10 MHz. Σε μεγαλύτερες συχνότητες χρησιμοποιούνται τεχνικές ομοαξονικής γραμμής ανάκλασης και αναλυτή δικτύου, στις οποίες θα αναφερθούμε αργότερα.

Γέφυρες διηλεκτρικών μετρήσεων

Οι γέφυρες διηλεκτρικών μετρήσεων καλύπτουν τη περιοχή συχνοτήτων από περίπου 10 Hz μέχρι περίπου 10 MHz. Σε μια γέφυρα μετρώνται, κατ' αναλογία προς τη γέφυρα Wheatstone για τη μέτρηση αντιστάσεων, τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού, σε σύγκριση με γνωστά στοιχεία κυκλωμάτων (συνήθως πυκνωτές και αντιστάσεις, κάποτε όμως και πηνία). Αυτό είναι δυνατόν, επειδή κάθε διηλεκτρικό μπορεί να προσομοιασθεί μ' ένα σύστημα πυκνωτών και αντιστάσεων (συνήθως χρησιμοποιούνται μόνο πυκνωτές και αντιστάσεις, κάποτε όμως και πηνία). Για παράδειγμα ένα διηλεκτρικό με συμπεριφορά Debye είναι ισοδύναμο (μόνο φαινομενολογικά και μέσα σε όρια) με παράλληλη σύνδεση ενός ιδανικού πυκνωτή και μίας ιδανικής αντίστασης [3.2, 3.6, 3.8].



Σχ. 3.9 Μπλόκ - διάγραμμα μιας γέφυρας διηλεκτρικών μετρήσεων

Στο Σχ. 3.9 φαίνεται η αρχή λειτουργίας μίας γέφυρας. Μεταξύ των σημείων α και γ εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση με τη συχνότητα ω , για την οποία ενδιαφέρει να βρεθούν ϵ' και ϵ'' . D είναι ένα όργανο μηδενισμού. Η συνθήκη ισορροπίας είναι $V_{\beta\delta}=0$. Ως εκ τούτου,

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4 \quad (3.36)$$

όπου $Z_i = x_i + iy_i$ η σύνθετη αντίσταση του κλάδου i. Επομένως, αν είναι γνωστές οι σύνθετες αντιστάσεις των τριών κλάδων, βρίσκουμε την σύνθετη αντίσταση του τετάρτου κλάδου. Ο κλάδος αυτός αποτελείται από ένα πυκνωτή που περιέχει το υπό μελέτη διηλεκτρικό. Με τη γέφυρα βρίσκουμε, ως εκ τούτου, τη σύνθετη αντίσταση του υπό μελέτη υλικού.

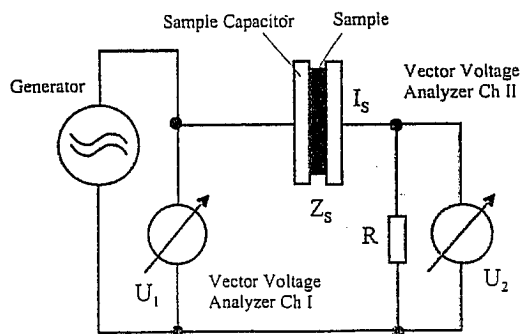
Στην αγορά διατίθενται ήδη αρκετές αυτόματες γέφυρες διηλεκτρικών μετρήσεων, όπως HP 4284A (20 Hz - 1 MHz), HP 4192A (5 Hz - 13 MHz) (και οι δύο από τη Hewlett-Packard) και Quadtech (12 Hz - 100 KHz).

Αναλυτές απόκρισης συχνότητας

Στο Σχ. 3.10 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα αναλυτή απόκρισης συχνότητας (frequency response analyzer, FRA) [3.3, 3.7]. Μία γεννήτρια προμηθεύει την εναλλασσόμενη τάση $U_1(\omega)$ στην περιοχή συχνοτήτων $10^4 - 10^7$ Hz. Αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή. Η αντίσταση R μετασχηματίζει το ρεύμα $I_s(\omega)$ που διαρρέει το δοκίμιο σε μια τάση

$U_2(\omega)$. Τα πλάτη και οι φάσεις των τάσεων $U_1(\omega)$ και $U_2(\omega)$ μετρώνται με τη βοήθεια δύο κατάλληλων βολτομέτρων. Η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου $Z_s(\omega)$ μπορεί να υπολογισθεί από τα δεδομένα της μέτρησης με τη σχέση

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R \left(\frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad (3.37)$$



Σχ. 3.10 Διάγραμμα αναλυτή απόκρισης συχνότητας [3.7]

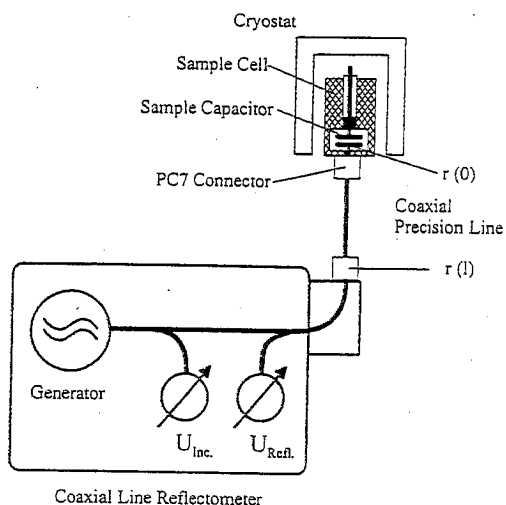
Οι αναλυτές απόκρισης συχνότητας που διατίθενται στο εμπόριο στηρίζονται στη χρήση ενός ψηφιακού ενισχυτή τύπου lock-in (lock-in amplifier) ή ενός αναλυτή ενίσχυσης φάσης (gain-phase analyzer). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι διατάξεις Stanford SR 850, SR 830 και SR 810 ($10^{-3} - 10^5$ Hz), στη δεύτερη οι διατάξεις Solartron SI 1260 και SI 1255 ($10^{-4} - 10^6$ Hz) και TA Instruments DEA 2970 ($3 \times 10^{-3} - 10^5$ Hz). Για διηλεκτρικές μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας είναι απαραίτητη η χρήση μίας ενεργού μονάδας προσαρμογής σήματος-προενισχυτή (active interface) [3.7], π.χ. Chelsea Dielectric Interface και Novocontrol BDC.

Ομοαξονικές γραμμές ανάκλασης – διάδοσης

Όπως ήδη αναφέρθηκε πιο πάνω, για συχνότητες μεγαλύτερες από 1 – 10 MHz τα στοιχεία του ηλεκτρικού κυκλώματος δεν μπορούν να παρασταθούν ως συνδυασμοί αντιστάσεων R και χωρητικότητας C και επομένως χρησιμοποιούνται έννοιες και μεθοδολογίες από τη διάδοση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων σε κυματοδηγούς. Το διηλεκτρικό θεωρείται ως ένα τμήμα του κυματοδηγού, που ως σημείο ασυνέχειας προκαλεί πολλαπλές ανακλάσεις του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Από τα κύματα που ανακλώνται ή που διέρχονται από το διηλεκτρικό υπολογίζεται η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού. Σε υψηλές συχνότητες, κοντά στην περιοχή των GHz, συνηθίζεται να τερματίζεται ο κυματοδηγός από το διηλεκτρικό.

Το Σχ. 3.11 δείχνει ένα διάγραμμα μίας διάταξης μετρήσεων με ομοαξονική γραμμή ανάκλασης [3.7]. Ο πυκνωτής που περιέχει το διηλεκτρικό χρησιμοποιείται για το τερματισμό μίας ομοαξονικής γραμμής μεγάλης ακρίβειας. Ο μιγαδικός συντελεστής ανάκλασης $r(l)$ που μετράται στο άκρο της γραμμής εξαρτάται από τη σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου. r ορίζεται ως το πηλίκο των τάσεων του κύματος που ανακλάται και του κύματος που προσπίπτει στη γραμμή

$$r(x) = \frac{U_{refl}(x)}{U_{inc}(x)} \quad (3.38)$$



Σχ. 3.11 Διάγραμμα διάταξης μετρήσεων με ομοαξονική γραμμή ανάκλασης [3.7]

όπου x η θέση στην οποία γίνεται η μέτρηση. Ο συντελεστής ανάκλασης $r(0)$ στη θέση του δοκιμίου προκύπτει από τη τιμή $r(1)$ που μετράται με τη διάταξη, για μία ιδανική γραμμή, μέσω της σχέσης

$$r(0) = r(1)\exp[2l(\alpha+i\beta)] \quad (3.39)$$

όπου α είναι η σταθερά απόσβεσης και β η σταθερά διάδοσης της γραμμής, $\beta=2\pi l/\lambda$, όπου λ το μήκος κύματος και l το μήκος της γραμμής. Για τη σύνθετη αντίσταση Z_s του δοκιμίου προκύπτει τότε

$$Z_s = Z_0 \frac{1+r(0)}{1-r(0)} \quad (3.40)$$

όπου Z_0 η χαρακτηριστική σύνθετη αντίσταση της γραμμής.

Όπως φαίνεται και από την εξίσωση (3.40), ακριβείς μετρήσεις μπορούν να γίνουν μόνο για τιμές Z_s σχετικά κοντά στο Z_0 . Επίσης οι γραμμές που χρησιμοποιούνται σε πραγματικές διατάξεις δεν είναι ιδεατές και για το λόγο αυτό ακολουθούνται ειδικές διαδικασίες βαθμονόμησης της διάταξης.

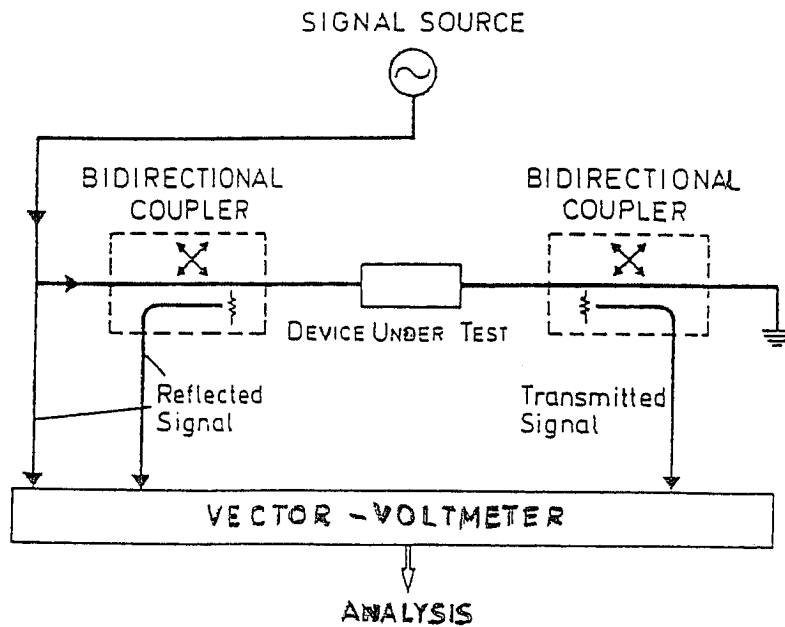
Η περιοχή συχνοτήτων που καλύπτεται με ομοαξονικές γραμμές ανάκλασης είναι γενικά μεταξύ 1 MHz και 1 GHz. Η διάταξη της Hewlett-Packard RF-impedance analyzer HP 4291 A, που χρησιμοποιείται συχνά, καλύπτει τη περιοχή 1 MHz – 1.8 GHz, ενώ η διακριτική της ικανότητα στην $\tan\delta$ είναι της τάξης του 10^{-3} .

Αναλυτές Δικτύου

Αναλυτές δικτύου (network analyzers) χρησιμοποιούνται συνήθως στη περιοχή συχνοτήτων 10^7 - 10^{10} Hz. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις και με ειδικές διαδικασίες βαθμονόμησης οι διατάξεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε υψηλότερες συχνότητες μέχρι 300 GHz ή ακόμα και πίο υψηλές.

