ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

«Τίτλος: ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΥΓΡΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ»

ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΟΣΘΕΝΗΣ

Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Ε.Κ.Π.Α

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΙΣΣΗΣ ΠΟΛΥΚΑΡΠΟΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

«Τίτλος: ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΥΓΡΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ»

ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΟΣΘΕΝΗΣ

Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Ε.Κ.Π.Α

<u>ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:</u>

1. **Πολύκαρπος Πίσσης, Καθηγητής**
2. **Απόστολος Κυρίτσης. Επ.Καθηγητής**
3. **Ιωάννης Ράπτης, Αν. Καθηγητής**

ΑΘΗΝΑ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις», με σκοπό την μελέτη υλικών που παρουσιάζουν υγροκρυσταλλική φάση. Παράλληλα, ένας ακόμη στόχος είναι η αξιολόγηση των Μεθόδων Διηλεκτρικής και Θερμικής Φασματοσκοπίας σχετικά με την καταλληλότητα τους για τη μελέτη τέτοιων υλικών.

Στην εργασία αυτή μελετώνται υλικά της οικογένειας των υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystals – LCs), τόσο στην καθαρή τους μορφή όσο και με διάφορες προσμίξεις με νανοσωματίδια. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκαν μέθοδοι θερμικής και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα υλικά παραχωρήθηκαν από το Τμήμα Φυσικής του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

Από πλευράς μου, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Πολύκαρπο Πίσση, για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με ένα επίκαιρο θέμα με άμεσες τεχνολογικές εφαρμογές και για την επιστημονική του συμβολή και καθοδήγηση. Ακόμα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συνεργαστώ με μια έμπειρη και ερευνητικά δραστήρια επιστημονική ομάδα.

Θα ήθελα, ακόμα, να ευχαριστήσω βαθύτατα τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Σωτηρία Κρυποτού, για τον πολύτιμό της χρόνο που μου αφιέρωσε, τις ουσιαστικές συμβουλές της και τη συνεχή καθοδήγησή της για την αντιμετώπιση τεχνικών δυσκολιών που προέκυψαν.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π για την πολύ καλή συνεργασία, την αμέριστη βοήθειά τους επί της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Ιωάννη Λελίδη του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την συνεργασία του.

Περιεχόμενα

Πρόλογος
Πίνακας Περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ
   2.1. Υγροί Κρύσταλλοι (Liquid Crystals – LCs)
      2.1.1. Γενικά
      2.1.2. Τύποι υγρών κρυστάλλων
      2.1.3. Φάσεις καλαμιτικών κρυστάλλων
         2.1.3.1 Νηματική φάση
         2.1.3.2 Χοληστερική φάση
         2.1.3.3 Σμηκτικές φάσεις
         2.1.3.4 Μπλε φάσεις
   2.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες
      2.2.1. Στοιχεία θεωρίας διηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών
      2.2.2. Διηλεκτρική πόλωση
      2.2.3. Διηλεκτρική ανισοτροπία
      2.2.4. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών
      2.2.5. Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο
      2.2.6. Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)
      2.2.7. Συστήματα με κατανομή χρόνου αποκατάστασης
      2.2.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης
      2.2.9. Αγωγιμότητα
   2.3. Σιδηρολεκτρισμός
   2.4. Υαλώδης Μετάβαση

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
   3.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
      3.1.1. Μέθοδοι
      3.1.2. Πειραματική διάταξη
   3.2. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)
      3.2.1. Μέθοδοι
      3.2.2. Πειραματική διάταξη
   3.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)
      3.3.1. Μέθοδοι
      3.3.2. Πειραματική διάταξη
      3.3.3. Σύγκριση μεθόδων TSDC και DRS

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
   4.1. 5CB

4.1.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
4.1.2. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)
4.1.3. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης με φύλλα PI
4.1.4. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)
4.1.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων-Διάγραμμα Arrhenius

4.2. CE8
4.2.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
4.2.2. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)
4.2.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
5.1. Συμπεράσματα
5.2. Προτάσεις

6. ΠΕΡΙΛΗΨΗ
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται την μελέτη υλικών που παρουσιάζουν υγρο-κρυσταλλικές φάσεις με τις τεχνικές θερμικής και διηλεκτρικής ανάλυσης. Για αυτή την κατηγορία υλικών, δίνεται ερευνητικά ιδιαίτερη έμφαση στη σχέση φάσεων και ιδιοτήτων αλλά και στο έλεγχο του θερμοκρασιακού παραθύρου που αυτές εμφανίζονται. Ο «έλεγχος» των υγρο-κρυσταλλικών φάσεων επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή εγκλεισμάτων και την επιλογή κατάλληλων υλικών διεπιφάνειας τα οποία επηρεάζουν την δομική οργάνωση, όχι μόνο λόγω χημικής σύστασης αλλά και μορφολογίας.

Ειδικότερα, τα υλικά που μελετώνται είναι τα εμπορικά διαθέσιμα 4-pentyl-4΄-cyanobiphenyl(5CB) και 4-(2΄-methylbutyl)-phenyl-4΄-n-octylbiphenyl-4-carboxylate (CE8), τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των καλαμιτικών υγρών κρυστάλλων. Οι φυσικές ιδιότητες τους δεν εξαρτώνται μόνο από την χημική σύσταση αλλά και από τους τρόπους οργάνωσης που εμφανίζουν, οι οποίοι σχετίζονται με την συμμετρία ή μη του μορίου. Σε αυτά τα υλικά θα μελετηθεί η συμπεριφορά τους υπό την παρουσία εγκλεισμάτων αλλά και η αλληλεπίδραση τους με υλικά επιφανειών που επηρεάζουν την χωρική οργάνωση τους, το οποίο παρουσιάζει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η χημική σύσταση των επιφανειών ή το είδος των εγκλεισμάτων αποτελεί το επίκεντρο για εφαρμογές όχι μόνο σε οθόνες αλλά και σε οπτικά συστήματα επικοινωνιών ή διατάξεις που αποσκοπούν στην «αποθήκευση» οπτικών παλμών.

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκε η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου για την καταγραφή της μοριακής κινητικότητας στις διάφορες φάσεις των υγρών κρυστάλλων. Για τον χαρακτηρισμό αυτών των υλικών χρησιμοποιούνται κυρίως οπτικές μέθοδοι, συνεπώς, γίνεται μια αξιολόγηση των διηλεκτρικών τεχνικών ως προς την μελέτη αυτής κατηγορίας υλικών και την συσχέτιση δομής-ιδιοτήτων. Με την Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης εξετάστηκε ικανότητα της καταγραφής των μεταβάσεων βασιζόμενοι στο θερμοδιηλεκτρικό φαινόμενο σε σχέση με την Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης .

Η εργασία έχει την εξής διάρθρωση: Αρχικώς παρατίθενται βασικά στοιχεία θεωρίας, που στόχο έχουν να βοηθήσουν τον αναγνώστη να κατανοήσει την δομή αυτών των υλικών αλλά και το πώς αυτή καθορίζει τις φάσεις και κατά συνέπεια τις ιδιότητες τους. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα υλικά που μελετώνται και περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές, οι οποίες εφαρμόσθηκαν. Παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται η επεξεργασία τους βάσει θεωρητικών μοντέλων. Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της μελέτης και συγκρίνονται με σχετικά αποτελέσματα από την βιβλιογραφία, ενώ παρουσιάζονται προοπτικές για περαιτέρω μελέτες, που θα δώσουν πληρέστερη εικόνα των ιδιοτήτων των συγκεκριμένων υλικών.

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

2.1. Υγροί Κρύσταλλοι (Liquid Crystals–LCs)

2.1.1 Γενικά

Ο όρος "υγρός κρύσταλλος" δεν αναφέρεται σε μια κατηγορία υλικών που έχουν ένα συγκεκριμένο χημικό τύπο αλλά στην ενδιάμεση κατάσταση οργάνωσης μεταξύ ενός κρυσταλλικού στερεού και ενός άμορφου υγρού. Η κατάσταση αυτή είναι, συνήθως, ισχυρά ανισότροπη σε κάποιες από τις ιδιότητες της, ενώ παράλληλα έχει ιξώδες που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι συγκρίσιμο με αυτό ενός κανονικού υγρού.
Για την εμφάνιση αυτής της μεσοφάσης, συνεπώς, δύο είναι οι καθοριστικοί παράγοντες. Πρώτον, η δομή των μορίων πρέπει να παρουσιάζει έντονη ανισοτροπία, ώστε εκτός από χωρική οργάνωση να υπάρχει η δυνατότητα τάξης προσανατολισμού, και δεύτερον να αποτελούνται σε καλή αναλογία από «σκληρές» και «μαλακές» περιοχές. Ως σκληρές περιοχές αναφέρονται οι άκαμπτοι πυρήνες (rigid cores) (πχ.διφαινύλιο) που εμποδίζουν το μόριο να είναι εντελώς εύκαμπτο και να εμφανίζει τάξη προσανατολισμού, ενώ οι μαλακές περιοχές (flexible tails) περιορίζουν την ακαμψία του μορίου, ώστε η μετάβαση να μην είναι κατευθείαν από την κρυσταλλική στην υγρή.[1-3]

Η ανακάλυψη των υγρών κρυστάλλων έγινε το 1888 από τον Αυστριακό βοτανολόγο Reinitzer. Ο τελευταίος, καθώς μελετούσε την χοληστερίνη που περιέχουν τα καρότα, παρατήρησε στα δείγματα του μια περίεργη συμπεριφορά. Η ένωση κατά την τήξη εμφάνιζε αλλαγή φάσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες μετάβασης, όπου η πρώτη ήταν ένα υγρό με γαλακτώδη μορφή και στην συνέχεια, με αύξηση της θερμοκρασίας, γινόταν εντελώς διάφανο.
Ωστόσο, πιο ολοκληρωμένη μελέτη έγινε από το γερμανό φυσικό Lehmann, ο οποίος αναγνώρισε ότι οι ενώσεις αυτές έχουν συγχρόνως ιδιότητες κρυστάλλων και υγρών και για να τις περιγράψει καθιέρωσε τον όρο υγροί κρύσταλλοι (flüssige Kristalle).

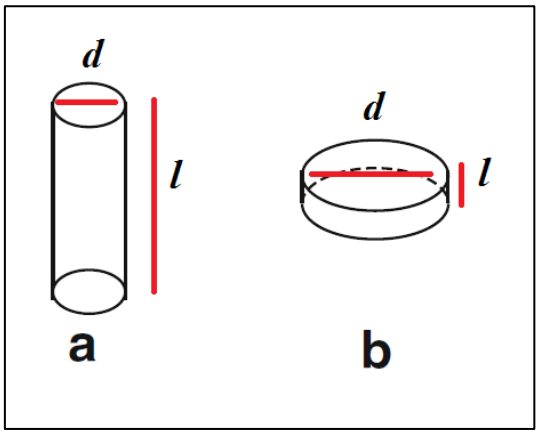
Η σύνθεση όμως και η μελέτη της 4-μεθοξυβενζυλιδενο-4΄-βουτυλοανιλίνης (MBBA), της πρώτης ένωσης που παρουσίαζε ιδιότητες υγρού κρυστάλλου σε θερμοκρασία δωματίου (1962), άνοιξε το δρόμο στη χρήση των υγρών κρυστάλλων στις οθόνες.[2]

F.Reinitzer
1857-1927

O.Lehmann
1855-1922

2.1.2 Τύποι υγρών κρυστάλλων

Ο κύριος τρόπος ταξινόμησης των υγρών κρυστάλλων γίνεται με βάση την μορφή τους. Οι δύο κύριες δομές που εμφανίζουν είναι δισκοειδής και καλαμιτική, όπου ο λόγος διαμέτρου - πάχους ή μήκους - πάχους , αντίστοιχα, είναι ίσος ή μεγαλύτερος του 5. [2]



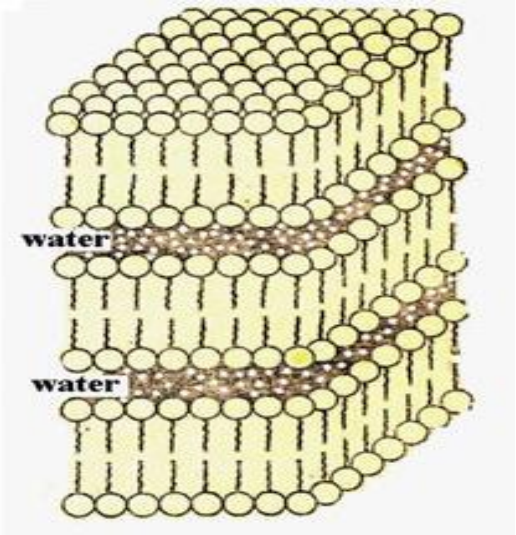
<u>Εικόνα 1</u>: α) Βασική δομή καλαμιτικών LCs β) δισκοειδής μορφή LCs

Ο δεύτερος τρόπος ταξινόμησης αφορά τον τρόπο σχηματισμού των υγροκρυσταλλικών φάσεων τους, όπου οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε θερμοτροπικούς και λυοτροπικούς.

Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι εξαρτώνται από την θερμοκρασία και δημιουργούνται ως ενδιάμεσες καταστάσεις σε ορισμένες περιοχές θερμοκρασιών. Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι σταθεροί σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης της ένωσης ονομάζονται εναντιοτροπικοί. Σε ορισμένες

περιπτώσεις η υγρή κρυσταλλική κατάσταση είναι σταθερή μόνο κάτω από το σημείο τήξης και εμφανίζεται με ελάττωση της θερμοκρασίας. Υγροί κρύσταλλοι αυτού του είδους ονομάζονται μονοτροπικοί. [1] [2]

Οι λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι σχηματίζονται κατά τη διάλυση κατάλληλων ενώσεων συνήθως αμφίφιλων σε ορισμένους διαλύτες όπως το νερό. Υπάρχουν σε ορισμένες περιοχές συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών.



<u>Εικόνα 2:</u> Οργάνωση λυοτροπικών LCs σε νερό

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης γίνεται με βάση το μοριακό βάρος. Το μοριακό βάρος των απλών υγρών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 200 και 2000 ενώ σήμερα μπορούμε και συνθέτουμε πολυμερείς υγρούς κρυστάλλους (PLCs).

Οι κλασσικοί υγροί κρύσταλλοι δημιουργούνται από μόρια σχήματος ράβδου και ονομάζονται καλαμιτικοί. Σήμερα υπάρχουν περίπου 20000 μεσογενείς ενώσεις τύπου ράβδου. Η τάξη αυτή των ενώσεων έχει μελετηθεί περισσότερο και παρουσιάζει τις σημαντικότερες πρακτικές εφαρμογές. Υγροί κρύσταλλοι που σχηματίζονται από μόρια σχήματος δίσκου έγιναν γνωστοί το 1977 ενώ υγροί κρύσταλλοι από μόρια τύπου σανίδας έγιναν γνωστοί την τελευταία δεκαετία. Η τελευταία κατηγορία χαρακτηρίζεται και ως υγροί κρύσταλλοι με άτυπα σχήματα γιατί ουσιαστικά περιλαμβάνει όλα τα μεσογενή που δεν έχουν σχήμα ράβδου ή δίσκου. Με βάση τους τύπους των μονομερών μπορούν να σχηματιστούν και τα αντίστοιχα διμερή, ολιγομερή και πολυμερή.

Οι υγροί κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται και ταξινομούνται περαιτέρω ανάλογα με τη δομή της υγρής κρυσταλλικής φάσης η οποία ουσιαστικά περιγράφει τη διάταξη, τη διαμόρφωση των μορίων και τις διαμοριακές επιδράσεις.

2.1.3 Φάσεις υγρών κρυστάλλων [1] [2]

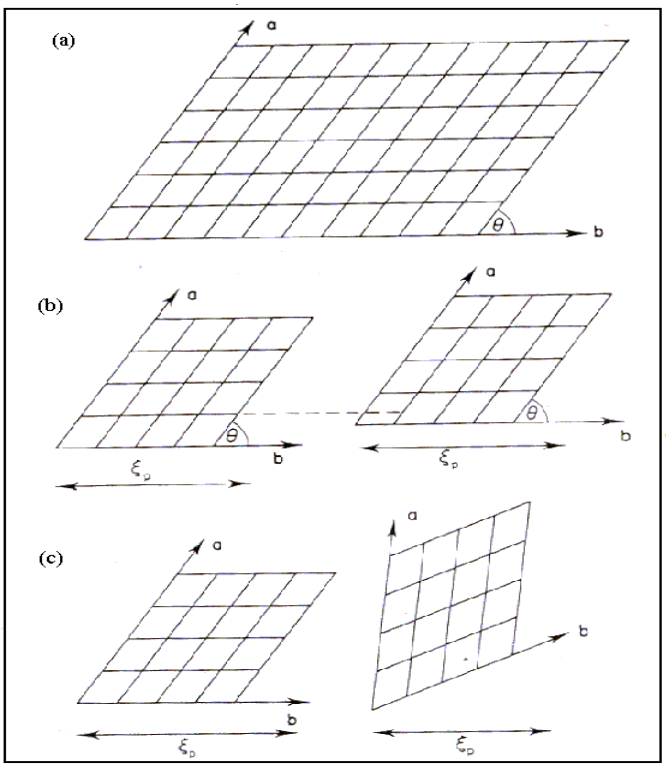
Ο χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών φάσεων περιγράφει τις κανονικότητες στη διάταξη των μορίων των υγρών κρυστάλλων και γίνεται με βάση τις παρακάτω παραμέτρους.

Τάξη διεύθυνσης μορίων: Η τάξη διεύθυνσης είναι ένα μέτρο της τάσης των μορίων να διατάσσονται κατά μήκος ενός κοινού άξονα και αποτελεί τη μικρότερη μορφή οργάνωσης για την εμφάνιση της υγρής κρυσταλλικής κατάστασης.

Τάξη διεύθυνσης δεσμών: Η τάξη διεύθυνσης δεσμών περιγράφει μια γραμμή η οποία ενώνει τα κέντρα των πλησιέστερων γειτονικών μορίων χωρίς απαραίτητα να απαιτούνται κανονικές αποστάσεις κατά μήκος αυτής της γραμμής.

Τάξη θέσης: Η τάξη θέσης εκφράζει την έκταση στην οποία ένα μέσο μόριο ή ομάδα μορίων έχει μεταφορική συμμετρία όπως τα κρυσταλλικά υλικά.

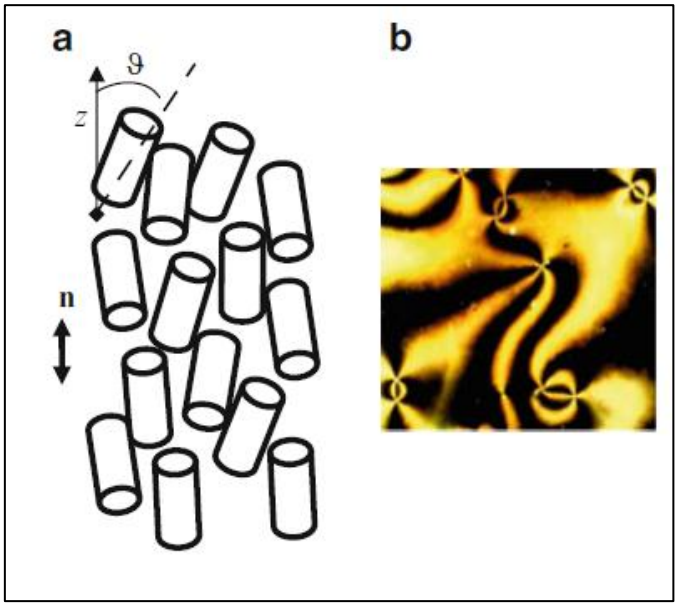
Η σειρά των μεταβάσεων καθορίζεται από το ποσοστό τάξης της κάθε κατάστασης.



<u>Εικόνα 3</u>: a) Τάξη διεύθυνσης δεσμών και τάξη θέσης μεγάλης απόστασης b) τάξη θέσης μικρής απόστασης, τάξη διεύθυνσης μεγάλης απόστασης c) τάξη απόστασης δεσμών και θέσης μικρής απόστασης (ξ_p το μήκος συσχετισμού της θέσης

2.1.3.1 Νηματική φάση

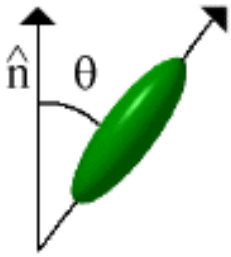
Η νηματική φάση είναι η λιγότερο οργανωμένη υγρή κρυσταλλική κατάσταση με τάξη διεύθυνσης μορίων. Σ' αυτήν τα μόρια διευθετούνται παράλληλα ως προς 6 ένα κοινό άξονα. Η μεταφορική κίνηση των μορίων είναι ελεύθερη και στις τρείς διευθύνσεις, αλλά μπορούν να περιστραφούν μόνον ως προς τον επιμήκη άξονα τους. Αποτέλεσμα της δομής αυτής είναι ότι οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι είναι μονοαξονικοί ως προς όλες τις φυσικές τους ιδιότητες. Ο άξονας συμμετρίας ταυτίζεται με την παράλληλη διεύθυνση της φάσης.



<u>Εικόνα 4</u>: a) μικροσκοπική εικόνα νηματικής φάσης b) εικόνα νηματικής φάσης απο οπτική μικροσκοπία

Στη πραγματικότητα μιά ακριβώς παράλληλη διάταξη δεν είναι δυνατή λόγω της θερμικής κίνησης αλλά υπάρχει μια απόκλιση. Η απόκλιση αυτή περιγράφεται από το βαθμό τάξης S

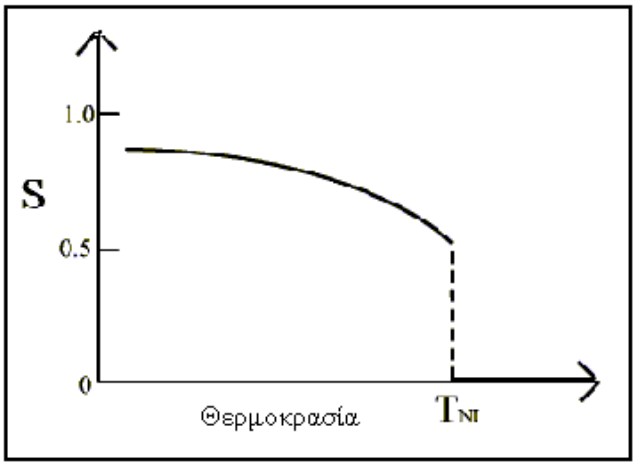
$$\boldsymbol{S = \left(\frac{1}{2}\right)\langle 3\, cos^2\theta - 1\rangle} \qquad \textbf{(1.1)}$$



όπου θ η στατιστική μέση τιμή της γωνίας μεταξύ του άξονα του μορίου και της ιδανικής παράλληλης διευθέτησης. Έτσι μια ιδανική νηματική φάση έχει βαθμό τάξης S = 1, ενώ ένα ισότροπο υγρό έχει S = 0. Συνήθως οι τιμές S διαφόρων νηματικών φάσεων, όπως αυτές προσδιορίζονται με ακτίνες X ή πειράματα NMR, κυμαίνονται μεταξύ 0.3 - 0.8.

Οι τιμές S δεδομένου ότι είναι αποτέλεσμα της θερμικής κίνησης μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία

.



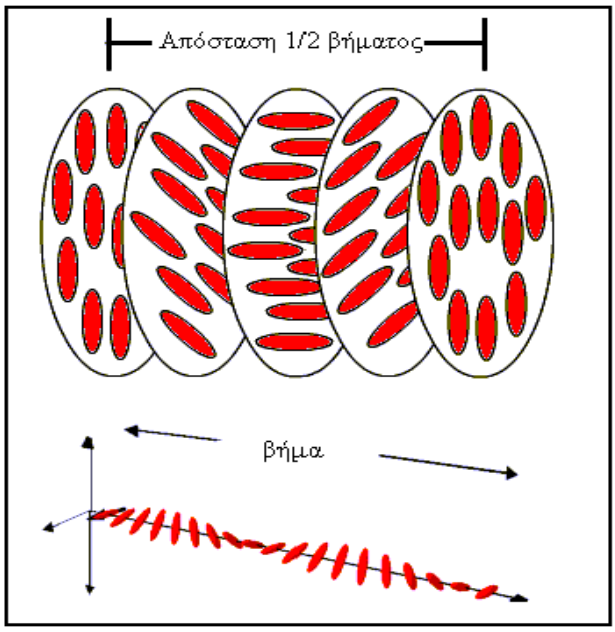
<u>Εικόνα 5</u>: Διάγραμμα μεταβολής του βαθμού τάξης S συναρτήσει της θερμοκρασίας.