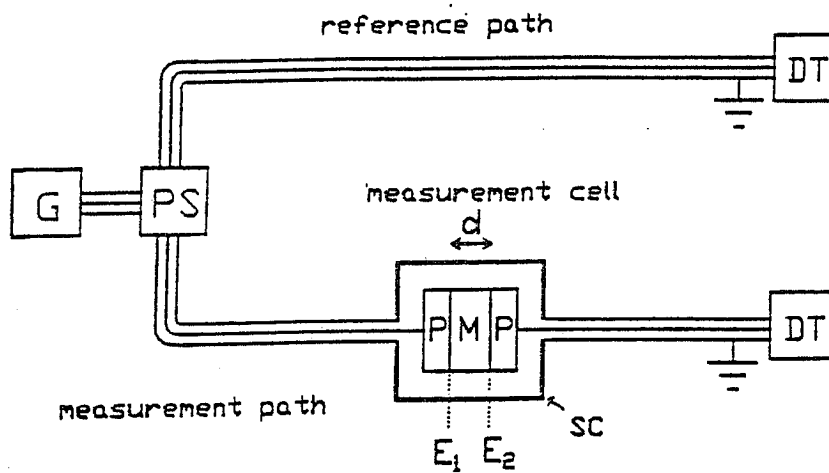
Ως προς την αρχή λειτουργίας τους οι αναλυτές δικτύου μοιάζουν με τις ομοαξονικές γραμμές ανάκλασης, διαθέτουν όμως δύο τμήματα για την ταυτόχρονη μέτρηση όχι μόνο του σήματος που ανακλάται, αλλά και αυτού που μεταδίδεται διά

μέσου του δοκιμίου. Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει η σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου, και ως εκ τούτου οι διηλεκτρικές του ιδιότητες.



Σχ. 3.12 Διάταξη αναλυτή δικτύου για διηλεκτρικές μετρήσεις

Το Σχ. 3.12 δείχνει το διάγραμμα μίας διάταξης αναλυτή δικτύου. Ο αναλυτής δικτύου HP 8510B χρησιμοποιείται συχνά σε τέτοιες διατάξεις. Μπορεί να συνδυασθεί με έναν αναλυτή δικτύου χαμηλότερων συχνοτήτων (επίσης της Hewlett-Packard, HP 3577B) για τη διεξαγωγή μετρήσεων στη περιοχή 5 Hz – 2 GHz, στις οποίες αξιοποιείται η μέτρηση του συντελεστή διάδοσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Το Σχ. 3.13 δείχνει ένα διάγραμμα της διάταξης.



Σχ. 3.13 Διάταξη αναλυτή δικτύου για μετρήσεις στη περιοχή 5Hz – 2 GHz.

G=γεννήτρια, PS=διαχωριστής, measurement / reference path=γραμμή μετρήσεως / αναφοράς, sc=θωράκιση, P=οπλισμοί πυκνωτή, M=δοκίμιο πάχους d, DT=ανιχνευτής σήματος (αναλυτής δικτύου).

3.3.4 Φασματοσκοπία στη περιοχή χρόνου

Οι μετρήσεις με τη μέθοδο εναλλασσομένου πεδίου μπορούν να θεωρηθούν ότι αποτελούν φασματοσκοπικές μετρήσεις στη περιοχή συχνότητας, δηλαδή με μεταβλητή τη συχνότητα (frequency domain spectroscopy). Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται συχνά τα τελευταία χρόνια, όπου έχουν αναπτυχθεί πολύ φασματοσκοπικές τεχνικές μέτρησης στη περιοχή του χρόνου, δηλαδή με μεταβλητή το χρόνο (time domain spectroscopy), που καλύπτουν, με μετασχηματισμούς Fourier, μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Με την μοντέρνα αυτή ορολογία οι μέθοδοι ισόθερμης μέτρησης του ρεύματος φόρτισης και εκφόρτισης χαρακτηρίζονται αργή φασματοσκοπία στη περιοχή χρόνου (slow time domain spectroscopy). Εδώ θα συζητήσουμε πολύ σύντομα τη γρήγορη φασματοσκοπία στη περιοχή χρόνου (fast time domain spectroscopy). Ο όρος time domain spectroscopy (TDS) έχει καθιερωθεί να σημαίνει μόνο τη fast time domain spectroscopy. Καλύπτει την περιοχή χρόνων 10^{-7} - 10^{-11} sec και αντιστοιχεί στη περιοχή συχνοτήτων $10^6 - 10^{10}$ Hz.

Θεωρία της μεθόδου. Έστω ομοαξονική γραμμή μεταφοράς με χαρακτηριστική σύνθετη αντίσταση Z_0 χωρίς διηλεκτρικό και

$$Z = Z_0 / \sqrt{\epsilon^*(\omega)}$$

όταν είναι γεμάτη με διηλεκτρικό διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon^*(\omega)$. Ένας βηματικός παλμός τάσης (voltage step pulse), που διαδίδεται στη γραμμή μεταφοράς από μία περιοχή με χαρακτηριστική σύνθετη αντίσταση Z_0 σε μία με Z , υφίσταται μερική ανάκλαση και μερική διάδοση. Οι συντελεστές ανάκλασης και μετάδοσης τάσης R και T , αντίστοιχα, δίδονται από τις σχέσεις

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}, \quad T = \frac{2Z}{Z + Z_0} \quad (3.41)$$

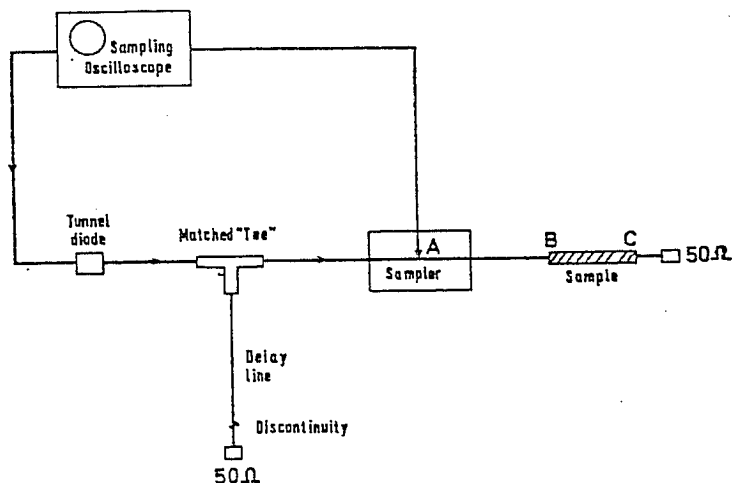
Ο παλμός τάσης που προσπίπτει έχει ένα πλατύ φάσμα συχνοτήτων που προκύπτει από μετασχηματισμούς Fourier του παλμού $f(t)$.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Η χαρακτηριστική σύνθετη αντίσταση της γραμμής μεταφοράς Z και οι συντελεστές R και T είναι συναρτήσεις της συχνότητας ω . Οι πληροφορίες για την εξάρτηση των Z , R και T από ω περιέχονται στις σχέσεις που συνδέουν τον παλμό που προσπίπτει με τον παλμό που ανακλάται και τον παλμό που μεταδίδεται. Αντίστοιχα η διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού ως συνάρτηση της συχνότητας προκύπτει από τις σχέσεις των κατά Fourier μετασχηματισμών των τριών παλμών. Έτσι η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού ως συνάρτηση της συχνότητας προκύπτει από το πηλίκο των μετασχηματισμών κατά Fourier του παλμού που ανακλάται ή μεταδίδεται και του παλμού που προσπίπτει.

Πειραματικές διατάξεις. Το Σχ. 3.14 δείχνει μια τυπική πειραματική διάταξη (σχηματικά) φασματοσκοπίας στη περιοχή χρόνου (TDS). Σ' αυτήν ένας βηματικός παλμός με γρήγορη άνοδο (τυπική τιμή 30 psec) που δημιουργείται σε μια ειδική δίοδο διακλαδώνεται και φτάνει από τη μια μεριά στο δοκίμιο, όπου εν μέρει ανακλάται και εν μέρει μεταδίδεται, και από την άλλη χρησιμοποιείται για να βαθμολογηθεί ο άξονας του χρόνου. Ο παλμός που μεταδίδεται δεν χρησιμοποιείται παρά πέρα, ενώ ο παλμός που ανακλάται καταγράφεται στο Α. Από τη σχέση των κατά Fourier μετασχηματισμών των δύο παλμών, του ανακλωμένου και του

προσπίπτοντος, προκύπτει (με τρόπο βέβαια όχι τόσο άμεσο όσο σε μετρήσεις με τις μεθόδους εναλλασσομένου πεδίου, αλλά με κατάλληλη επεξεργασία των σημάτων



Σχ. 3.14. Διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στη περιοχή χρόνου (TDS)

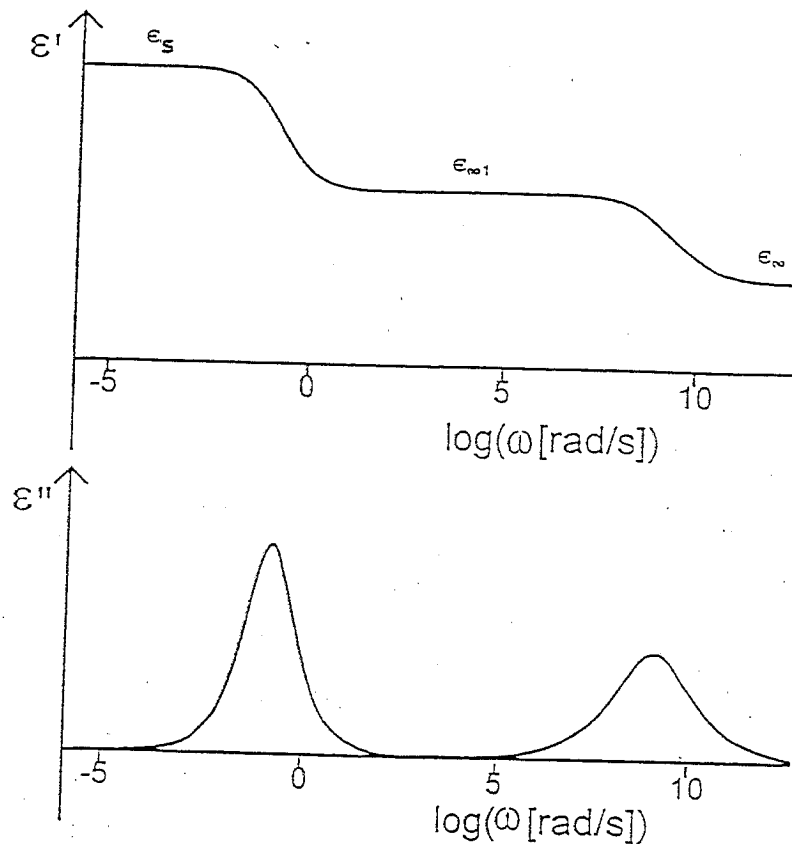
και με χρήση αριθμητικών μεθόδων ανάλυσης) η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon^*(\omega)$. Η ακρίβεια με την οποία προκύπτουν $\epsilon'(\omega)$ και $\epsilon''(\omega)$ είναι σήμερα περίπου 5%. Οι τεχνικές όμως είναι σχετικά νέες και πολλές ερευνητικές ομάδες εργάζονται σήμερα στην κατεύθυνση βελτίωσης της ακρίβειας της μεθόδου, ενώ διατίθενται ήδη στην αγορά πλήρεις διατάξεις (Dipole TDS Ltd).

3.4. Εφαρμογές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χαρακτηρισμό υλικών

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρουσιάζονται συνήθως στη μορφή της εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' και ϵ'' από τη συχνότητα f (ή κυκλική συχνότητα ω) με τη θερμοκρασία μέτρησης ως παράμετρο, ανεξάρτητα από τη συγκεκριμένη τεχνική που έχει χρησιμοποιηθεί. Μερικές φορές προτιμάται η επαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) αντί των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' , ιδιαίτερα όταν πρόκειται για τεχνικά δελτία και άμεσες εφαρμογές. Επίσης συχνά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων στη μορφή της εξάρτησης από τη θερμοκρασία σε σταθερή συχνότητα, παρ' όλο που κατά κανόνα οι μετρήσεις διεξάγονται ισόθερμα με σάρωση της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου, ιδιαίτερα όταν μελετάται η θερμική συμπεριφορά ενός υλικού ή ενδιαφέρει η συμπεριφορά του σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Θα δοθούν στη συνέχεια αρκετά παραδείγματα.