2.1.3.2 Χοληστερική φάση (Chol)

Η χοληστερική φάση μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα είδος νηματικής φάσης και μπορεί να περιγραφεί σαν μιά στραμμένη νηματική δομή (N*). Τα μόρια είναι και πάλι παράλληλα διατεταγμένα ως προς μία διεύθυνση η οποία όμως στρέφεται συνεχώς με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ελικοειδής δομή. Το βήμα της έλικας δηλαδή η απόσταση που είναι απαραίτητη για να στραφεί ο άξονας κατά 2π, κυμαίνεται μεταξύ 2000 και 20000 Å. Υπό την ευρεία έννοια η νηματική φάση μπορεί να θεωρηθεί ως χοληστερική φάση με πολύ μεγάλο βήμα.

Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό της χοληστερικής μεσοφάσης είναι τα μόρια να είναι χειρόμορφα. Η σχηματιζόμενη έλικα μπορεί να είναι δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη, χωρίς απαραίτητα η φορά της να ταυτίζεται με το σημείο στροφής του μορίου. Επειδή η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό της ελικοειδούς δομής είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ενέργεια που απαιτείται για την παράλληλη διάταξη των μορίων, αρκεί η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας χειρόμορφης ένωσης ακόμη και μη μεσόμορφης σε μια νηματική φάση για να πάρει ελικοειδή διαμόρφωση. Έτσι μπορούν να προκύψουν χοληστερικές φάσεις με διάφορα βήματα ανάλογα με την ποσότητα της προστιθέμενης χειρόμορφης ένωσης.

Στην ελικοειδή αυτή διάταξη οφείλονται οι μοναδικές οπτικές ιδιότητες των χοληστερικών υγρών κρυστάλλων, γιατί παρουσιάζουν γωνίες στροφής του πολωμένου φωτός κατά χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από αυτή των δομικών τους μορίων. Οι υγροί κρύσταλλοι αυτού του τύπου αντανακλούν επιλεκτικά ένα στενό εύρος συχνοτήτων του κυκλικά πολωμένου φωτός με αποτέλεσμα διάφορα χρωματικά φαινόμενα. Το μήκος κύματος του φωτός που αντανακλάται είναι ανάλογο προς το βήμα της έλικας. Χοληστερικοί κρύσταλλοι με μικρό βήμα < 5000 Å εμφανίζουν τις λεγόμενες μπλέ φάσεις.



<u>Εικόνα 6</u>: Διάταξη μορίων στη χοληστερική φάση.

2.1.3.3 Σμηκτικές φάσεις

Στις σμηκτικές φάσεις τα μόρια έχουν κανονικότητα κατά δύο διαστάσεις και διατάσσονται κατά στρώματα. Το πάχος του στρώματος είναι περίπου ίσο με το μήκος του μορίου. Μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων υπάρχουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις και ολισθαίνουν το ένα ως προς το άλλο σχετικά εύκολα. Λόγω της υψηλότερης βαθμίδας τάξης οι σμηκτικοί υγροί κρύσταλλοι εμφανίζουν υψηλό ιξώδες και μεγάλο συντελεστή επιφανειακής τάσης.

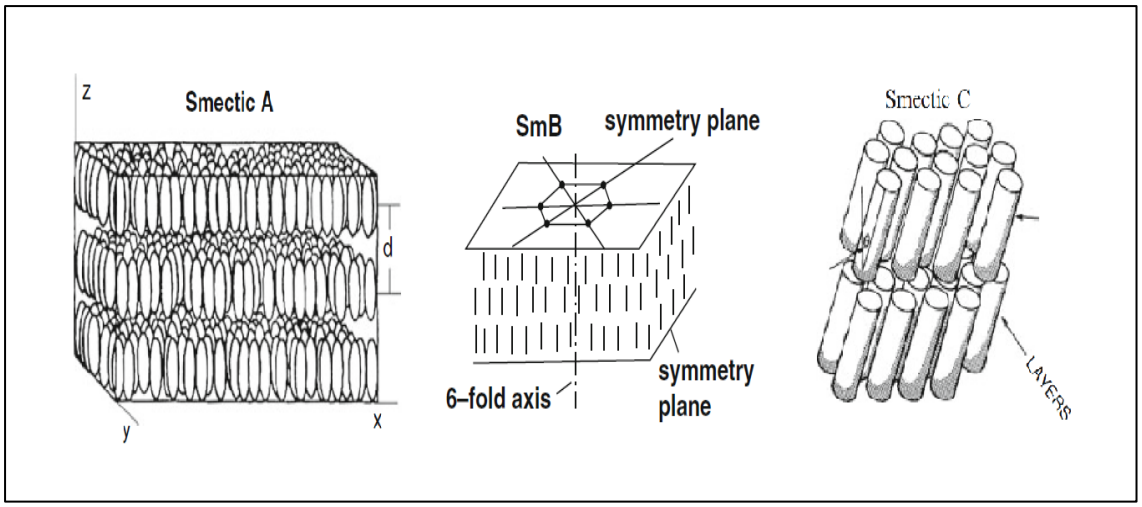
Υπάρχουν διάφορες μορφές κρυστάλλων αυτού του τύπου. Μέχρι σήμερα έχουν διαπιστωθεί τουλάχιστον 12 διακριτές μορφές σμηκτικών υγρών κρυστάλλων.

<u>Πίνακας 1</u>: Τάξη διάταξης και θέσεις φάσεων Υγρών κρυστάλλων

Φάση	Μοριακή διάταξη	Τάξη διάταξης	Τάξη θέσης
SmA	Ορθογώνια	Μικρής απόστασης	Μικρής απόστασης
SmC	Κεκλιμένη	Μικρής απόστασης	Μικρής απόστασης
SmB	Ορθογώνια	Μεγάλης Απόστασης	Μικρής απόστασης
SmI	Κεκλιμένη ως προς την κορυφή του εξαγώνου	Μεγάλης Απόστασης	Μικρής απόστασης

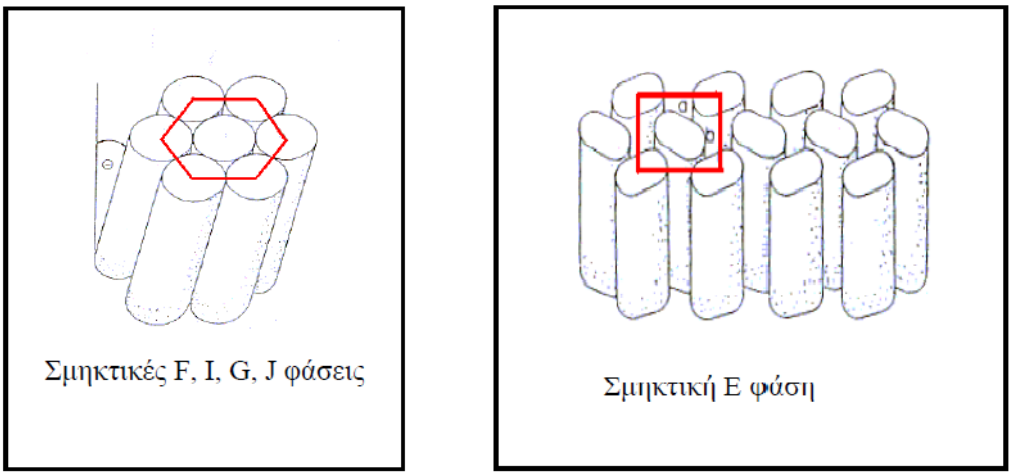
SmF	Κεκλιμένη ως προς πλευρά του εξαγώνου	Μεγάλης Απόστασης	Μικρής απόστασης
SmL	Ορθογώνια	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης
SmJ	Κεκλιμένη ως προς την κορυφή του εξαγώνου	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης
SmG	Κεκλιμένη ως προς πλευρά του εξαγώνου	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης
SmE	Ορθογώνια	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης
SmK	Κεκλιμένη ως προς πλευρα a	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης
SmH	Κεκλιμένη ως προς πλευρα b	Μεγάλης Απόστασης	Μεγάλης Απόστασης

Στις S_A και S_B φάσεις τα μόρια έχουν τυχαία διάταξη μέσα στα στρώματα για αυτό και οι φάσεις αυτές ονομάζονται σμηκτικές φάσεις χωρίς τάξη. Στην S_A φάση τα μόρια διατάσσονται κάθετα προς το επίπεδο μεταξύ των στρωμάτων ενώ στην S_C με μιά κλίση ως προς το επίπεδο (εικόνα 7). Τα μόρια μπορούν να περιστρέφονται γύρω από το μεγάλο άξονα τους με μικρή παρεμπόδιση. Λόγω των διαφόρων διαμορφομερών των ανθρακικών αλυσίδων το πάχος του στρώματος d είναι κατά τι μικρότερο από το μήκος του μορίου L που υπολογίζεται για την πιο αναδιπλούμενη διαμόρφωση. Η διαφορά αυτή αυξάνεται με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας σε μια ομόλογη σειρά. Υπάρχουν διάφορες υποομάδες των A και C φάσεων που συναντώνται σε ισχυρά πολικές ενώσεις.



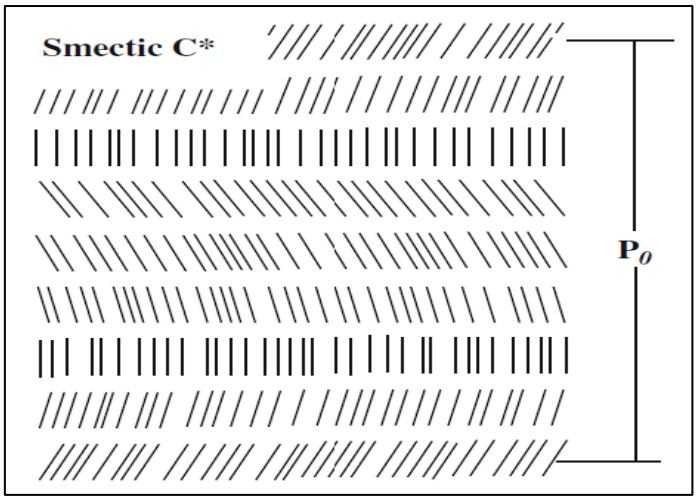
<u>Εικόνα 7</u>: Οι δομές της SmA, SmB και SmC

Οι υψηλότερης τάξης σμηκτικές φάσεις S_L, S_J, S_G, S_E, S_K και S_H έχουν τρισδιάστατη τάξη μεγάλης απόστασης για αυτό και ονομάζονται και κρυσταλλικά σμηκτικά. Στις φάσεις S_L, S_J, S_G, η περιστροφή των μορίων γύρω από τον διαμήκη άξονα τους είναι παρεμποδισμένη και υπάρχουν έξη δυνατές θέσεις, στις οποίες τα μόρια μπορεί να υπάρχουν σε δυναμική ισορροπία. Στις S_E, S_K και S_H φάσεις η περιστροφή είναι πλήρως παρεμποδισμένη και μόνο αλλαγές κατά 180^0 μεταξύ δύο ευνοϊκών θέσεων είναι δυνατές.



<u>Εικόνα 8:</u> Σμηκτικές φάσεις υψηλότερης τάξης

΄Ολες οι σμηκτικές φάσεις με κεκλιμένες δομές που προέρχονται από χειρόμορφα μόρια παρουσιάζουν σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες.

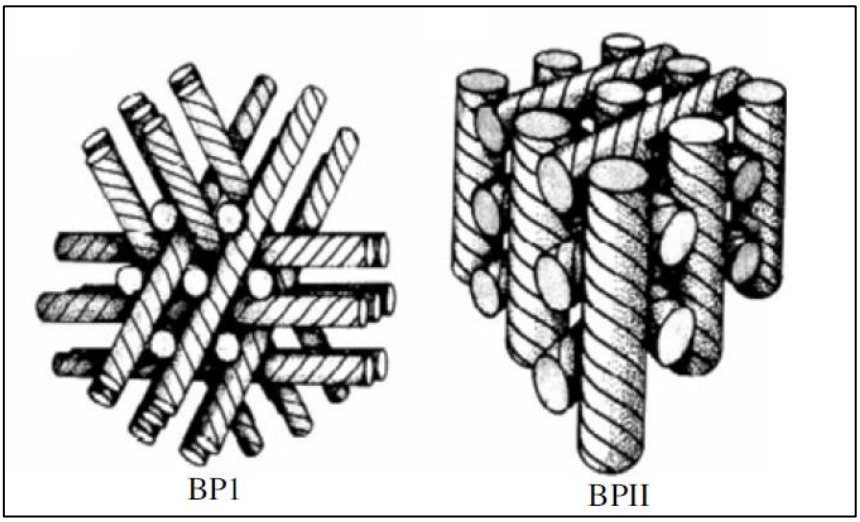


<u>Εικόνα 9</u>: 2D απεικόνιση της SmC*(χειρόμορφη σμηκτική), όπου ο προσανατολισμός των μορίων ακολουθεί μια έλικα βήματος P_0 και μπορεί να εμφανιστεί το φαινόμενο του σιδηροηλεκτρισμού

2.1.3.4 Μπλε φάσεις [3] [5]

Οι μπλε φάσεις, μέχρι πρόσφατα, δεν ήταν ξεκάθαρο αν ήταν κάποια ιδιαίτερη μορφή της χοληστερικής φάσης ή ήταν θερμοδυναμικά νέες φάσεις. Οι μπλε φάσεις είναι 3 (BPI, BPII και BPIII) και εμφανίζονται σε ένα στενό θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της χοληστερικής και της ισότροπης φάσης. Από μετρήσεις NMR (πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός), θερμιδομετρίας αλλά και οπτικών μεθόδων προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι μπλε φάσεις I και II είναι τρισδιάστατα περιοδικές δομές, σαν ένα

είδος τακτικής πλέγματος των ατελειών που έχουν περίοδο συγκρίσιμη με το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Η μπλε φάση ΙΙΙ είναι πιθανότατα άμορφη.



<u>Εικόνα 10</u>: Οι διατάξεις των μορίων κατά την μπλε φάση Ι (BPI) και ΙΙ (BPII)

2.2. Διηλεκτρικές ιδιότητες

2.2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Οι υγροί κρύσταλλοι είναι υλικά στα οποία οι κύριοι φορείς των φορτίων είναι ιόντα στην πλειοψηφία των φάσεων τους. Συνεπώς λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των φορέων φορτίου ανήκουν στην κατηγορία των διηλεκτρικών. Ως εκ τούτου, επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στον όγκο τους, ενώ παρεμποδίζουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, εφόσον δεν υπάρχουν οι απαραίτητοι φορείς, δηλαδή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Επίσης, στα υλικά αυτά είναι δυνατή η μεταβολή της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας μέσω της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το εξωτερικό πεδίο είτε προσανατολίζει προς μια κατεύθυνση τα μόνιμα δίπολα του υλικού, είτε επάγει νέα. Οι βασικοί τρόποι με τους οποίους αλλάζει η κατανομή φορτίου σε ένα μόριο του διηλεκτρικού είναι είτε με παραμόρφωση του μορίου είτε με περιστροφή του.[3,6-10]

Αν το υλικό χρησιμοποιηθεί για να καταλάβει όλο το χώρο μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνεται κατά ένα συντελεστή ε_r. Ο συντελεστής αυτός ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά και είναι καθαρός αριθμός, ενώ ως διηλεκτρική σταθερά ορίζεται η ποσότητα:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_o \qquad (2.1)$$

όπου, ε_o, η διηλεκτρική σταθερά του κενού που ισούται με $8{,}85*10^{-12}$ C/Nm.

Παρουσία διηλεκτρικού υλικού, η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή παίρνει την τιμή:

$$C = \varepsilon C_o \qquad (2.2)$$

όπου, C_o, η χωρητικότητα του πυκνωτή απουσία διηλεκτρικού υλικού ή θεωρώντας ως διηλεκτρικό υλικό τον αέρα. Στην περίπτωση πυκνωτή με επίπεδους και παράλληλους οπλισμούς και με διηλεκτρικό, η χωρητικότητα παίρνει τη μορφή:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_o \frac{A}{d} \qquad (2.3)$$

όπου, A, η επιφάνεια των οπλισμών και d, η απόσταση μεταξύ αυτών.

Επομένως, η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\varepsilon = \frac{C}{Co} \qquad (2.4)$$

Κατά την είσοδο του διηλεκτρικού στο ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή. το εξωτερικό πεδίο πολώνει το διηλεκτρικό. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι τα θετικά φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη. Το φαινόμενο αυτό καλείται *πόλωση* και αίρεται με την αφαίρεση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. [1][6]

2.2.2 Διηλεκτρική πόλωση [1][2][3]

Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα διηλεκτρικό υλικό ασκείται σε κάθε φορτισμένο σωματίδιο δύναμη με κατεύθυνση τέτοια ώστε είτε να ωθηθεί το σωματίδιο και να κινηθεί στη διεύθυνση του πεδίου είτε να ανακατανεμηθούν τα σωματίδια.

Ένα ηλεκτρικό δίπολο είναι ο συνδυασμός δύο αντίρροπων φορτίων, +q και –q. Αν θεωρήσουμε $\vec{d}$ το διάνυσμα της απόστασης των δύο φορτίων, τότε για το δίπολο αυτό ορίζεται το μέγεθος της διπολικής ροπής ως εξής:

$$\vec{p} = q \cdot \vec{d} \qquad (2.5)$$

Δεν έχουν όλα τα σωματίδια την ικανότητα να κινηθούν. Όμως, η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού ανά μονάδα όγκου θα είναι το άθροισμα όλων των διπολικών ροπών, δηλαδή:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p_i} \qquad (2.6)$$

Σε ένα υλικό με πολικά μόρια, μετά την εφαρμογή του πεδίου, ταυτόχρονα με τα μόνιμα δίπολα εμφανίζονται και τα επαγόμενα. Οπότε, η συνολική διπολική ροπή είναι το άθροισμα της μόνιμης διπολικής ροπής των μορίων και αυτής που αναπτύσσεται λόγω των επαγόμενων διπόλων: $m = \mu + m_{επαγ}$.

Η μοριακή πολωσιμότητα α, είναι μια ηλεκτρική παράμετρος που εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των μορίων του διηλεκτρικού υλικού. Για τα περισσότερα διηλεκτρικά υλικά ισχύει: α = m/E. Γενικότερα, λόγω ασυμμετριών των μορίων, όπως στην περίπτωση των υγρών κρυστάλλων η πολωσιμότητα είναι ένας τανυστής δευτέρας τάξης (α_{ij}), ο οποίος με κατάλληλη επιλογή του συστήματος αναφοράς διαγωνοποιείται στην μορφή:

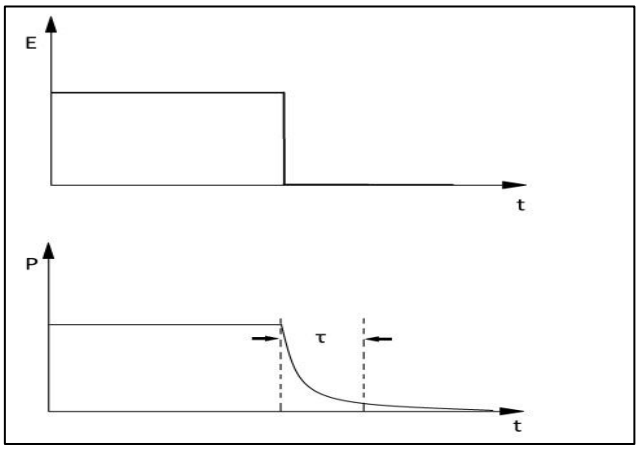
$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

Τα στοιχεία α_{xx}, α_{yy} και α_{zz} αντιπροσωπεύουν τις τρεις κύριες μοριακες πολωσιμότητες. Για μόρια που έχουν κυλινδρική συμμετρία (ράβδους ή δίσκους) με τον άξονα συμμετρίας z, μόνο δύο συνιστώσες παραμένουν $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$ και $\alpha_{zz} = \alpha_{||}$.

Η ηλεκτρική πόλωση ενός υλικού έχει δύο συνιστώσες. Η μία αφορά τα επαγόμενα δίπολα και έχει ηλεκτρονική και ατομική συνεισφορά και η άλλη είναι η συνιστώσα του προσανατολισμού που αναφέρεται στην ευθυγράμμιση με το ηλεκτρικό πεδίο των πολικών μορίων. Κάθε άτομο περιβάλλεται από ένα νέφος αρνητικού φορτίου, το οποίο περικλείει ένα σημειακό θετικό φορτίο, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο του. Λόγω της απόστασης μεταξύ θετικού και αρνητικού φορτίου, κανένα από τα άτομα δεν αλληλεπιδρά με κάποιο άλλο. Παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, το νέφος παραμορφώνεται.

Ένα δίπολο χαρακτηρίζεται από τη διπολική ροπή, η οποία είναι διανυσματική. η συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου και διπολικής ροπής οδηγεί στη συμπεριφορά του διηλεκτρικού.

Όταν απομακρύνουμε το ηλεκτρικό πεδίο, το άτομο επιστρέφει στην αρχική κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει αυτό καλείται χρόνος αποκατάστασης, ο οποίος φαίνεται σαν μια εκθετική πτώση.



<u>Εικόνα 11</u>: Χρόνος αποκατάστασης τα

2.2.3 Διηλεκτρική ανισοτροπία [1][2][3]

Η διηλεκτρική συμπεριφορά των υγρών νηματικών κρυστάλλων περιγράφεται από τις δύο διηλεκτρικές σταθερές $\varepsilon_{||}$ και $\varepsilon_{\perp}$ παράλληλα και κάθετα αντίστοιχα στον άξονα συμμετρίας. Η διηλεκτρική ανισοτροπία ορίζεται από τη σχ

$$\Delta\varepsilon^{*} = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp} \qquad (2.7)$$

Η παράμετρος $\Delta\varepsilon^{*}$ παίζει σημαντικό ρόλο στις ηλεκτροοπτικές εφαρμογές των υγρών κρυστάλλων. Η απόλυτη τιμή της προσδιορίζει το μέγεθος της αλληλεπίδρασης μεταξύ του υγρού κρυστάλλου και ενός εφαρμοζομένου ηλεκτρικού πεδίου, ενώ το πρόσημο της την γεωμετρία της διάταξης. Οι υγροί κρύσταλλοι διατάσσονται έτσι ώστε η μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά να είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο.

Μια θεωρητική πρόβλεψη της παραμέτρου Δε* έγινε από τους Maier και Meier με βάση τη θεωρία του Osanger. Η θεωρία του Osanger συσχετίζει τη διηλεκτρική σταθερά με την πολωσιμότητα και την σταθερή ηλεκτρική ροπή του μορίου. Η διηλεκτρική ανισοτροπία δίνεται από τη παρακάτω σχέση.

$$\Delta\varepsilon^{*} = 4\pi NhF[\Delta\alpha - F\mu 2/2kB\ T(1 - 3\sigma\upsilon\nu 2\beta)]S \qquad (2.8)$$

Όπου N ο αριθμός των μορίων ανα cm3, $\Delta\alpha = a_{||} - a_{\perp}$, η ανισοτροπία πολωσιμότητας, F και h σταθερές αναλογίας, S παράμετρος τάξης και β η γωνία του ανύσματος της διπολικής ροπής με το διαμήκη άξονα του μορίου.

Όπως προκύπτει από την εξίσωση 2.8, μπορεί να γίνει τροποποίηση του Δε με την εισαγωγή κατάλληλων πολικών υποκαταστατών οι οποίοι προβλέπεται να μεταβάλλουν κυρίως το δεύτερο μέρος της εξίσωσης, δηλαδή την παράμετρο της σταθερής διπολικής ροπής. Ο σχεδιασμός μορίων με μια επιθυμητή Δε φαίνεται να εξαρτάται από την εισαγωγή πολικών υποκαταστατών σε κατάλληλες θέσεις έτσι ώστε οι διπολικές ροπές να είναι κάθετες ή παράλληλες προς τον επιμήκη άξονα του μορίου. Γενικά σε κυκλοεξανικά ή διφαινυλικά παράγωγα είναι πιο εύκολο να εισαχθούν υποκαταστάτες με διπολική ροπή παράλληλη προς τον άξονα γιαυτό και επικρατούν θετικές τιμές για την Δε. Οι τιμές της Δε για τα διάφορα υλικά που βρίσκουν πρακτικές εφαρμογές κυμαίνονται μεταξύ –6 και +50.