Οι πληροφορίες που παίρνουμε για τη δομή και τις ιδιότητες ενός υλικού με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρουσιάζονται συνοπτικά στη συνέχεια με τη βοήθεια του Σχ. 3.15. Σ' αυτό παρουσιάζονται σχηματικά οι εξαρτήσεις των ϵ' και ϵ'' από τη κυκλική συχνότητα ω (προσέξτε τη λογαριθμική κλίμακα, έχει επιλεγεί λόγω του μεγάλου εύρους συχνοτήτων) σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα υλικό που παρουσιάζει δύο μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης (δύο κορυφές διηλεκτρικών απωλειών). Οι δύο αυτοί μηχανισμοί αντιστοιχούν, στην πιο απλή περίπτωση, στη παρουσία δύο ειδών ηλεκτρικών διπολικών ροπών με διαφορετική κινητικότητα ως προς τον αναπροσανατολισμό τους στο μεταβαλλόμενο με το χρόνο ηλεκτρικό πεδίο: πιο γρήγορα δίπολα σε υψηλές συχνότητες και πιο αργά σε

χαμηλότερες συχνότητες. Τι πληροφορίες παίρνουμε από τα αποτελέσματα του Σχ. 3.15;



Σχ. 3.15 Φάσματα διηλεκτρικών μετρήσεων σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα υλικό με δύο μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης

- 1) τη πληροφορία για τη παρουσία 2 διακριτών μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης
- 2) τη τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_s , αν οι μετρήσεις έχουν επεκταθεί σε αρκούντως χαμηλή συχνότητα (ή με προέκταση)
- 3) τη τιμή ϵ_∞ , αν οι μετρήσεις έχουν επεκταθεί σε αρκούντως υψηλή συχνότητα.

Για κάθε ένα από τους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης:

- 4) τη συχνότητα μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών ω_{\max} ή f_{\max} στη θερμοκρασία της μέτρησης και, ως εκ τούτου, τον αντίστοιχο χρόνο διηλεκτρικής αποκατάστασης τ ($\tau = 1/\omega_{\max} = 1/2\pi f_{\max}$)
- 5) την ένταση του μηχανισμού $\Delta\epsilon$, που συνδέεται με τη συγκέντρωση των αντίστοιχων μοριακών διπόλων και τη διπολική τους ροπή [3.2, 3.3]
- 6) το "σχήμα" του μηχανισμού (shape of the response), δηλαδή τη περιγραφή της κορυφής απωλειών με μια από τις εξισώσεις Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami (βλέπε ενότητα 3.2.4), και το καθορισμό των αντίστοιχων παραμέτρων (πληροφορίες για αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μοριακών διπόλων).

Με μετρήσεις όπως αυτές του Σχ. 3.15 σε διαφορετικές θερμοκρασίες (συστηματική μεταβολή της θερμοκρασίας, π.χ. μετρήσεις ανά 10°C) παίρνουμε πληροφορίες για το πως τα μεγέθη που περιγράφουμε πιο πάνω μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία. Οι πληροφορίες αυτές είναι δυναμικού χαρακτήρα, γιατί συνδέονται με τη θερμοδυναμική πλευρά των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας, ενώ οι πληροφορίες σε σταθερή θερμοκρασία συνδέονται με τη μοριακή δομή και τη μορφολογία στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η μελέτη της

εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης τ από τη θερμοκρασία T (βλέπε ενότητα 3.2.5 και παραδείγματα που θα ακολουθήσουν). Στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων των διηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιούνται διάφοροι φορμαλισμοί, εκτός του φορμαλισμού διηλεκτρικής σταθεράς (ή διηλεκτρικής συνάρτησης ή διαπερατότητας), που έχουμε κυρίως χρησιμοποιήσει μέχρι τώρα: σύνθετης αντίστασης Z^* , σύνθετης αγωγιμότητας Y^* , ηλεκτρικού μέτρου M^* , ανάλογα με το πρόβλημα που μελετάται κάθε φορά. Τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στους διάφορους φορμαλισμούς συνδέονται μεταξύ τους, π.χ. $Y^* = 1/Z^*$, $M^* = 1/\epsilon^*$. Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει συνοπτικά διάφορους φορμαλισμούς ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.

Πίνακας 3.1. Φορμαλισμοί ανάλυσης πειραματικών δεδομένων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

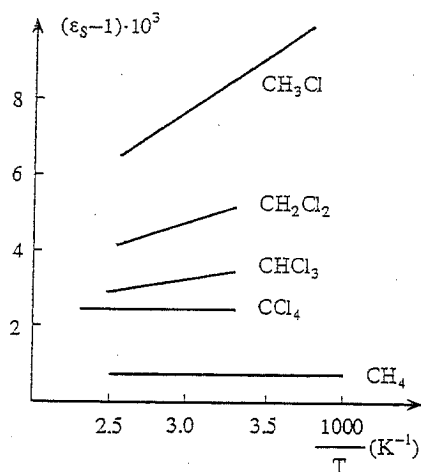
Μετρούμενη ποσότητα	Συμβολισμός	Εφαρμογή
Σύνθετη Αντίσταση	$Z^* = R + iX$ R=αντίσταση, X=άεργη αντίσταση= $1/\omega C$	Αγωγιμότητα σε ιοντικά υγρά και στερεά, πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, ημιαγωγοί.
Σύνθετη Αγωγιμότητα	$Y^* = G + iX'$ G=αγωγιμότητα= $1/R$, X'=επιδεκτικότητα= ωC = $1/X$	Ημιαγωγοί, διατάξεις.
Διηλεκτρική συνάρτηση (Διαπερατότητα)	$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ϵ' =πραγματικό μέρος, ϵ'' =φανταστικό μέρος, παράγοντας απωλειών	Διηλεκτρική αποκατάσταση σε διπολικά υγρά, στερεά υγροί κρύσταλλοι, πολυμερή, υαλώδη υγρά.
Ηλεκτρικό Μέτρο	$M^* = M' + iM''$	Ηλεκτρική αποκατάσταση ιοντικών υγρών και στερεών ηλεκτρολυτών, τηγμάτων άλατος, ημιαγωγών.
Ηλεκτρική (ειδική) Αγωγιμότητα	$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$	Αγωγιμότητα σε ιοντικά υγρά, στερεά και ημιαγωγούς.
Μιγαδικός συντελεστής Διάδοσης / Διάθλασης (σε μήκος κύματος λ_0)	$\gamma^* = \alpha + i\beta$ $n^* = n' + in''$ α =παράγοντας απόσβεσης, $\beta=(2\pi/\lambda_0)n''$	Διηλεκτρική και μακρινού υπέρυθρου απορρόφηση σε διπολικά υγρά και στερεά.

Στη συνέχεια θα δώσουμε αρκετά παραδείγματα εφαρμογών της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο χαρακτηρισμό υλικών, ιδιαίτερα πολυμερών και συνθέτων υλικών. Θα δώσουμε ιδιαίτερη έμφαση στις πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν και στο πως αυτό γίνεται, ενώ θα αναφερθούμε μόνο με συντομία στις φυσικοχημικές διεργασίες που διέπουν τις αλλαγές που βλέπουμε (ή θα παραπέμψουμε στη βιβλιογραφία).

3.4.1. Μοριακή και κρυσταλλική δομή, μορφολογία

Η εξάρτηση της μόνιμης μοριακής διπολικής ροπής από τη μοριακή δομή δίνει τη δυνατότητα να πάρουμε πληροφορίες για τη μοριακή δομή από μετρήσεις της μόνιμης μοριακής διπολικής ροπής. Ένα πολύ γνωστό παράδειγμα είναι αυτό των τριατομικών μορίων CO_2 και H_2O . Το μόριο CO_2 δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή, ενώ το μόριο H_2O έχει μόνιμη διπολική ροπή (αυτά αποτελούν πειραματικά αποτελέσματα). Πρέπει επομένως το μεν μόριο CO_2 να είναι γραμμικό (με το άτομο C μεταξύ των δύο ατόμων O), ενώ το μόριο H_2O όχι. Περισσότερες πληροφορίες για την ακριβή μοριακή δομή του μορίου H_2O προκύπτουν από τη σύγκριση της πειραματικής τιμής της μόνιμης διπολικής ροπής του μορίου H_2O και της θεωρητικής τιμής για διάφορα μοντέλα του μορίου H_2O . Η μοριακή δομή του μορίου H_2O που προκύπτει από διηλεκτρικές μετρήσεις πρέπει βέβαια να είναι, μέσα στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων, συμβιβαστή με τη μοριακή δομή που προκύπτει από τη μελέτη του ίδιου μορίου με άλλες μεθόδους.

Το Σχ. 3.16 δείχνει τη γραφική παράσταση του μεγέθους $\epsilon_s - 1$ (ϵ_s η στατική διηλεκτρική σταθερά) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας T σε διάφορα αέρια της οικογένειας του μεθανίου. Προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα.



Σχ. 3.16. $\epsilon_s - 1 = f(1/T)$ σε αέρια της σειράς μεθανίου, όπου ϵ_s η στατική διηλεκτρική σταθερά και T η απόλυτη θερμοκρασία [3.3]

- 1) Στα αέρια CCl_4 και CH_4 η διπολική ροπή δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και άρα τα αέρια αυτά δεν είναι πολικά (δεν παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή). Η μοριακή τους δομή πρέπει λοιπόν να είναι συμμετρική.
- 2) Στα αέρια CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 η στατική διηλεκτρική σταθερά μειώνεται με αυξανόμενη θερμοκρασία και άρα τα αέρια αυτά είναι πολικά (ασύμμετρη μοριακή δομή).

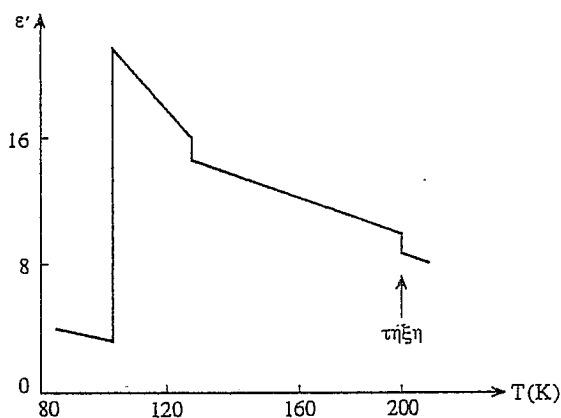
- 3) Από τη κλίση των ευθειών προκύπτει η μόνιμη διπολική ροπή p του κάθε αερίου από την εξίσωση [3.2, 3.3]

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N p^2}{3kT} \quad (3.42)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, N η πυκνότητα μορίων και k η σταθερά Boltzmann. Η διπολική ροπή p μειώνεται στη σειρά $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3$ (πληροφορία για τη μοριακή δομή)

- 4) Από τη τομή των ευθειών με τον κάθετο άξονα προκύπτει η διηλεκτρική σταθερά για υψηλές (οπτικές) συχνότητες ϵ_∞ . Αυτή μειώνεται στη σειρά $\text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$.