2.2.4 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

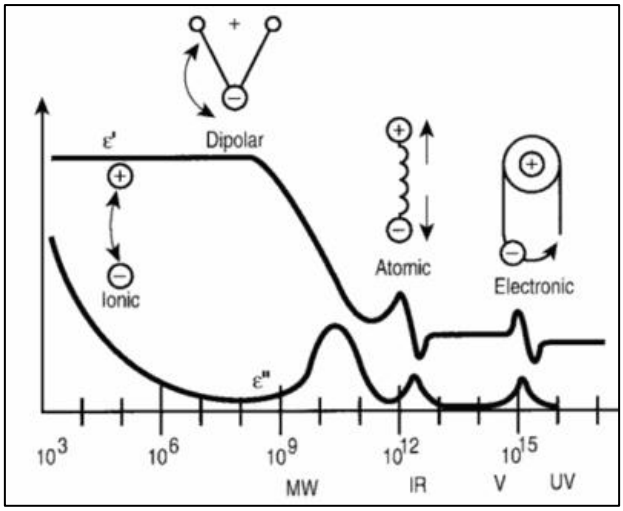
Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί [11]:

- *Διπολική πόλωση ή πόλωση προσανατολισμού P_o*: οφείλεται στα μόνιμα μοριακά δίπολα (πολικά μόρια), τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή απουσία

ηλεκτρικού πεδίου. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολισθούν προς τη διεύθυνση του πεδίου εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα λόγω του πεδίου. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού συνεισφέρει σημαντικά στη μοριακή πολωσιμότητα. Ακόμα, η τάση που εμφανίζουν τα δίπολα για προσανατολισμό εξαρτάται και από τη θερμική τους κίνηση. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο προσανατολισμός είναι πιο δύσκολος. Ο μηχανισμός διπολικής πόλωσης χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους από 10^{-12}sec.

- *Ηλεκτρική πόλωση* P_e: είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονικού νέφους λόγω της παρουσίας εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση εξαρτάται από την ένταση του πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, που είναι παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων. Η ηλεκτρική πόλωση χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης ~10^{-15}sec.
- *Ατομική ή ιοντική πόλωση* P_α: οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στην μετατόπιση μεταξύ των ιόντων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Με την τοποθέτηση ηλεκτρικού πεδίου, σε ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς θα παρατηρηθεί μια σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης είναι της τάξης 10^{-14}-10^{-12}sec.
- *Πόλωση φορτίων χώρου*: Φορτία χώρου καλούνται στα διηλεκτρικά υλικά τα ενδογενή ελεύθερα φορτία, που είναι δυνατόν να υπάρχουν σε μικρό αριθμό. Εάν το διηλεκτρικό βρεθεί ανάμεσα στους οπλισμούς ενός, τα ελεύθερα φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού με κατεύθυνση τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Επίσης, η μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας καλείται πόλωση φορτίων χώρου. Οι χρόνοι αποκατάστασης σε αυτήν την περίπτωση είναι μεγαλύτεροι από 10^{-3}sec.
- *Πόλωσης ενδοεπιφάνειας (Maxwell-Wagner-Sillars)*: ενδογενή ελεύθερα φορτία είναι δυνατόν να περιοριστούν και σε περιοχές στο εσωτερικό μη ομογενών υλικών, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του υλικού. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων είναι: ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Εδώ ο χρόνος αποκατάστασης είναι της τάξης 10^{-12} και 10^{3}sec.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το φανταστικό και το πραγματικό μέρος της διαπερατότητας και απεικονίζονται διάφορες διαδικασίες: ιοντική και διπολική χαλάρωση, ατομικός και ηλεκτρονικός συντονισμός σε μεγαλύτερες ενέργειες.



<u>Εικόνα 12</u>: Φάσμα διηλεκτρικής διαπερατότητας

Εάν το εξωτερικό πεδίο $\overrightarrow{E_o}$ που εφαρμόζεται στο υλικό είναι στατικό, τότε προκύπτει ένα νέο πεδίο $\vec{E}$ μέσα στο υλικό ώστε:

$$\vec{E} = \overrightarrow{E_o} + \overrightarrow{E'} \tag{2.9}$$

Όπου, $\overrightarrow{E'}$ το πεδίο που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο, με συνάρτηση ηλεκτρικής επιδεκτικότητα χ_s, τότε η ολική πόλωση του υλικού θα είναι:

$$\vec{P} = \chi_s \cdot \vec{E} \tag{2.10}$$

Ορίζοντας το βοηθητικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης, προκύπτει:

$$\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \chi_s \vec{E} \tag{2.11}$$

$$\leftrightarrow \quad \vec{D} = \varepsilon_o (1 + \chi_s)\vec{E} = \varepsilon_o \varepsilon_s \vec{E} \tag{2.12}$$

$$\text{και} \quad \vec{P} = \varepsilon_o (\varepsilon_s - 1)\vec{E} \tag{2.13}$$

όπου ε_o, η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ε_s ονομάζεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά. [52]. Συνεπώς προκύπτει ότι για ορισμένη τιμή του εξωτερικού πεδίου έχουμε μια συγκεκριμένη τιμή πόλωσης.

2.2.5 Διηλεκτρικά *σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο*

Για καλύτερη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού το πεδίο που εφαρμόζεται δεν είναι σταθερό. Γενικότερα, στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετάται η συμπεριφορά ενός υλικού, όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η συχνότητα αλλαγής του πεδίου σε σχέση με την απόκριση του υλικού μας δίνουν πληροφορίες τόσο για τον χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού

πόλωσης, όσο και για την φύση του. Επειδή, στην πόλωση συνεισφέρουν παραπάνω από ένας μηχανισμοί, η συνολική πόλωση του υλικού δεν μπορεί να ακολουθήσει τις εναλλαγές του πεδίου, εμφανίζοντας, έτσι, μια υστέρηση.[1][3][6][10]

Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε μιγαδική μορφή γράφεται ως εξής:

$$\overrightarrow{E^*}(t) = \overrightarrow{E_o} e^{i\omega t} \tag{2.14}$$

Έτσι, το διανυσματικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης θα είναι και αυτό αντίστοιχα χρονοεξαρτώμενο:

$$\overrightarrow{D^*}(t) = \varepsilon_o \varepsilon^*(\omega) \overrightarrow{E^*}(t)$$

$$\leftrightarrow \overrightarrow{D^*}(t) = \overrightarrow{D_o} e^{i(\omega t - \delta)} \tag{2.15}$$

Όπου, η διαφορά φάσης δ εκφράζει την αδράνεια της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού ως προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Τότε, η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση θα είναι της μορφής:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_o}{\varepsilon_o E_o} e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \tag{2.16}$$

Το πραγματικό μέρος, $\varepsilon'(\omega)$, της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και λαμβάνει δύο χαρακτηριστικές τιμές, ε_s και ε_∞, για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η ε_s καλείται στατιστική διηλεκτρική (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η ε_∞ διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό μέρος $\varepsilon''(\omega)$, σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει η DC αγωγιμότητα.

Το μέγεθος $\varepsilon'(\omega)/\varepsilon''(\omega)$ ορίζεται ως το πηλίκο της ενέργειας που δαπανάται ανά κύκλο, και γίνεται θερμότητα, προς την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό. Αυτό καλείται εφαπτομένη απωλειών και ορίζεται ως εξής:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \tag{2.17}$$

Η τιμή της μέσης χρονικά ηλεκτρικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα είναι:

$$Q = \tan\delta \left(\frac{\varepsilon_o \varepsilon'' E_o^2 \omega}{2} \right) \tag{2.18}$$

2.2.6 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)

Η πιο απλή συσχέτιση των πειραματικώς μετρήσιμων μεγεθών ε', ε'' και τα με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται με το μοντέλο Debye. Στο μοντέλο αυτό θεωρούμε ότι έχουμε ένα πλήθος από ίδια

ιδανικά δίπολα που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και επίσης το υλικό είναι ομογενές, ισότροπο και έχει γραμμική απόκριση.

Σύμφωνα επομένως με το μοντέλου αυτό, ο ρυθμός με τον οποίο φτάνει η πόλωση στην τιμή κόρου $\overrightarrow{P_\infty} = \varepsilon_o \varepsilon_s \overrightarrow{E_o}$ (2.21), είναι ανάλογος της απόστασης από την ισορροπία (P_s-P(t)) και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P(t)}{\tau} \tag{2.19}$$

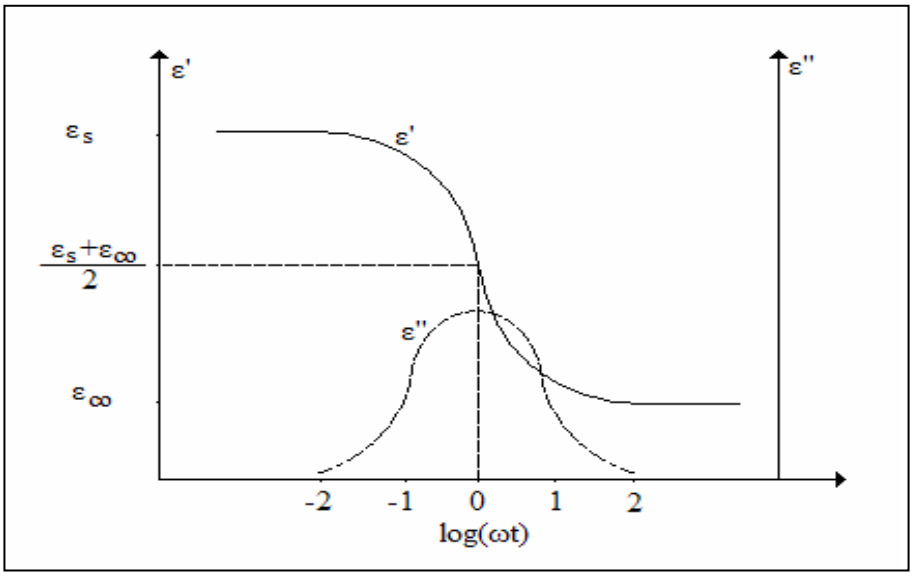
Όπου, P_s η πόλωση κόρου ή της κατάστασης ισορροπίας και τ, ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή, ο χρόνος που απαιτείται ώστε να μειωθεί η πόλωση στο 1/e της τιμής κόρου, μετά την απότομη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Προκύπτει, τελικά, ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς και με την ισχύ των παραπάνω παραδοχών, πως η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s}{1 + i\omega\tau} \tag{2.20}$$

Στην περίπτωση που υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης με $\tau_2 << \tau$ (δηλαδή $\tau_2/\tau > 10^6$-10^9), τότε $\overrightarrow{P_\infty} = \varepsilon_o(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\overrightarrow{E_o}$ (2.24), όπου η ε_∞ αντιστοιχεί στον πολύ γρήγορο, σχεδόν ακαριαίο, μηχανισμό. Για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.21}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}\omega\tau \tag{2.22}$$



<u>Εικόνα 13</u>: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς αντίστοιχα.

Στην εικόνα 12(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα ε΄ και ε΄΄ ως συνάρτηση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε λογαριθμική κλίμακα, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού.

Παρατηρείται μέγιστο στη συνάρτηση ε΄΄ των διηλεκτρικών απωλειών, στη συχνότητα ω_{max} = 1/τα, όπου:

$$\varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \tag{2.23}$$

$$\varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \tag{2.24}$$

Οπότε, από την τιμή του μεγίστου μπορεί, κάθε φορά, να υπολογίζεται ο χρόνος αποκατάστασης του μηχανισμού.

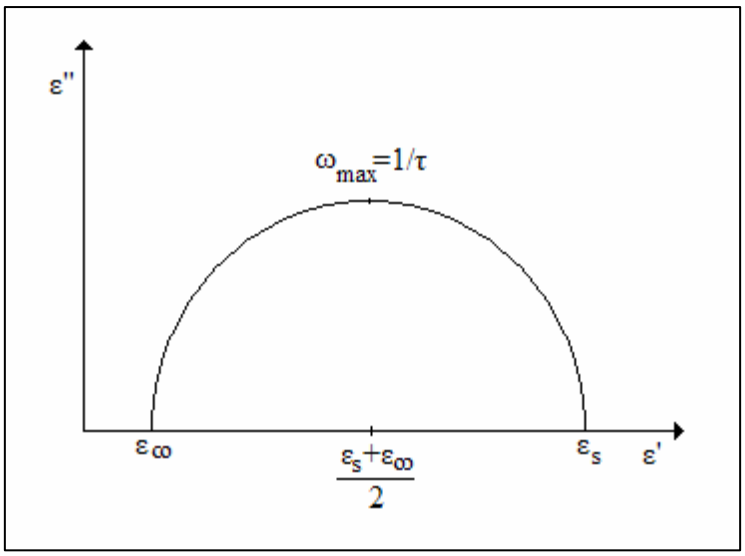
Παρατηρείται, ακόμα, ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του ε΄, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε συχνότητες μεγαλύτερες τις ω_{max}, δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση. Η πτώση αυτή καλείται διηλεκτρική απορρόφηση ή απώλεια διηλεκτρικής σταθεράς.

Μια επιπλέον συσχέτιση μεταξύ ε΄ και ε΄΄ επιτυγχάνεται μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig:

$$\varepsilon'(f) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{u\,\varepsilon''(u)}{u^2 - f^2}\,du \quad \text{και} \quad \varepsilon''(f) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon'(u) - \varepsilon_\infty}{u^2 - f^2}\,du \tag{2.25}$$

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, δηλαδή στα άκρα της ζώνης απορρόφησης, καλείται *ισχύς του μηχανισμού αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο (dielectric strength)* και είναι ίσο με το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του ε’’, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon''(\omega)\,d(ln\omega) \tag{2.26}$$



<u>Εικόνα 14</u>: Διάγραμμα Cole-Cole

Απαλείφοντας τον όρο $\omega\tau$ από τις εξισώσεις Debye, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\left(\varepsilon'(\omega) - \frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon''(\omega))^2 = \frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2} \qquad (2.27)$$

η οποία παριστάνει κύκλο στο επίπεδο (ε', ε''), με κέντρο το σημείο $\left(\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}, 0\right)$ και ακτίνα $\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}$ και ονομάζεται διάγραμμα Cole-Cole.

Στο διάγραμμα Cole-Cole φαίνεται ότι η τιμή ε_s είναι αρκετά μεγαλύτερη της ε_∞ και συγκεκριμένα το ε_s (για $f \to 0$) είναι η μέγιστη τιμή της πόλωσης και το ε_∞ (για $f \to \infty$) είναι η ελάχιστη τιμή της πόλωσης. Αυτό συμβαίνει διότι η ε_∞ περιλαμβάνει μόνο την πόλωση που δημιουργείται από επαγόμενα δίπολα και κυρίως λόγω ηλεκτρονικής πόλωσης γιατί στα οργανικά μόρια η ιοντική πόλωση θεωρείται αμελητέα. από την άλλη, η ε_s περιλαμβάνει την πόλωση που οφείλεται στον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων η οποία, ως πιο αργή διαδικασία, παρατηρείται σε σχετικά χαμηλές συχνότητες.

Η ποσότητα $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ είναι ανάλογη του εμβαδού κάτω από την κορυφή του $\varepsilon^*(\omega)$ στην Εικόνα 12, και αναφέρεται ως ένταση του μηχανισμού.

Για συστήματα, τα οποία επιβεβαιώνουν τη θεωρία Debye, τα διαγράμματα Cole-Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα ε', όπως φαίνεται στην Εικόνα 14. [6]

2.2.7 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Οι εξισώσεις Debye περιγράφουν μια ιδανική περίπτωση υλικού και για αυτό αποτυγχάνουν να περιγράψουν την πλειοψηφία των υλικών. Αυτό συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές, με αποτέλεσμα οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες ενώ οι κορυφές των απωλειών πιο πλατιές.

Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις, όπως:

- *Εξίσωση Cole-Cole (C-C),* η οποία έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+(i\omega\tau_o)^{1-\alpha}} \tag{2.28}$$

  όπου, τ_o ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και α μία παράμετρος με τιμές 0≤α≤1. Για α=0, η σχέση (2.26) είναι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται από τη γωνία απ/2.

- *Εξίσωση Cole-Davidson (C-D),* με τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1+i\omega\tau_o)^{\beta}} \tag{2.29}$$

  όπου, β η παράμετρος με τιμές 0≤β≤1. Για β=1 προκύπτει και πάλι η εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν είναι συμμετρική γύρο από το τ_o και η παράμετρος β καθορίζει το σχήμα.

- *Εξίσωση Havriliak-Negami (H-N),* με την ακόλουθη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1+(i\omega\tau_o)^{1-\alpha}]^{\beta}} \tag{2.30}$$

  όπου, 0≤α≤1 και 0<(1-α)β≤1. Για β=1 προκύπτει η εξίσωση Cole-Cole, για α=0 δίνεται η εξίσωση Cole-Davidson και για α=0 με β=1 η εξίσωση Debye. Οι παράμετροι α και β καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.

2.2.8 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση, και συγκεκριμένα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό εξηγείται ως εξής, σκεφτόμενοι πως με αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται, αυτό οδηγεί σε αύξηση της ικανότητάς τους να προσανατολίζονται με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη θερμοκρασία περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

- *Arrhenius:*

$$\tau = \tau_o \, exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \tag{2.31}$$

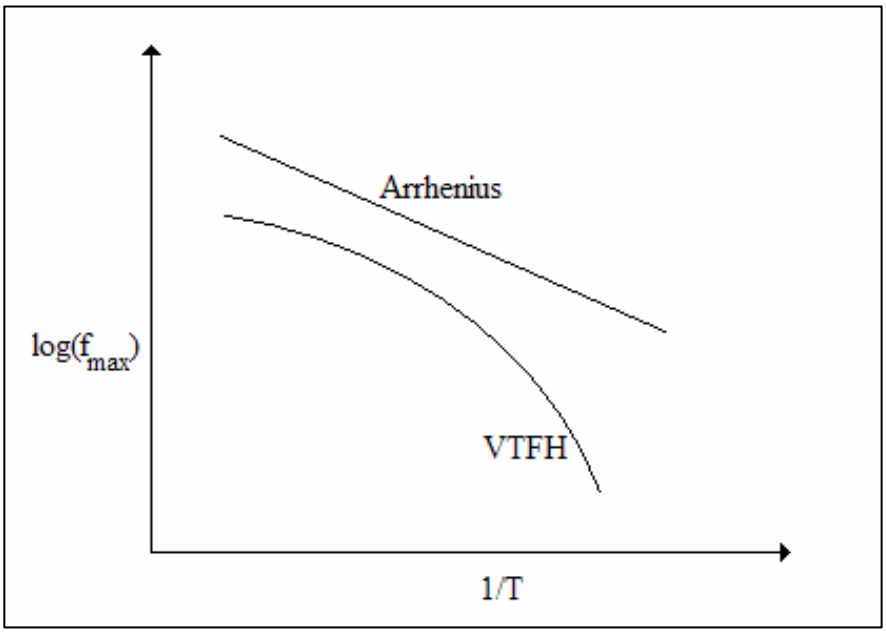
όπου, E_α είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_o είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός δίπολου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_α και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας και τέλος, k, η σταθερά Boltzmann.

- *Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):*

$$\tau = \tau_o \, exp\left(\frac{B}{T-T_o}\right) \tag{2.32}$$

όπου, B είναι μια φαινομενολογική παράμετρος και T_o, η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας, όπως και ο τ_o. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερικά υλικά.

Συνήθως, τα πειραματικά αποτελέσματα για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία παρουσιάζονται σε διαγράμματα lof(f_{max}) ως προς 1/Τα, όπου f_{max} είναι το 1/2π. Οι δύο συναρτήσεις παίρνουν τότε τη μορφή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το οποίο καλείται *Διάγραμμα Arrhenius*:



<u>Εικόνα 15</u>: Διάγραμμα Arrhenius

2.2.9 Αγωγιμότητα

Στη διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon^*(\omega)$, εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης, συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οι οποίοι εμφανίζονται στο υλικό λόγω μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα, όταν πρόκειται για αγωγιμότητα συνεχούς DC αγωγιμότητα, συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο $\sigma_o/\varepsilon_o\omega$. Η αγωγιμότητα σ_o, ονομάζεται DC αγωγιμότητα και σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά της μηδενίζεται.[3][6]

Στην πράξη, ο όρος που χρησιμοποιείται για τη συνεισφορά της αγωγιμότητας στο ε΄΄ έχει τη γενική μορφή $\sigma_o/\varepsilon_o\omega^s$ με $0 < s \leq 1$.

Επομένως, η διηλεκτρική σταθερά ε΄΄ γράφεται ως εξής:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{\mu}(\omega) + \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o\omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_o\omega} \tag{2.33}$$

όπου, $\varepsilon_\mu''(\omega)$ είναι η συνεισφορά από μηχανισμούς πόλωσης.

Σε κάθε υλικό, τα φορτία μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

i. Τα ελεύθερα φορτία που μπορούν να κινηθούν μακροσκοπικά κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc}.
ii. Τα ημιελεύθερα φορτία που η κίνησή τους στη δημιουργία πόλωσης και σε στατικές (ω=0) ή ημιστατικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην αγωγιμότητα συνεχούς.
iii. Τα δέσμια φορτία, τα οποία συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού.

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά τη διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται, έτσι, μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου σ(ω), η οποία αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

2.3 Σιδηροηλεκτρισμός

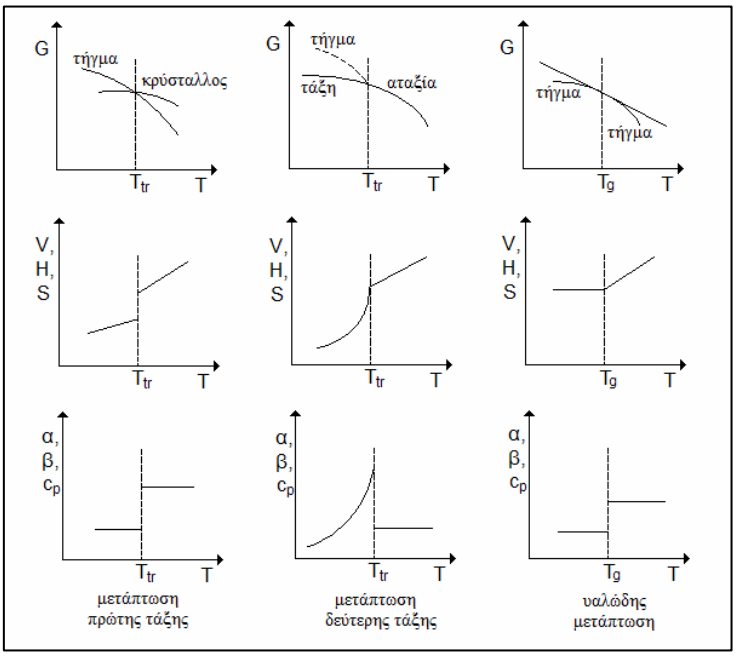
Είναι η ιδιότητα ορισμένων μη αγώγιμων κρύσταλλων ή διηλεκτρικών, που εμφανίζουν αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση, της οποίας μπορεί να αντιστραφεί η κατεύθυνση από την εφαρμογή ενός κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου. Όπως συμβαίνει αντίστοιχα με τον σιδηρομαγνητισμό, τα δίπολα αυθόρμητα ευθυγραμμίζονται σε συστάδες, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να προσανατολιστούν σε μία δεδομένη κατεύθυνση, με την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου.