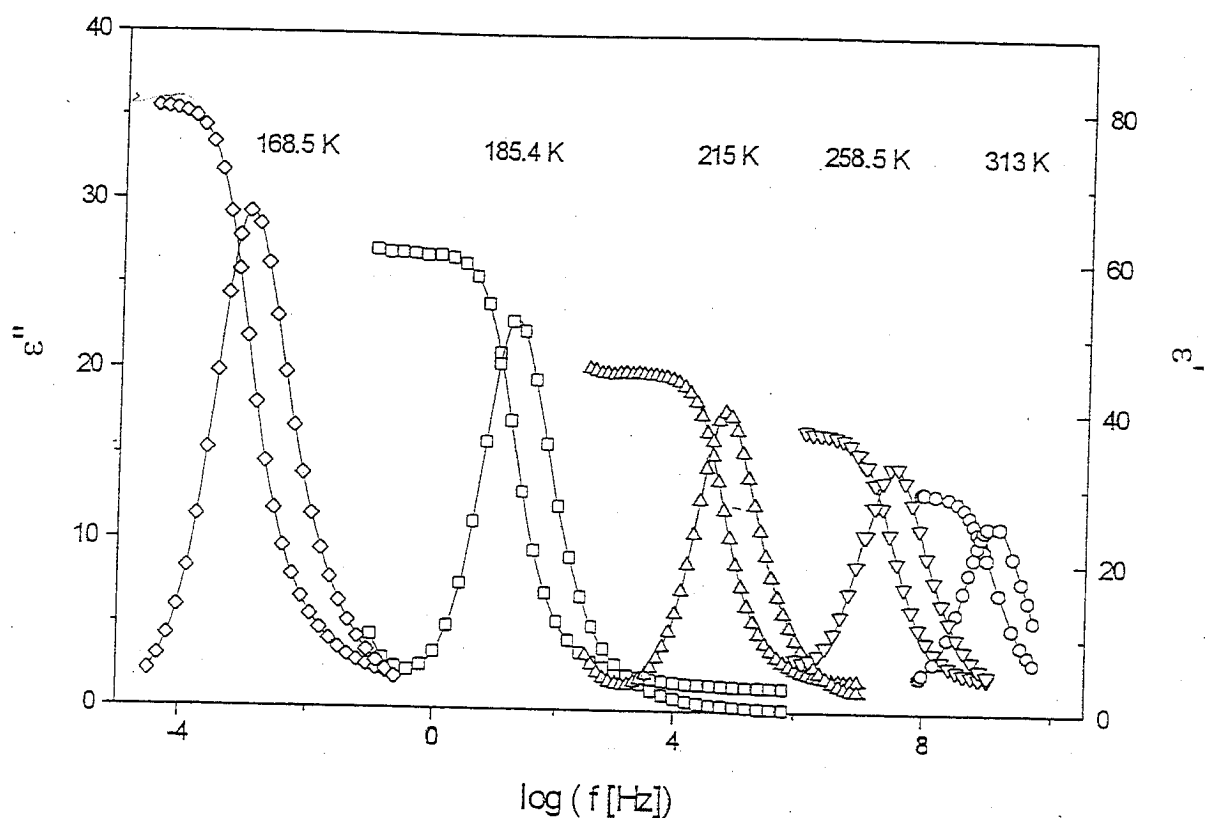
Ενώ η μέτρηση της μόνιμης μοριακής διπολικής ροπής δίνει πληροφορίες για τη μοριακή δομή, η μέτρηση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς (ή, σε ειδικές περιπτώσεις, η μέτρηση σε μια άλλη κατάλληλη συχνότητα) δίνει πληροφορίες για τη διάταξη των μορίων στο χώρο, δηλ. για τη κρυσταλλική δομή. Η μέτρηση επομένως της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία επιτρέπει τη μελέτη αλλαγών φάσης. Η τεχνική αυτή έχει γίνει τα τελευταία χρόνια ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη των αλλαγών φάσης, γιατί υπάρχουν αλλαγές φάσης στις οποίες η διηλεκτρική σταθερά αλλάζει σημαντικά, ενώ άλλα μεγέθη, στην μεταβολή των οποίων στηρίζονται άλλες τεχνικές μελέτης αλλαγών φάσης, τυγχάνει να μην αλλάζουν σημαντικά. Το Σχ. 3.17 δείχνει ένα παράδειγμα μεταβολής της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς με τη θερμοκρασία και απότομης μεταβολής της από μια σε άλλη φάση σε H_2S . Το σχήμα δείχνει τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της θερμοκρασίας (βλ. εξ. (3.42)) και τρεις απότομες μεταβολές της διηλεκτρικής σταθεράς στη θερμοκρασία τήξης και σε δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες στις οποίες έχουμε (αυτό το ξέρουμε από μελέτες με άλλες τεχνικές) αλλαγές φάσης στερεό-στερεό.



Σχ. 3.17 Μεταβολή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' με τη θερμοκρασία σε H_2S [3.3]

3.4.2 Χαρακτηρισμός και μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας

Το Σχ. 3.18 δείχνει το πραγματικό μέρος ϵ' και το φανταστικό μέρος ϵ'' , αντίστοιχα, της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* σε εξάρτηση από τη συχνότητα f σε διάφορες θερμοκρασίες στη προπυλική γλυκόλη. Ο μηχανισμός μοριακής

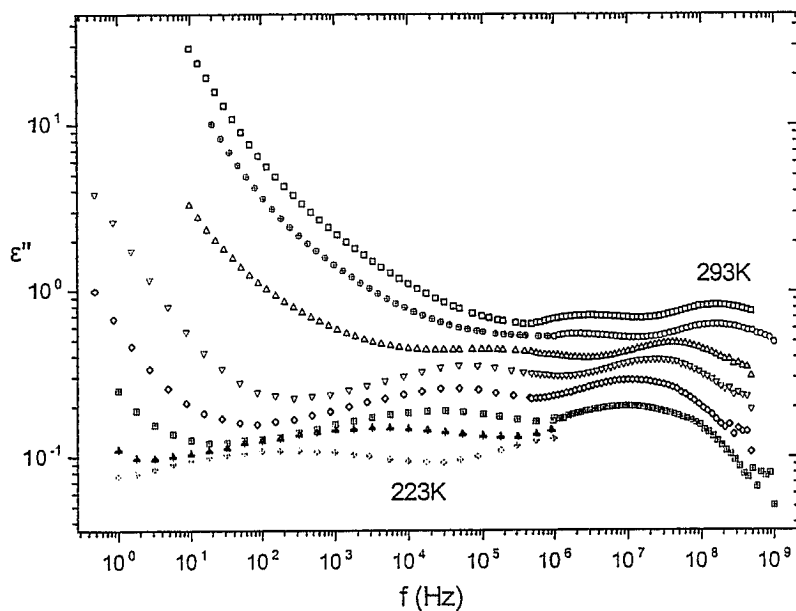


Σχ. 3.18 $\epsilon'(f)$ και $\epsilon''(f)$ σε προπυλική γλυκόλη στις θερμοκρασίες που αναφέρονται στο σχήμα (A. Schoenhals, Habilitationsschrift, Berlin, 1995)

κινητικότητας που παρατηρούμε ως βήμα στη παράσταση $\epsilon'(f)$ και ως κορυφή στη παράσταση $\epsilon''(f)$ είναι ο μηχανισμός α που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από θερμομετρία $T_g=167$ K). Η διηλεκτρική φασματοσκοπία προσφέρει τη δυνατότητα χαρακτηρισμού και μελέτης του φαινομένου, που είναι ένα από τα κεντρικά και ανοικτά προβλήματα της επιστήμης πολυμερών και γυαλιών, σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων (που καλύπτει εδώ 13 δεκάδες).

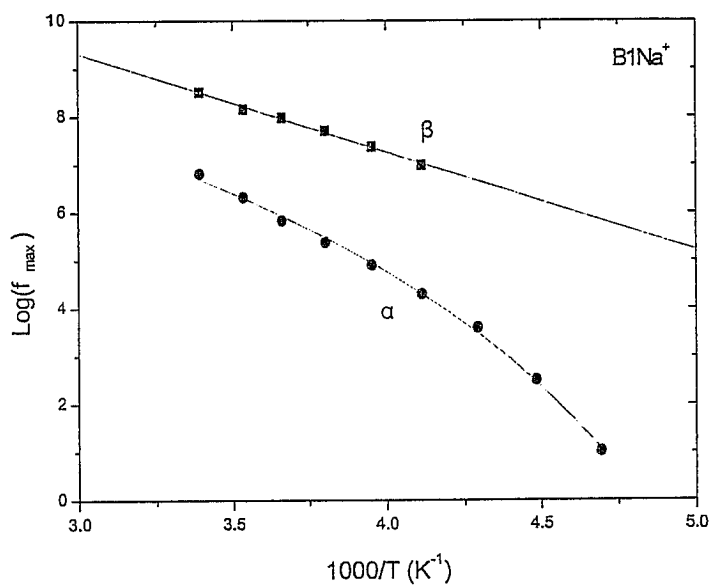
Οι πληροφορίες που παίρνουμε από το Σχ. 3.18 αναφαίρονται στο χρόνο αποκατάστασης $\tau=1/f_{\max}$, όπου f_{\max} η συχνότητα μεγίστου στην συνάρτηση $\epsilon''(f)$, στη μορφή (shape) της συνάρτησης $\epsilon''(f)$ και στη μεταβολή $\Delta\epsilon$ της συνάρτησης $\epsilon'(f)$. Η εξάρτηση των μεγεθών αυτών από τη θερμοκρασία συνδέεται με (και ελέγχει) μοντέλα και θεωρίες σε μοριακό επίπεδο.

Το Σχ. 3.19 δείχνει $\epsilon''(f)$ σε ιονομερείς πολυουρεθάνες σε διάφορες θερμοκρασίες (αλλαγή πειραματικής διάταξης στη συχνότητα 1 MHz). Παρατηρούμε 2 μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης με μέγιστα που μετατοπίζονται προς υψηλότερη συχνότητα με αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. $f_{\max} \approx 10^2$ και 10^7 Hz στους 233K). Οι μεγάλες τιμές ϵ'' σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες οφείλονται σε φαινόμενα ηλεκτρικής αγωγιμότητας (ιόντα Na στο ιονομερές).



Σχ. 3.19 $\epsilon''(f)$ σε ιονομερείες πολυουρεθάνες σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 223 και 293 K σε βήματα των 10 K.

Το Σχ. 3.20 παρουσιάζει το διάγραμμα Arrhenius για τη συχνότητα μεγίστου f_{\max} των 2 μηχανισμών που παρατηρήσαμε στο Σχ. 3.19. Οι γραμμές αποτελούν προσαρμογή των σχέσεων Arrhenius



Σχ. 3.20 Διάγραμμα Arrhenius για τα αποτελέσματα του Σχ. 3.19

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.43)$$

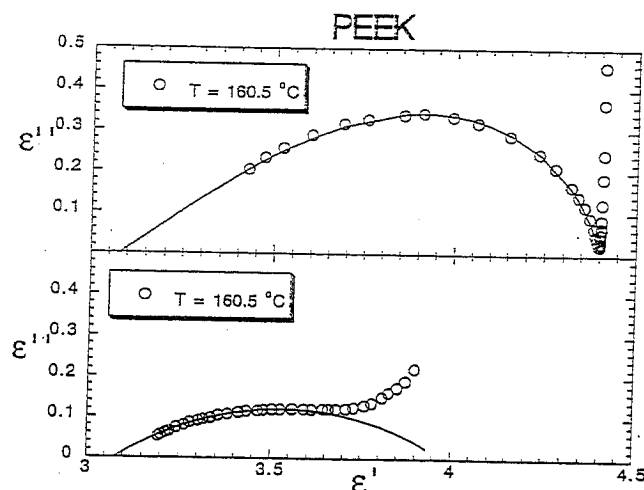
και Vogel - Tammann - Fulcher - Hesse (VTFH)

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.44)$$

στα πειραματικά δεδομένα για τον γρήγορο και τον αργό μηχανισμό, αντίστοιχα, με εμπειρικές σταθερές f_0 , E , B και T_0 (k η σταθερά Boltzmann). (Είχαμε γνωρίσει τις σχέσεις αυτές ήδη στην ενότητα 3.2.5, σε μια κάπως διαφορετική μορφή όμως, $\tau(T)$, όπου τ ο χρόνος αποκατάστασης, $\tau=1/2\pi f_{\max}$). Έτσι, ο γρήγορος μηχανισμός αναγνωρίζεται ως μηχανισμός τοπικών (μικρών) κινήσεων, εδώ κίνηση καρβονυλίων με "προσδεμένα" μόρια νερού. Η σταθερά E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, εδώ 0.40 eV. Το διάγραμμα για τον μηχανισμό α επιτρέπει, μεταξύ άλλων, να εκτιμήσουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (εξ ορισμού, $\tau(T_g)=100s$) σε 195.5 K, σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα μετρήσεων θερμοδομετρίας.