Ο σιδηροηλεκτρισμός στους υγρούς κρυστάλλους δεν προέρχεται από κάποια χαρακτηριστική ομάδα. Εμφανίζεται μόνο σε μόρια, που λόγω δομή μπορούν να εμφανίσουν συγκεκριμένη δομή υγροκρυσταλλικής φάσης στην οποία λόγω

περιορισμένης συμμετρίας, σε εξωτερική διαταραχή, η συνισταμένη πόλωση γίνεται διάφορη του μηδενός. [1][3][12]

2.4 Υαλώδη Μετάβαση

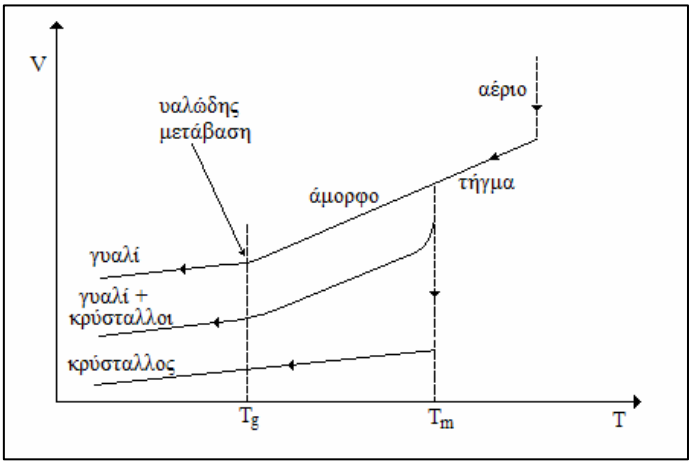
Στην άμορφη κατάσταση της ύλης συναντάται μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά, η οποία καλείται *υαλώδης μετάπτωση ή μετάβαση* (glass transition). Κατά τη μετάβαση αυτή, παρατηρείται ότι το υλικό κατά τη θέρμανσή του, και σε μια συγκεκριμένη τιμή της θερμοκρασίας, μεταβαίνει από την άκαμπτη (υαλώδη) φάση στην κομμιώδη, στην οποία γίνεται πιο εύκαμπτο και μηχανικά εύπλαστο. Η χαρακτηριστική αύτη τιμή της θερμοκρασίας καλείται *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης* T_g,. [6], [9], [13]



<u>Εικόνα 16</u>: Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις φάσης πρώτης και δεύτερης τάξης και η υαλώδης μετάπτωση. G': Ελεύθερη ενθαλπία, V: Όγκος, H: Ενθαλπία, S: Εντροπία, α: Συντελεστής θερμικής διαστολής, β: Συμπιεστότητα και c_p: Ειδική θερμότητα, T_{cr} σημειώνεται γενικά η θερμοκρασία στην οποία συντελείται μετάπτωση φάσεων [13]

Σε στενή περιοχή γύρω από την T_g αυτό που συμβαίνει είναι ότι μερικές ιδιότητες των άμορφων υλικών, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπιεστότητας και ειδικής θερμότητας, υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως ο όγκος, η ενθαλπία, και η εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία και πιο ομαλά (Εικόνα 16). Για τους προαναφερθέντας λόγους, θα φαινόταν λογικό η διεργασία αυτή να θεωρηθεί μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν είναι ακριβές. Έτσι, η υαλώδης μετάβαση είναι μια

φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης και έχει προσεγγισθεί σαν κινητικό φαινόμενο, θερμοδυναμικά αλλά και από θεωρίες ελεύθερου όγκου.



Εικόνα 17: Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία [6]

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

3.1.1 Μέθοδος

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης. [8]

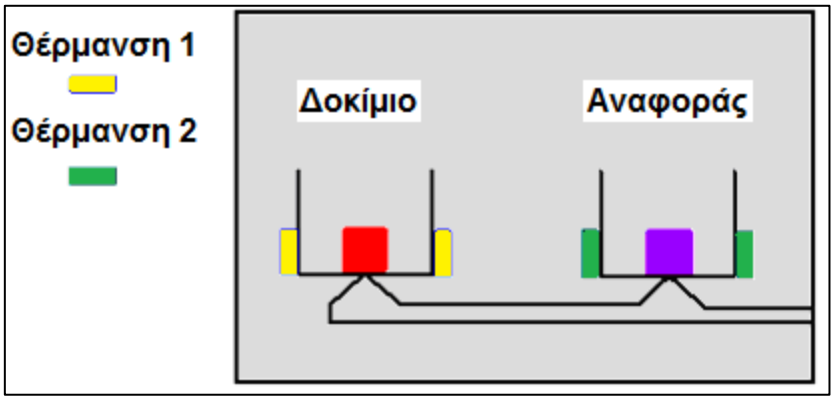
Έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, χαρακτηρίζονται από τα εξής γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

- Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούν και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ή βηματικώς).
- Οι ρυθμοί θέρμανσης που μπορούν να επιτευχθούν είναι περίπου 0.3 – 320K/min.

- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου (~0.1 – 10mg)
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται ανάλογα με τις προτιμήσεις του πειραματιστή και μπορεί να μεταβληθεί εύκολα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες

Το βασικό μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντιδιαστολή με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι πειραματικές διατάξεις DSC διακρίνονται σε δύο τύπους, υπάρχουν διατάξεις ροής θερμότητας (heat flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation). Στην πρώτη περίπτωση, το εξεταζόμενο δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς βρίσκονται σε κοινό φούρνο. Η καλή θερμική επαφή μεταξύ αυτών εξασφαλίζεται μέσω ενός κοινού μεταλλικού δίσκου. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στην ειδική θερμότητα του δείγματος προκαλούν μια διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή μετράται και, στη συνέχεια, για δεδομένη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα. Στις διατάξεις αντιστάθμισης ισχύος τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και επιδιώκεται η διατήρηση αυτών σε μια κοινή θερμοκρασία, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διεργασία που μελετάται.

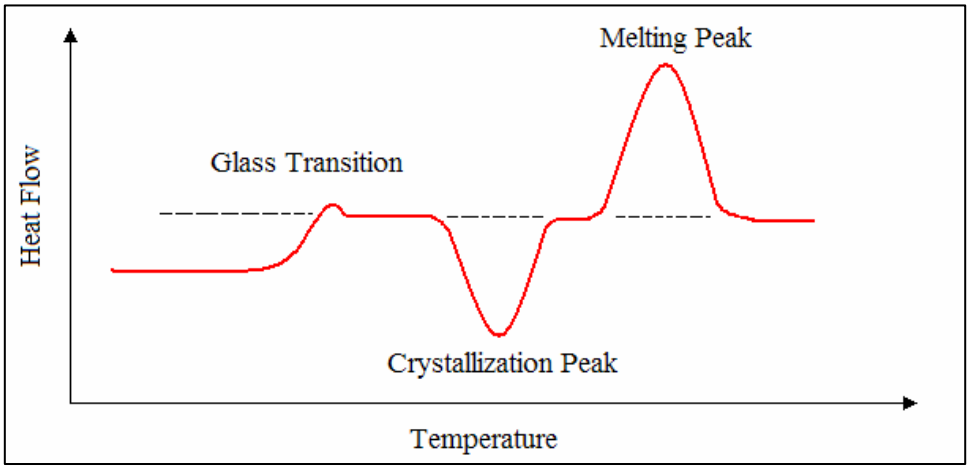


Εικόνα 18: DSC power compensation

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC).

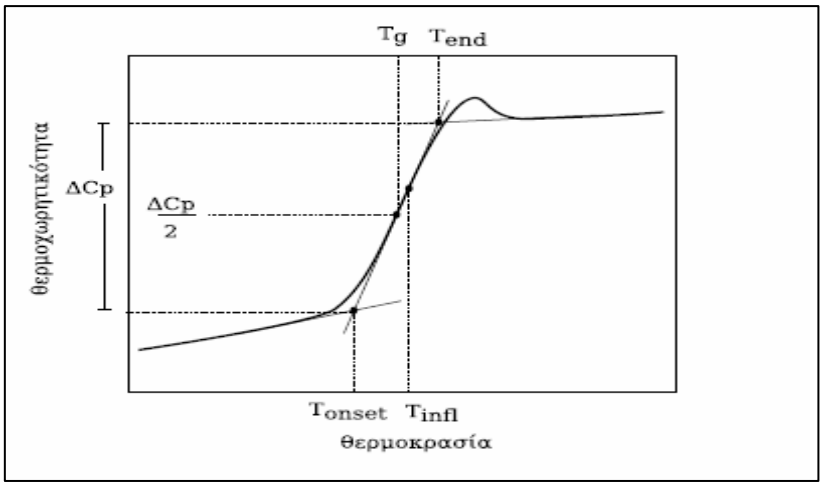
Η διάταξη αυτή, μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή την ψύξη, σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα πολυμερούς και το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και του αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροής θερμότητας που απαιτεί ο υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικά, από τη διάταξη αυτή, λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία.



<u>Εικόνα 19</u>: Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδης μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας

Στην Εικόνα 19, παρουσιάζεται ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται από μια διάταξη DSC, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υπό μελέτη δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, πρώτα προσεγγίζεται η περιοχή υαλώδους μετάβασης. Πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας c_p. Η μεταβολή, σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης, στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη Δc_p. Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος Δc_p.



<u>Εικόνα 20</u>: Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού T_g

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία). Στην περίπτωση αυτή, η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c. Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται η τήξη κρυσταλλικότητας (melting), η οποία είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης ΔH_m. Η εξίσωση που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + \left(C_s - C_\gamma\right)\frac{dT_r}{dt} - RC_s\frac{d^2q}{dt^2} \tag{3.1}$$

Όπου, C_s και C_γ οι θερμοχωρητικότητες και T_s και T_γ οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντίστοιχα. Ο παράγοντας R είναι η

θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό μελέτη δείγμα και του περιβάλλοντος.

Επίσης, εάν είναι γνωστή η τιμή ΔH_m του 100% κρυσταλλικού υλικού, τότε μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς ως εξής:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,100\%crystal}} \tag{3.2}$$

Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι η μικρή μάζα των δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση DSC, συνεπάγεται γρήγορη απόκριση των υλικών στις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που επιτρέπει την παραδοχή ότι τα δύο δοκίμια βρίσκονται κάθε στιγμή στην ίδια θερμοκρασία.

3.1.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας αποτελείται από:

1. Τη συσκευή DSC Q200, της εταιρίας TA instruments, η οποία χαρακτηρίζεται από ακρίβεια στην θερμοκρασία ±0,05°C και στην καταγραφή της ροή θερμότητας 0,1%. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι -180°C έως 725°C και η ελάχιστη θερμική ισχύς που δύναται να καταγράψει είναι 0,2μW. Η συσκευή χρησιμοποιεί την τεχνολογία T_{zero}, όπου η ασυμμετρία του θερμιδόμετρου λαμβάνεται υπ όψιν, και με κατάλληλες διορθώσεις, βελτιώνει δραστικά το υπόβαθρο (baseline).
2. Παροχή ροής υγρού και αέριου αζώτου από μονάδα LNCS Της ίδιας εταιρίας
3. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (Platinum^{TM}), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.

<u>Εικόνα 21</u>: Πειραματική Διάταξη DSC

3.2 Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)

3.2.1 Μέθοδος

Η Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) είναι μια ιδιαίτερη τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, η οποία χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS), για τον πληρέστερο διηλεκτρικό χαρακτηρισμό ενός υλικού. [6], [7], [8], [14] Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι πολύ γρήγορα και χωρίς να καταστραφεί το δοκίμιο, δίνεται μια συνολική εικόνα των μηχανισμών σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο στάδια. Αρχικά, το υλικό πολώνεται, δηλαδή τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή. Εφαρμόζεται σε αυτούς μία επιθυμητή συνεχής τάση V_p για χρονικό διάστημα t_p στη θερμοκρασία πόλωσης T_p. Οι συνθήκες αυτές επιλέγονται έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός στην πόλωση, δηλαδή ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης $\tau(T_p)$, των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού).

Στη συνέχεια, το δοκίμιο ψύχεται με το πεδίο να είναι σε εφαρμογή έως ότου φτάσει σε μια επιθυμητή ελάχιστη θερμοκρασία T_o. Η θερμοκρασία αυτή επιλέγεται να είναι πολύ χαμηλή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης $\tau(T_o)$ ακόμη και του πιο αργού μηχανισμού να είναι πολύ μεγάλος. Έτσι, μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό παραμένει πολωμένο. Έπειτα, οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται μέσω ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου και το υλικό θερμαίνεται υπό σταθερό ρυθμό b.