3.4.3 Χαρακτηρισμός και μελέτη της κρυσταλλικότητας

Η μοριακή κινητικότητα, ιδιαίτερα ο μηχανισμός α που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση, τροποποιείται σημαντικά, όταν αλλάζει ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς (η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζει τα άμορφα πολυμερή). Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και με τη ταχύτητα σάρωσης, που χαρακτηρίζουν τη διηλεκτρική φασματοσκοπία, έχει αναδείξει τη διηλεκτρική φασματοσκοπία σε σημαντική μέθοδο για τη μελέτη των μηχανισμών κρυστάλλωσης σε πολυμερή. (Από τέτοιες μετρήσεις προκύπτει, μετά από βαθμονόμηση, και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς.)

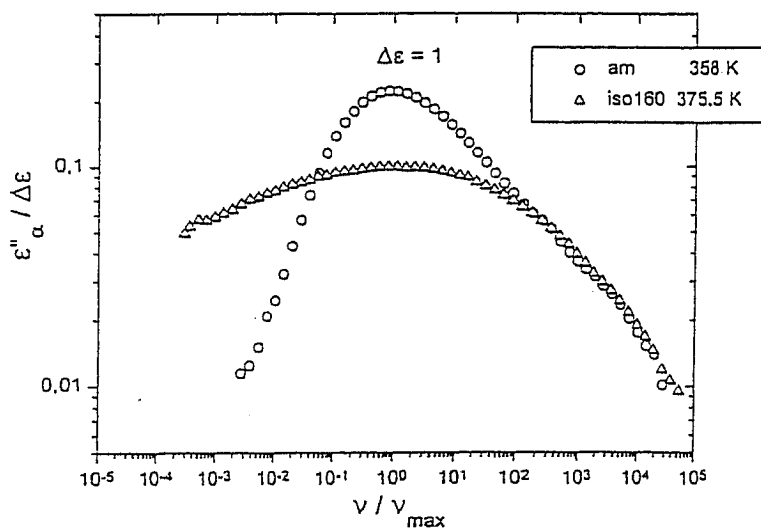


Σχ. 3.21 Διάγραμμα Argand για το μηχανισμό α σε άμορφο (άνω) και ημικρυσταλλικό (κάτω) PEKK. Οι γραμμές αποτελούν προσαρμογή της εξίσωσης Havriliak - Negami, (3.12), στα πειραματικά σημεία (Ezquerria et al., Polymer 23, 5793-5800, 1997)

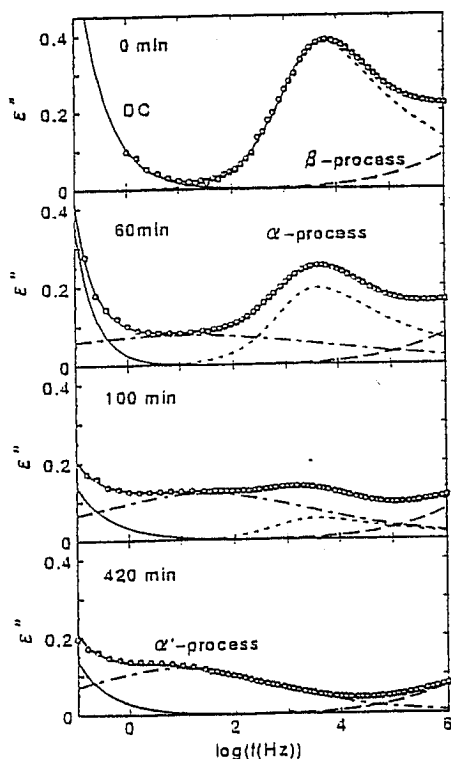
Τα αποτελέσματα στα Σχ. 3.21 και 3.22 δείχνουν τη τροποποίηση που υφίσταται ο μηχανισμός α σε ημικρυσταλλικά πολυμερή, σε σχέση με το αντίστοιχο άμορφο πολυμερές, σε δύο διαφορετικά συστήματα και με διαφορετικό τρόπο παρουσίασης. Το Σχ. 3.21 αναφέρεται στο πολυμερές poly(aryl ether ketone ketone),

PEKK, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο μιγαδικό επίπεδο (διαγράμματα Argand). Κάθε σημείο αναφέρεται σε μια συχνότητα, η συχνότητα μεγαλώνει από δεξιά προς τα αριστερά. Η καμπύλη προσαρμογής είναι η Havriliak - Negami, εξ. (3.12).

Για το ημικρυσταλλικό πολυμερές παρατηρούμε ότι η ένταση του μηχανισμού Δε μειώνεται, ενώ ο μηχανισμός γίνεται πιο ευρύς και συμμετρικός.



Σχ. 3.22 Κορυφή α, κανονικοποιημένη ($\Delta\epsilon=1$), για άμορφο και ημικρυσταλλικό PET (J. Dobbertin et. al., J. Therm. Anal 47, 1027-40, 1996)



Σχ. 3.23 $\epsilon''(f)$ σε PET σε διάφορα στάδια (χρόνους) ισόθερμης κρυστάλλωσης. Οι ανοικτοί κύκλοι είναι πειραματικά σημεία, η συνεχής γραμμή προσαρμογή ενός αθροίσματος Havriliak - Negami στα πειραματικά σημεία. Η εστιγμένη γραμμή αναφέρεται στον μηχανισμό α, η διακεκομμένη στον β, η εστιγμένη - διακεκομμένη στον α' και η συνεχής σε χαμηλές συχνότητες στην αγωγιμότητα (K. Fukao and Y. Miyamoto, Phy. Rev. Lett. 79, 4613-6 (1997)

Το Σχ. 3.22 αναφέρεται στο πολυμερές πολυαιθυλενικός τereφθαλικός εστέρας (poly(ethylene terephthalate), PET) και τονίζει τη μεταβολή στη μορφή της απόκρισης στη περιοχή της συχνότητας για ημικρυσταλλικό δοκίμιο (ισόθερμη κρυστάλλωση στους 160 °C). Οι μετρήσεις αναφέρονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έτσι ώστε $f_{max} \approx 25$ Hz και για τα δύο δοκίμια. Η απόκριση συμπίπτει για υψηλές συχνότητες (κινήσεις μικρής εμβέλειας).

Στο Σχ. 3.23 παρακολουθούμε τη μεταβολή του φάσματος $\epsilon''(f)$ με το χρόνο σε PET κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση. Ο μηχανισμός α μετασχηματίζεται σε ένα άλλο, α' , πριν παρατηρηθεί μεταβολή στο φάσμα των ακτίνων X, δηλαδή πριν από τη κανονική (συνήθη) κρυστάλλωση.

3.4.4 Μελέτη της διαδικασίας πολυμερισμού και της μεταβολής της μικρομορφολογίας

Για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στη προηγούμενη ενότητα η διηλεκτρική φασματοσκοπία έχει αναδειχθεί σε σημαντικό εργαλείο μελέτης της διαδικασίας πολυμερισμού. Ένας επιπρόσθετος λόγος γι' αυτό είναι ότι η μεγάλη περιοχή συχνοτήτων που διατίθεται, και που μπορεί να σαρωθεί σε μικρό χρονικό διάστημα, επιτρέπει παράλληλα τη μελέτη της μικρομορφολογίας που αναπτύσσεται. Διαφορετικές περιοχές συχνοτήτων αντιστοιχούν σε διαφορετικές κλίμακες χρόνου που με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε διαφορετικές κλίμακες χώρου για τα φαινόμενα που μελετούνται. Στη διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντικές οι χαμηλές συχνότητες στη περιοχή των Hz και mHz, γιατί επιτρέπουν να παρακολουθηθεί κανείς μετατοπίσεις ηλεκτρικών φορτίων (αγωγιμότητα) σε διάφορες μεσοσκοπικές αποστάσεις. Προκύπτουν, έτσι, πληροφορίες για τη μορφολογία που αναπτύσσεται με το χρόνο, που αναφέρονται σε διαφορετικές χωρικές κλίμακες, ανάλογα με τη συχνότητα.

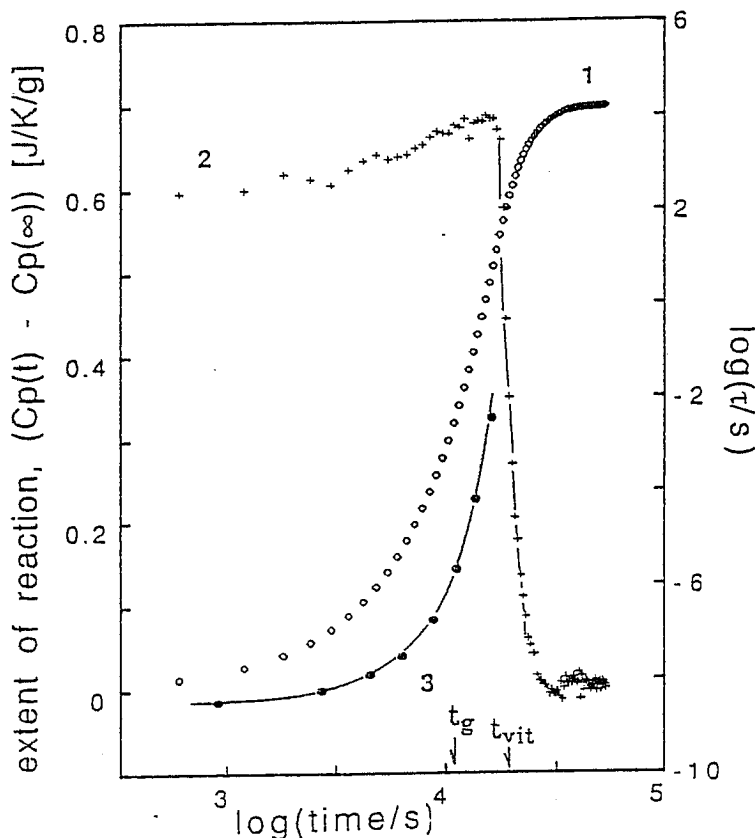
Ένα φαινόμενο που αξιοποιείται στη διαδικασία της μελέτης της μεταβολής με το χρόνο της μικρομορφολογίας και, γενικά, στη μελέτη της μικρομορφολογίας σε σύνθετα πολυμερικά συστήματα με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, είναι το φαινόμενο της ενδοεπιφανειακής πόλωσης ή φαινόμενο Maxwell – Wagner – Sillars (MWS), βλ. ενότητα 3.2.7. Η μελέτη των φαινομένων ενδοεπιφανειακής πόλωσης σε σύγκριση με θεωρητικές προβλέψεις συνεισφέρει σημαντικά στη μελέτη της μικρομορφολογίας σε σύνθετα πολυμερικά συστήματα.

Στο Σχ. 3.24 συγκρίνονται αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με άλλες τεχνικές σ' ένα σύστημα DGEBA-EDA που υφίσταται πολυμερισμό. Οι χρόνοι t_g (gelation) και t_{vit} (vitrification) αναφέρονται σε αποτελέσματα άλλων πειραμάτων.

3.4.5. Χαρακτηρισμός και μελέτη ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η μελέτη των σχετικών φαινομένων είναι σημαντικές για πολυμερή και σύνθετα υλικά που η τεχνολογική τους χρήση στηρίζεται στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες: αγωγίμα πολυμερή και σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, ιονομερή, πολυμερή υλικά μικροηλεκτρονικής, πολυμερή διηλεκτρικά πυκνωτών, ενεργά διηλεκτρικά πολυμερή (σιδηροηλεκτρικά, πιεζοηλεκτρικά, πυροηλεκτρικά, υλικά οπτοηλεκτρονικής).

Η αγωγιμότητα για συνεχές ηλεκτρικό πεδίο, σ_{dc} , (που λόγω φαινομένων πόλωσης ηλεκτροδίων δεν μπορεί, βέβαια, να μετρηθεί με συνεχές ηλεκτρικό πεδίο)



Σχ. 3.24 Ο βαθμός αντίδρασης (καμπύλη 1), η ειδική θερμότητα (καμπύλη 2) και ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης (καμπύλη 3) σ' ένα σύστημα DGEBA - EDA στους 296.2 K σε εξάρτηση από το χρόνο αντίδρασης (E. Tombari and G. P. Johari, J. Chem. Phys., 97, 6677-86, 1992)

λαμβάνεται συνήθως είτε με μετρήσεις της αγωγιμότητας εναλλασσομένου, σ_{ac} , είτε με μετρήσεις σύνθετης αντίστασης [3.2, 3.6, 3.8]. Δύο σχετικά παραδείγματα παρουσιάζονται στα Σχ. 3.25 και 3.26. Το Σχ. 3.25 παρουσιάζει αποτελέσματα μετρήσεων σ_{ac} , σε διάφορες θερμοκρασίες σε ιονομερή πολυουρεθάνη με πρωτονική αγωγιμότητα, η μοριακή δομή της οποίας παρουσιάζεται στο Σχ. 3.27. Η αγωγιμότητα σ_{ac} προκύπτει από τις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' με το μετασχηματισμό

$$\sigma_{ac}(f) = \epsilon''(f)2\pi f\epsilon_0 \quad (3.45)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλές σχετικά συχνότητες η αγωγιμότητα σ_{ac} είναι σταθερή, δηλ. ανεξάρτητη της συχνότητας. Η τιμή της σ' αυτή τη περιοχή είναι η αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} .

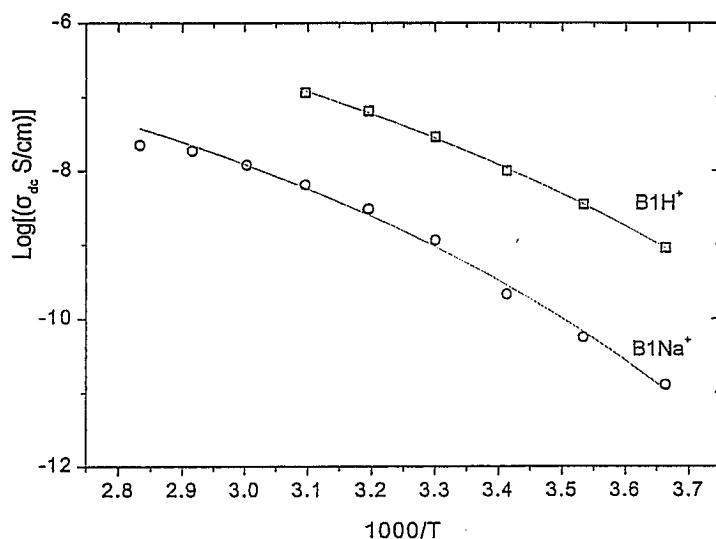
Το Σχ. 3.26 παρουσιάζει αποτελέσματα μετρήσεων σύνθετης αντίστασης (σε διαγράμματα σύνθετης αντίστασης, Z plot, δηλαδή φανταστικό μέρος Z'' ως συνάρτηση του πραγματικού μέρους Z' με παράμετρο τη συχνότητα f) σε υδροπηκτώματα (υδρογέλη, hydrogel) του πολυμερούς πολυ(ακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας) (poly(hydroxyethyl acrylate), PHEA) με περιεκτικότητα σε νερά 8.4% (περισσότερα για υδροπηκτώματα στην επόμενη ενότητα 3.4.6). Η μιγαδική σύνθετη αντίσταση Z^* συνδέεται με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ϵ^* με τη σχέση [3.6, 3.8]

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{1}{i\omega\epsilon^*(\omega)} \quad (3.46)$$

όπου C_0 η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή. Το διάγραμμα Z επιτρέπει να διακρίνουμε φαινόμενα όγκου (bulk) από φαινόμενα επαφών και επιφανειών που εκδηλώνονται σε χαμηλές συχνότητες (δεν παρουσιάζονται στο Σχ. 3.26).

Η τιμή Z' που αντιστοιχεί στο ελάχιστο του Z'' είναι η αντίσταση όγκου και μας δίνει, με γνωστή τη γεωμετρία του δοκιμίου, την αγωγιμότητα σ_{dc} . Παρατηρούμε στο παράδειγμα του Σχ. 3.26 ότι σ_{dc} αυξάνει με τη θερμοκρασία, όπως αναμένεται. Λιγότερο προφανές είναι ότι το σχήμα του διαγράμματος που αντιστοιχεί στον όγκο του δοκιμίου μας δίνει πληροφορίες για το μηχανισμό αγωγιμότητας [3.6, 3.8]: ημικύκλιο για ένα απλό μηχανισμό, πιο σύνθετη μορφή για επαλληλία μηχανισμών (όπως στο Σχ.3.26).

Το Σχ. 3.28. Παρουσιάζει διαγράμματα Arrhenius για την αγωγιμότητα σ_{dc} , σε ιονομερή B1H και B1Na (βλ. Σχ. 3.27).



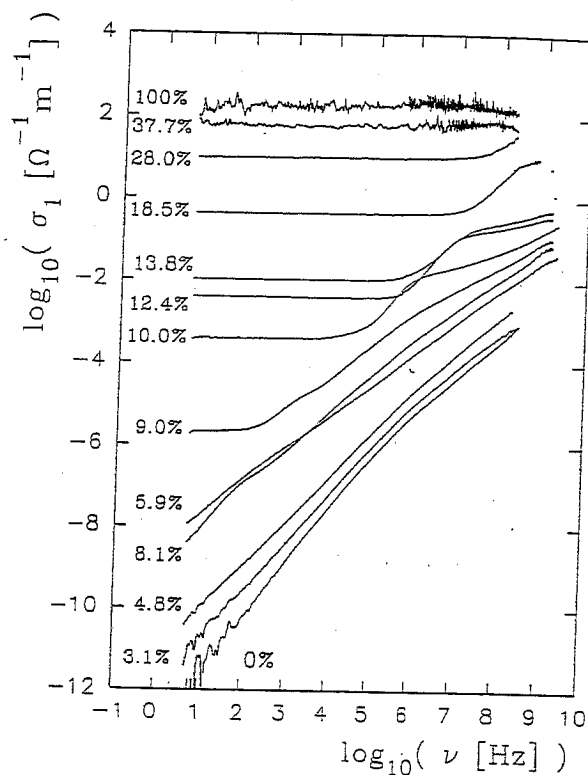
Σχ. 3.28. Διαγράμματα Arrhenius για την αγωγιμότητα σ_{dc} σε ιονομερείς πολυουρεθάνες B1H και B1Na. Οι γραμμές είναι προσαρμογή της σχέσης (3.47) στα πειραματικά σημεία.

Παρατηρούμε ότι και στα 2 δοκίμια η αγωγιμότητα σ_{dc} δεν περιγράφεται από τη σχέση Arrhenius (ευθεία γραμμή) αλλά από τη σχέση Vogel – Tammann – Fulcher – Hesse (VTFH)

$$\sigma_{dc}(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.47)$$

με εμπειρικές σταθερές A, B και T_0 (οι γραμμές στο Σχ. 3.28). Αυτό υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας ελέγχεται από τη κίνηση των μακροαλυσίδων στη μαλακή φάση των πολυουρεθάνων. Παρατηρούμε ακόμα ότι η αγωγιμότητα είναι ~1-1.5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη στο δοκίμιο B1H. Αυτό υποδεικνύει σχηματισμό συσσωματωμάτων ιόντων στο δοκίμιο B1Na (που επιβεβαιώνεται με μετρήσεις ακτίνων X υπό μικρή γωνία).

Τα αγώγιμα πολυμερή που παρουσιάζουν αγωγιμότητα ηλεκτρονίων και προσφέρονται για εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική (μοριακή μικροηλεκτρονική) χαρακτηρίζονται, κατά κανόνα, από κακές ιδιότητες θερμικής σταθερότητας, επίδρασης περιβάλλοντος και δυνατότητας κατεργασίας. Οι ιδιότητες αυτές βελτιώνονται σημαντικά, αν τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιηθούν ως εγκλείσματα σ' ένα "καλό", ως προς τις πιο πάνω ιδιότητες, πολυμερές (όπως είναι τα περισσότερα πολυμερή). Η αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού που παρασκευάζεται



Σχ. 3.29. Αγωγιμότητα εναλλασσομένου σ_1 ως συνάρτηση της συχνότητας ν σε μείγμα PAni/PETG σε διπλό λογαριθμικό διάγραμμα στους 24°C με παράμετρο τη κατ' όγκο περιεκτικότητα σε PAni (R. Pelster et al. Phys. Rev., B49, 12718-23, 1994).

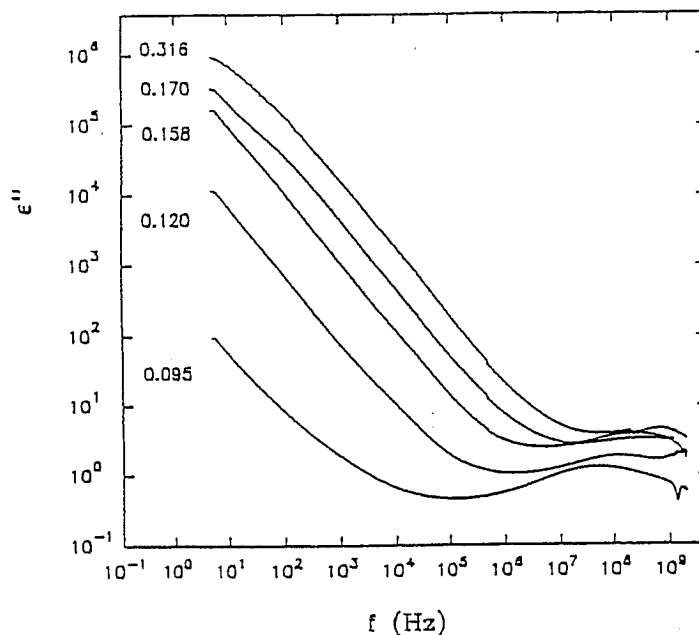
με το τρόπο αυτό παρουσιάζει, τυπικά, τη συμπεριφορά που φαίνεται στο Σχ. 3.29 για μείγμα πολυανιλίνης, PAni, σ' ένα πολυεστέρα (PETG). Για μικρές κατ' όγκο περιεκτικότητες PAni, το δοκίμιο συμπεριφέρεται ως μονωτικό. Παρουσιάζει αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από ένα κρίσιμο κατώφλι, το κατώφλι διαφυγής (percolation) [3.9], που εδώ είναι 8%. Το κατώφλι αυτό εξαρτάται από τη εσωτερική τοπολογία του δοκιμίου, για την οποία, ως εκ τούτου, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες από διαγράμματα όπως αυτό του Σχ. 3.29. Με παραπέρα αύξηση της περιεκτικότητας σε PAni η αγωγιμότητα σ_{dc} αυξάνει και πλησιάζει αυτή της καθαρής PAni. Για τις διάφορες εφαρμογές παρασκευάζονται δοκίμια με την επιθυμητή τιμή της σ_{dc} (π.χ. για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση).

3.4.6. Χαρακτηρισμός και μελέτη της κατάστασης του νερού σε πολυμερή

Η παρουσία ισχυρής διπολικής ροπής στο μόριο του νερού (που, σε συνδυασμό με το ισχυρό πλέγμα δεσμών υδρογόνου, οδηγεί στη μεγάλη τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς του νερού, ~ 80 σε θερμοκρασία δωματίου) αξιοποιείται στη

χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης πολυμερούς - νερού (και γενικότερα του νερού με άλλα, μη αγωγιμα υλικά, π.χ. γυαλιά και κεραμικά). Πιο συγκεκριμένα οι πληροφορίες που προκύπτουν από τη συστηματική χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ως μη καταστρεπτικής μεθόδου χαρακτηρισμού και μελέτης της αλληλεπίδρασης πολυμερούς - νερού αναφέρονται: στη περιεκτικότητα του δοκιμίου σε νερό, στη ταξινόμηση του νερού σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη διηλεκτρική συμπεριφορά του, η οποία αντικατοπτρίζει το είδος και την ισχύ των δεσμών του με το περιβάλλον του (π.χ. δεσμευμένο - ελεύθερο, ισχυρά δεσμευμένο σε πρωτογενείς θέσεις υδάτωσις - χαλαρά δεσμευμένο - ελεύθερο), στην επίδραση του νερού στις ιδιότητες της μήτρας (πλαστικοποίηση, αντιπλαστικοποίηση, γήρανση) κ.α.

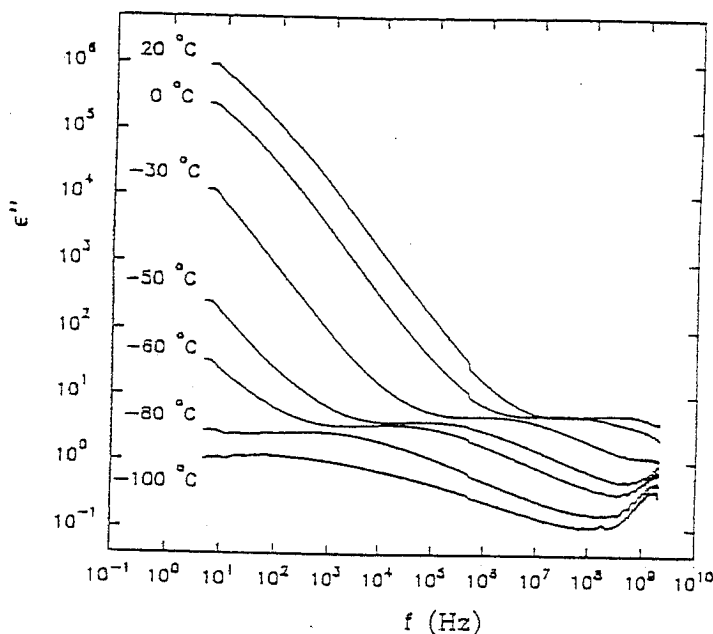
Τα Σχ. 3.30 και 3.31 παρουσιάζουν φάσματα διηλεκτρικών απωλειών σε υδροπηκτώματα του πολυμερούς πολυ(ακρυλικός υδροξυ-αιθυλεστέρας) poly(hydroxy-ethyl acrylate), PHEA) σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C και διάφορες περιεκτικότητες σε νερό (Σχ. 3.30) και σταθερή περιεκτικότητα σε νερό (h=0.3) και σε διάφορες θερμοκρασίες (Σχ. 3.31).



Σχ. 3.30 Διπλό λογαριθμικό διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f σε υδροπηκτώματα PHEA με διάφορες περιεκτικότητες σε νερό στους 25 °C.

Τα υδροπηκτώματα (hydrogels) είναι υδρόφιλα πολυμερικά δίκτυα που μπορούν να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού χωρίς να διαλύονται σ' αυτό και παρουσιάζουν σημαντικές εφαρμογές, ιδιαίτερα στη φαρμακευτική και βιοτεχνολογία. Η περιεκτικότητα σε νερό, h , είναι εδώ το πηλίκο του βάρους του νερού δια του βάρους του ξηρού δοκιμίου. Σε κάθε ένα από τα δύο σχήματα παρατηρούμε ισχυρή αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών (της μοριακής κινητικότητας) με αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό ή της θερμοκρασίας. Οι μεγάλες τιμές σε χαμηλές συχνότητες υποδηλώνουν κυριαρχία των φαινομένων αγωγιμότητας, ο μηχανισμός στις υψηλότερες συχνότητες είναι τύπου β (τοπικές κινήσεις πλευρικών πολικών αλυσίδων). Η ομοιότητα μεταξύ των Σχ. 3.30 και 3.31 είναι μία έκφραση της αρχής υπέρθεσης θερμοκρασίας - υγρασίας - συχνότητας ($T-h$

- f): όμοια επίδραση (δηλ. αύξηση της μοριακής κινητικότητας) της θερμοκρασίας και της υγρασίας.

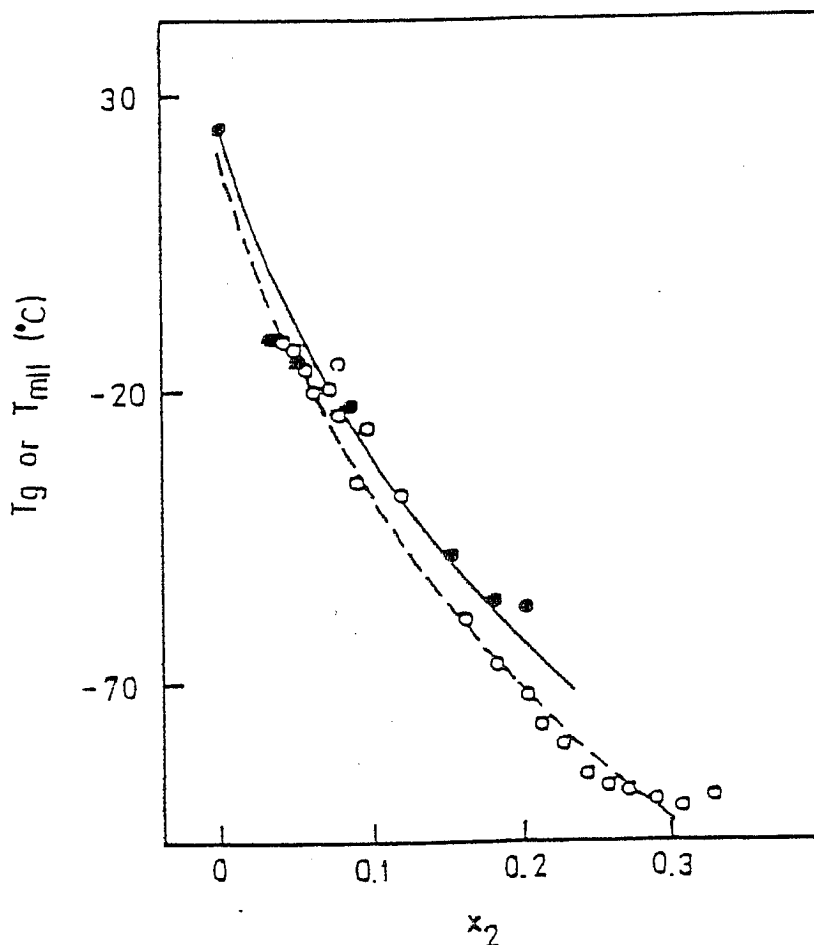


Σχ. 3.31. Διπλό λογαριθμικό διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f σε υδροπηκτώματα PHEA περιεκτικότητας σε νερό 0.30 σε διάφορες θερμοκρασίες.

Το Σχ. 3.32 παρουσιάζει την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης όπως προκύπτει από θερμιδομετρία (T_g) και από διηλεκτρικές μετρήσεις (T_{mII}) από τη περιεκτικότητα x_2 σε νερό σε δοκίμια PHEA. x_2 εδώ είναι το βάρος του νερού δια του βάρους του υδροπηκτώματος (η επιλογή x_2 αντί h έγινε για λόγους σύγκρισης με θεωρητικό μοντέλο). Για $x_2 \geq 0.2$ φαινόμενα τήξης και κρυστάλλωσης του νερού στη περιοχή θερμοκρασιών της T_g καθιστούν αδύνατη τη μέτρηση της τελευταίας με θερμιδομετρία, όχι όμως και με διηλεκτρική φασματοσκοπία. Η ισχυρή πλαστικοποίηση που παρατηρείται περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Couchman - Karasz (οι δύο γραμμές, με κάπως διαφορετικές τιμές των σταθερών)

$$T_g = \frac{x_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + x_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \quad (3.48)$$

όπου οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στο PHEA και στο νερό, αντίστοιχα, x είναι το κατά βάρος ποσοστό και ΔC_p η μεταβολή της ειδικής θερμότητας κατά την υαλώδη μετάβαση. Για τιμές $x_2 \geq 0.25$ δεν παρατηρείται πλέον αύξηση της πλαστικοποίησης και η εξ. (3.48) αδυνατεί να περιγράψει τα αποτελέσματα. Αυτό αποδίδεται στην εμφάνιση μίας χωριστής μικροφάσης νερού, για την οποία η διηλεκτρική φασματοσκοπία δίνει και άλλες ενδείξεις.

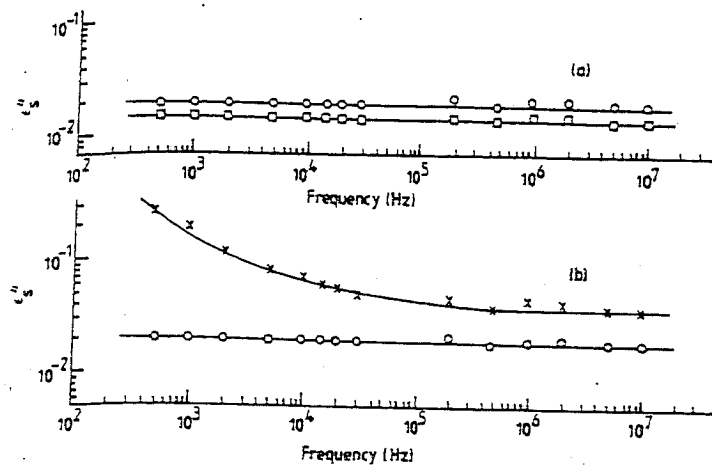


Σχ. 3.32. Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (●) από θερμιδομετρία και T_{mII} (○) από διηλεκτρική φασματοσκοπία σε PHEA. Οι γραμμές αποτελούν προσαρμογές της εξ. (3.48) στα πειραματικά δεδομένα.

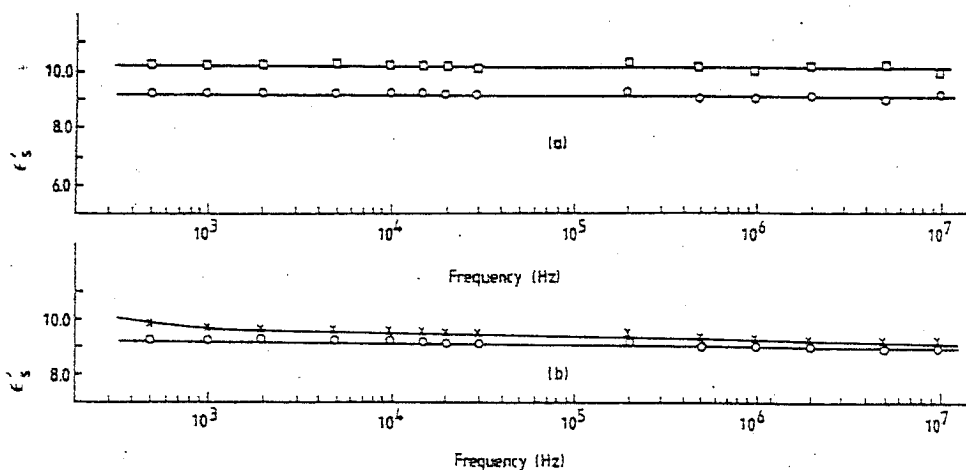
3.4.7. Χαρακτηρισμός και μελέτη κεραμικών υλικών

Τα Σχ. 3.33 και 3.34 δείχνουν αποτελέσματα διηλεκτρικών μετρήσεων σε κρυσταλλικά υλικά νιτρίδιο του αργιλίου (AlN) και αλουμίνα (Al_2O_3). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται, μεταξύ άλλων, ως διηλεκτρικά υλικά μικροηλεκτρονικής (ως βάση, substrate, για την ανάπτυξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων). Μεταξύ των προδιαγραφών που πρέπει να ικανοποιούν τα υποψήφια υλικά για την εφαρμογή αυτή περιλαμβάνονται και οι ακόλουθες, που αναφέρονται στην ηλεκτρική και διηλεκτρική συμπεριφορά τους: ελάχιστη δυνατή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όσο γίνεται μικρότερες διηλεκτρικές απώλειες (για τη μικρότερη δυνατή έκλυση θερμότητας σε συνθήκες λειτουργίας του κυκλώματος), μικρές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' και ανεξάρτητες της συχνότητας.

Με τις μετρήσεις των Σχ. 3.33 και 3.34 συγκρίνονται μεταξύ τους τα κεραμικά AlN και Al_2O_3 , καθώς και το καθαρό AlN με το μαύρο (λόγω προσμείξεων) AlN. Η αλουμίνα είναι το βασικό διηλεκτρικό υλικό μικροηλεκτρονικής. Το σημαντικότερο ίσως πρόβλημα με την αλουμίνα είναι η σχετική μικρή θερμική της αγωγιμότητα ($K=20 - 25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, εξαρτάται από την καθαρότητα). Από την άποψη αυτή το



Σχ. 3.33 Σύγκριση της εξάρτησης των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' από την συχνότητα για (α) καθαρό πολυκρυσταλλικό AlN (o) και καθαρή πολυκρυσταλλική αλουμίνα Al₂O₃ (□) και (β) καθαρό πολυκρυσταλλικό AlN (o) και μαύρο πολυκρυσταλλικό AlN (x). (από J.S. Thorp et al., J. Mat. Sci. 25, 4965 (1990)).

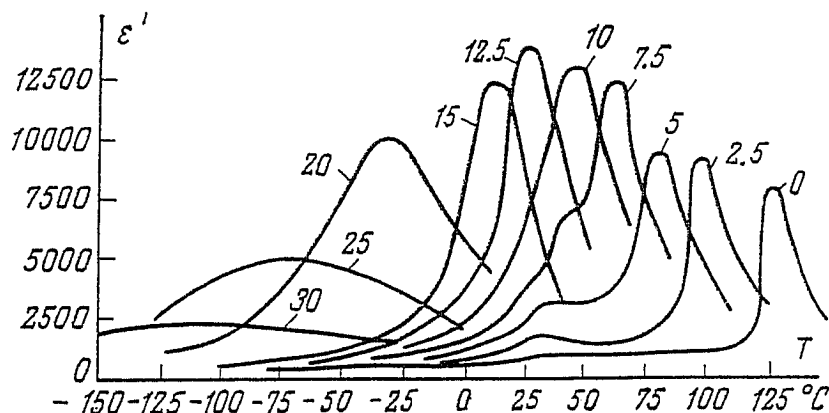


Σχ. 3.34 Σύγκριση της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' με την συχνότητα για (α) καθαρό πολυκρυσταλλικό AlN (o) και καθαρή πολυκρυσταλλική αλουμίνα Al₂O₃ (□) και (β) καθαρό πολυκρυσταλλικό AlN (o) και μαύρο πολυκρυσταλλικό AlN (x). (από J.S. Thorp et al., J. Mat. Sci. 25, 4965 (1990)).

νιτρίδιο του αργιλίου, AlN, και το οξείδιο του βηρυλίου, BeO, είναι πολύ καλύτερα υλικά, το τελευταίο όμως αποκλείεται ως τοξικό. Η παρουσία προσμειξών στα υλικά Al₂O₃ και AlN (black Al₂O₃, black AlN, κυρίως προσμείξεις σιδήρου) γενικά χειροτερεύει τις ιδιότητες των υλικών (στο πνεύμα των προδιαγραφών που αναφέρθηκαν πιο πάνω), π.χ. παρατηρείται αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και εξάρτηση από την συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου (Σχ. 3.33), μειώνει όμως το κόστος τους. Για καθαρό πολυκρυσταλλικό AlN (white AlN) η διηλεκτρική σταθερά ϵ' είναι 9.2 στους 20 °C και 1 kHz, ενώ για Al₂O₃ στις ίδιες συνθήκες 10.2. Και στα δύο υλικά η διηλεκτρική σταθερά ϵ' είναι ανεξάρτητο της συχνότητας μέχρι τουλάχιστον 1 MHz (Σχ. 3.34). Ο θερμικός συντελεστής της διηλεκτρικής σταθεράς

ϵ' στη περιοχή γραμμικής εξάρτησης $\epsilon'=\epsilon'(T)$, είναι $1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ για AlN και $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ για Al_2O_3 . Όμως ο συντελεστής αυτός παραμένει σταθερός σε μεγαλύτερη περιοχή θερμοκρασιών (μέχρι 260°C) για Al_2O_3 παρά για AlN (μέχρι 180°C).

Το Σχ. 3.35 αναφέρεται σε ενεργά διηλεκτρικά υλικά και δείχνει την εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' από τη θερμοκρασία για ένα στερεό διάλυμα $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ με παράμετρο τη συγκέντρωση BaSnO_3 . Το τιτανικό βάριο είναι σιδηροηλεκτρικό, με αποτέλεσμα να έχουμε μεγάλες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς (για συχνότητες μικρότερες των 10^8 Hz περίπου) και θερμοκρασίες μικρότερες των 125°C , που αξιοποιούνται σε πολλές εφαρμογές [3.2]. Η θερμοκρασία των 125°C είναι η θερμοκρασία Curie (T_c), δηλαδή η θερμοκρασία μετάβασης από τη σιδηροηλεκτρική φάση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στη παραηλεκτρική φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ανιχνεύεται ως θερμοκρασία μείζονος τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' [3.2]. Με ένα στερεό διάλυμα $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ (το δεύτερο είναι μη σιδηροηλεκτρικό υλικό) πετυχαίνουμε να μετατοπίσουμε τη θερμοκρασία T_c σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως διαπιστώνουμε με τις διηλεκτρικές μετρήσεις του Σχ. 3.35, και να κάνουμε την αλλαγή φάσης να εκτείνεται σε μεγαλύτερη περιοχή θερμοκρασιών (διακεχυμένη αλλαγή φάσης). Με το τρόπο αυτό παρασκευάζουμε υλικά με προκαθορισμένες ιδιότητες, στη περίπτωση αυτή προκαθορισμένο $\epsilon'-T$ προφίλ.



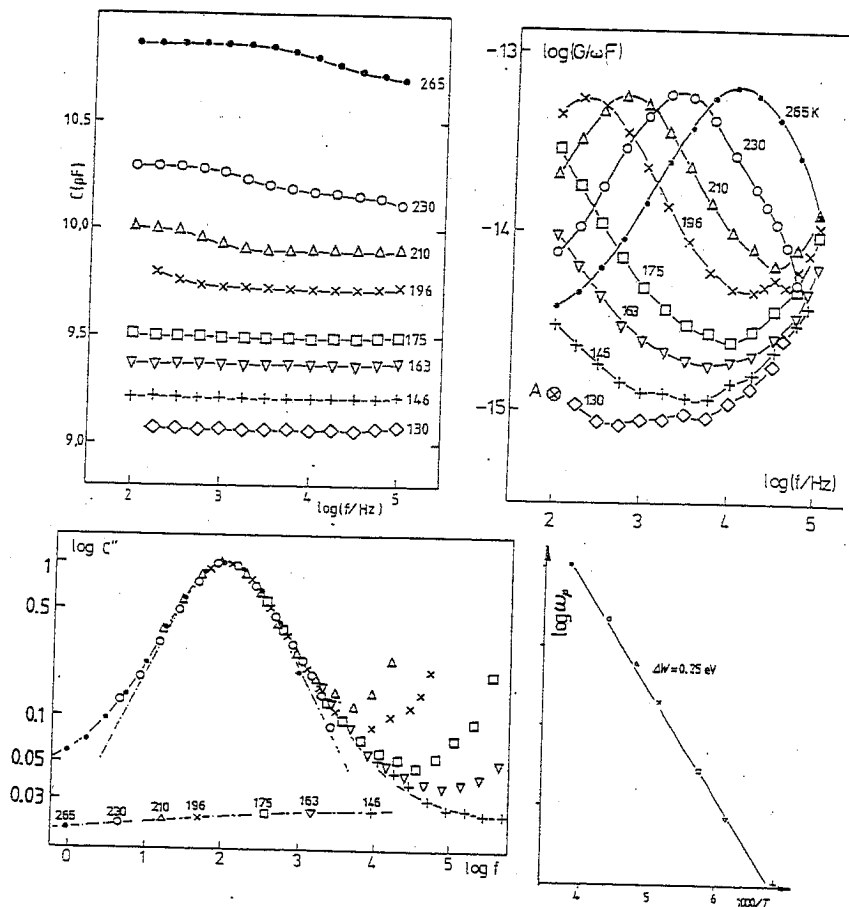
Σχ. 3.35 $\epsilon'=\epsilon'(T)$ για στερεό διάλυμα $\text{BaTiO}_3-\text{BaSnO}_3$ για μικρές τιμές του πεδίου με παράμετρο τη συγκέντρωση BaSnO_3 σε mol% [3.2]

3.4.8. Χαρακτηρισμός και μελέτη επαφών p-n

Το Σχ. 3.36 δείχνει το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της χωρητικότητας, $C'(\omega)$ και $C''(\omega)$ ως συναρτήσεις της κυκλικής συχνότητας ω του εφαρμοζομένου πεδίου, όπως προκύπτουν από διηλεκτρικές μετρήσεις σε μια επαφή p-n πυριτίου, από την οποία έχουν απομακρυνθεί με προσοχή προσμείξεις που δημιουργούν χαμηλές στάθμες [3.8]. Προσέξτε ότι ο κάθετος άξονας είναι γραμμικός στο C' και λογαριθμικός στο C'' . Η επιλογή των μεγεθών C' και C'' , που μετρούνται άμεσα, αντί των μεγεθών ϵ' και ϵ'' που προκύπτουν από C' , C'' και τις γεωμετρικές διαστάσεις του δοκιμίου, οφείλεται στο γεγονός ότι οι πραγματικές διαστάσεις της περιοχής φορτίων χώρου δεν είναι προσιτές σε άμεση μέτρηση. Η καθυστέρηση της πόλωσης έναντι του ηλεκτρικού πεδίου, που σε ένα διπολικό υλικό οφείλεται στη καθυστέρηση

στον αναπροσανατολισμό των μοριακών διπόλων, οφείλεται εδώ στη καθυστέρηση στη δημιουργία ή αποπαγίδευση των φορέων φορτίων στα άκρα της περιοχής φορτίων χώρου [3.8].

Το Σχ. 3.36 δείχνει επίσης και το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας κανονικοποίησης των απωλειών $C'' (=G/\omega)$ σε διάφορες θερμοκρασίες, που γίνεται με παράλληλη μετατόπιση των καμπυλών $C''(\omega)$, έτσι ώστε να συμπίσουν τα μέγιστα τους. Με την κανονικοποίηση έχουμε τη δυνατότητα μιας γρήγορης εκτίμησης των μεταβολών της μορφής (σχήματος) της απόκρισης με τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα Arrhenius της συχνότητας μεγίστου των απωλειών, ω_p , δίνει μια ευθεία γραμμή με ενέργεια ενεργοποίησης $\Delta W = 0.25$ eV. Αυτό σημαίνει, μεταξύ άλλων, ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας στη θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων. Ο χρόνος αποκατάστασης στους 265 K είναι της τάξης των 10 μs , συμβατός με ένα μηχανισμό επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Η αύξηση των απωλειών σε υψηλές συχνότητες είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και αντιστοιχεί σε σύνδεση σε σειρά μιας αντίστασης 50 Ω (που, όπως διαπιστώθηκε, ήταν μέρος της διάταξης). Η μορφή απόκρισης είναι, με καλή προσέγγιση, τύπου Debye σ' αυτή τη σχετικά "καθαρή" επαφή p-n, πράγμα που δεν συμβαίνει συνήθως σε πιο ρεαλιστικές επαφές [3.8].



Σχ. 3.36 Μιγαδική χωρητικότητα σε εξάρτηση από τη συχνότητα σε διάφορες θερμοκρασίες σε επαφή p-n πυριτίου, διάγραμμα κανονικοποιημένων απωλειών (η διακεκομμένη γραμμή είναι η συμπεριφορά Debye) και διάγραμμα Arrhenius της συχνότητας κορυφής [3.8].

Βιβλιογραφία

- [3.1] Μαθήματα Φυσικής Berkeley, Ηλεκτρισμός και Μαγνητισμός (Τόμος 2), Ελληνική έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα, 1984
- [3.2] Π. Πίσσης, Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 1992
- [3.3] H. Froehlich, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, London, 1958
- [3.4] V. Daniel, Dielectric Relaxation, Academic Press, London - New York, 1967
- [3.5] C. J. Boettcher and P. Bordewick, Theory of Electric Polarization, Vol. I and II, Elsevier, Amsterdam, 1978
- [3.6] J. R. MacDonald (Editor), Impedance Spectroscopy, Willey, New York, 1987
- [3.7] J.P. Runt and J.J. Fitzgerald, Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, American Chemical Society, Washington, DC, 1997
- [3.8] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press, Oxford, 1983
- [3.9] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, Willey, New York, 1983