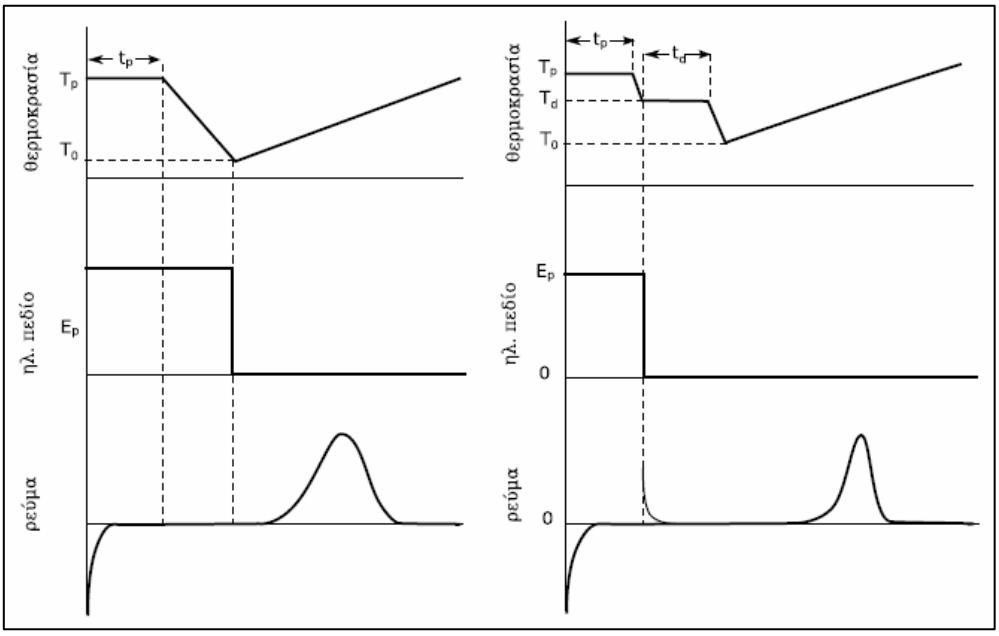
Με την προσφορά θερμότητας στο υλικό, ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μειώνεται. Όταν γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, το υλικό ξεκινά να αποπολώνεται σταδιακά. Η αποπόλωση έχει σαν αποτέλεσμα να απελευθερώνονται από τους οπλισμούς του πυκνωτή τα φορτία που είχαν αναπτυχθεί για την εξισορρόπηση της πόλωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα.

Η καταγραφή των άμεσων πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται με ένα διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, το οποίο καλείται *Θερμόγραμμα Αποπόλωσης*. Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή αντιστοιχούν σε διάφορους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι κυριότερες πληροφορίες που διεξάγονται από ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι:

- Οι θερμοκρασίες μεγίστου T_m του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά (ένταση του μηχανισμού) Δε.

- Πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.

Κατά την παύση της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην αποπόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού. Στα υλικά με μόνιμα δίπολα, ο αποπροσανατολισμός και η τυχαία ανακατανομή των πολικών ομάδων του υλικού είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός καταστροφής της υπάρχουσας πόλωσης. Είναι θερμικώς ενεργή διαδικασία και είναι δυνατόν να επισπευσθεί μέσω της θέρμανσης του υλικού.



<u>Εικόνα 22</u>:Μεταβολή της θερμοκρασίας, του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του παρατηρούμενου θερμορεύματος αποπόλωσης κατά τη διάρκεια πειράματος TSDC (αριστερά) και πειράματος επιλεκτικής πόλωσης (δεξιά)

Εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς, τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως εμφανίζουν και μηχανισμούς φορτίων χώρου. Πρόκειται για φορτία ομογενώς αποθηκευμένα μέσα στο υλικό, κυρίως κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατά τη θέρμανση, καθίστανται πιο ευκίνητα και ουδετεροποιούνται, είτε στα ηλεκτρόδια είτε μέσα στο διηλεκτρικό, μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα αντίθετα φορτία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η κίνηση των φορτίων χώρου συνοδεύεται και από έναν άλλο μηχανισμό, ο οποίος οδηγεί στην εκφόρτισή τους, την επανασύνδεση με φορείς που παράγονται θερμικά, ομοιόμορφα μέσα στο δοκίμιο, όταν ουδέτερες οντότητες διαχωρίζονται σε θετικά και αρνητικά φορτία. Ο δεύτερος αυτός μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την αγωγιμότητα του υλικού, που μπορεί να είναι ηλεκτρονική ή ιοντική. Η ισχυρή εξάρτηση της πόλωσης φορτίων χώρου από τις πειραματικές συνθήκες (πεδίο, θερμοκρασία και χρόνο), ο τύπος των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις του δοκιμίου και το ίδιο το υλικό, είναι βασικοί παράγοντες που βοηθούν στη διάκρισή της από τη διπολική πόλωση.

Σε υλικά που είναι μη ομογενή (ή γενικά έχουν μικρό βαθμό ομοιογένειας) συσσωρεύονται φορτία στις διαχωριστικές επιφάνειες των περιοχών διαφορετικών φάσεων. Οι περιοχές αυτές μπορεί να είναι άμορφες, με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, ή κρυσταλλικές, με μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Η συσσώρευση φορτίων σε αυτές τις διαχωριστικές επιφάνειες ονομάζεται ενδοεπιφανειακή πόλωση ή τύπου Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Η πολικότητα και η αγωγιμότητα που χαρακτηρίζουν τις φάσεις του υλικού, επιδρούν καταλυτικά στην ενδοεπιφανειακή πόλωση.

Κατά το στάδιο της αποπόλωσης, και αν υποτεθεί ότι ο μηχανισμός είναι τύπου Debye, η πυκνότητα του ρεύματος που προκαλείται από την αποπόλωση του μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} exp\left(-\frac{1}{b}\int_{T_o}^{T}\frac{dT\prime}{\tau(T\prime)}\right) \tag{3.3}$$

Στην περίπτωση που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου Arrhenius, τότε είναι:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau_o} exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{1}{b\cdot\tau_o}\int_{T_o}^{T} exp\left(\frac{E}{kT\prime}\right) dT'\right) \tag{3.4}$$

όπου, Ε είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής αποπόλωσης δίνεται από τη σχέση:

i. $T_m = \sqrt{\frac{bE}{k\tau(T_m)}}$, εάν ο χρόνος αποκατάστασης περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius
ii. $T_m = T_o + \sqrt{\frac{bB}{\tau(T_m)}}$, εάν ο χρόνος αποκατάστασης ακολουθεί την εξίσωση VTF

Επειδή η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία αντιστοιχεί η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης, είναι σχετικά στενή, είναι δύσκολο να διακριθούν πειραματικώς οι διαφορετικές εξαρτήσεις των χρόνων αποκατάστασης. Για το λόγο αυτό, τις περισσότερες φορές εφαρμόζεται η εξίσωση (3.4) ακόμα και στην περίπτωση που είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά του μηχανισμού δεν είναι τύπου Arrhenius. Οι τιμές τις ενέργειας ενεργοποίησης Ε, που λαμβάνονται τότε, δε θα πρέπει να θεωρείται ότι είναι πραγματικές ή αντιπροσωπευτικές, παρά μόνον ως ενεργές τιμές. Μια προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης είναι αυτή του εύρους στο μισό ύψος της κορυφής. Η σχέση που δίνει την εκτίμηση αυτή είναι:

$$E_\alpha = \frac{T_1 T_m}{7940(T_m - T_1)} \tag{3.5}$$

Σε σχέση με την πρόβλεψη της εξίσωσης (3.3), το μέσο εύρος των πειραματικών θερμορευμάτων είναι συνήθως μεγαλύτερο και η μορφή των θερμορευμάτων πλησιάζει περισσότερο προς τη συμμετρική, λόγω του ότι η αποκατάσταση των διπόλων δεν είναι πραγματικά τύπου Debye. Για την περιγραφή των πειραματικών

κορυφών, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα δίπολα χαρακτηρίζονται από μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Αν, για παράδειγμα, θεωρηθεί η σχέση Arrhenius, μπορεί να υπάρχει κατανομή είτε στον προεκθετικό παράγοντα είτε στην ενέργεια ενεργοποίησης. Επεκτείνοντας την εξίσωση (3.4), αν ληφθούν υπόψη τέτοιες κατανομές, τότε σε πολλές περιπτώσεις τα πειραματικά θερμογράμματα αναπαράγονται ικανοποιητικά.

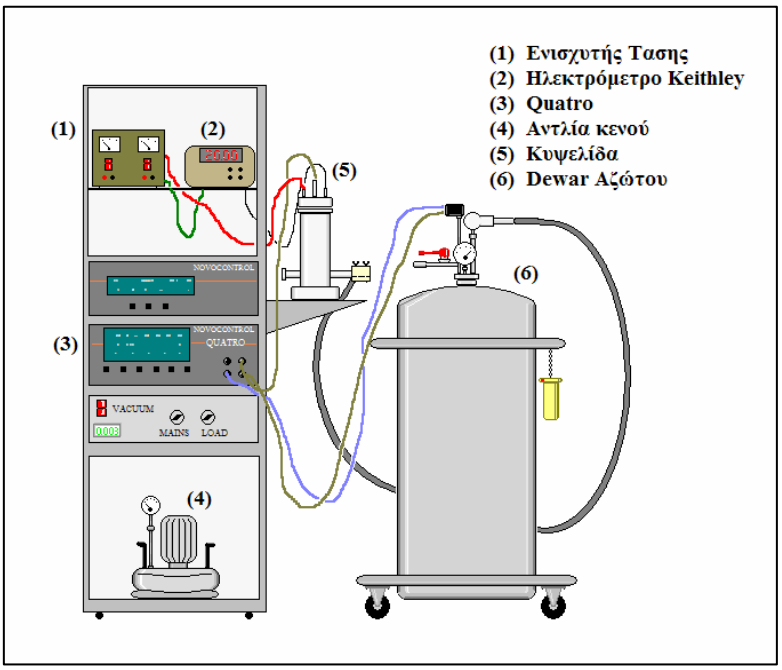
Η συνεισφορά μιας κορυφής θερμορευμάτων αποπόλωσης στη στατική διηλεκτρική σταθερά προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta\varepsilon = \frac{P_e(T_p)}{\varepsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\varepsilon_0 E_p S} = \frac{1}{b\varepsilon_0 E_p S}\int I(T')dT' \qquad (3.6)$$

όπου, Q είναι το φορτίο αποπόλωσης, το οποίο είναι ανάλογο του εμβαδού του μηχανισμού. Το εμβαδόν αυτό προκύπτει από την απλή ολοκλήρωση του θερμορεύματος, S το εμβαδόν του διηλεκτρικού και E_p το πεδίο πόλωσης.

3.2.2 Πειραματική διάταξη

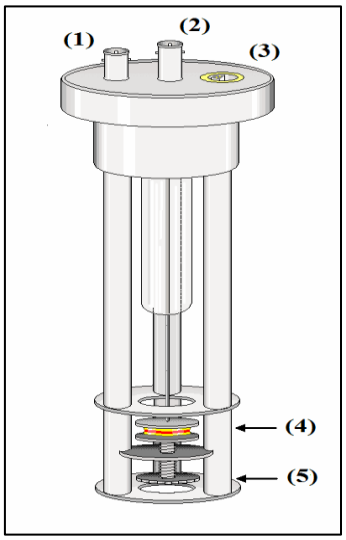
Οι μετρήσεις TSDC πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Εικόνα 21) του Τομέα Φυσικής ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ.



Εικόνα 23: Πειραματική Διάταξη TSDC

Η διάταξη περιλαμβάνει τα εξής:

i. Κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (οπλισμών), (Εικόνα 22)
ii. Ηλεκτρόμετρο Keithley, το οποίο συνδεδεμένο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Ως τέτοιο, χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol.
iv. Dewar υγρού αζώτου
v. Αντλία κενού



Εικόνα 24: Κυψελίδα μέτρησης TSDC: (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης, (2) Θέση ηλεκτρομέτρου, (3) Υποδοχή θερμοζεύγους για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, (4) Θέση τοποθέτησης δοκιμίου, (5) Κοχλίας σύσφιξης

3.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

3.3.1 Μέθοδος

Η διηλεκτρική σταθερά (2.14) είναι το μέγεθος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Για το λόγο αυτό, στις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους μετρώνται τα μεγέθη ε΄ και ε΄΄. Σε όλες σχεδόν τις μεθόδους, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε έναν κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λ.π.), προκύπτουν τα μεγέθη ε΄ και ε΄΄. Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις είναι από 10^{-5}-10^{-4}Hz μέχρι 2-4*10^{10}Hz. Η

μεγάλη αυτή περιοχή συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί με μία μόνο πειραματική τεχνική. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε *τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου* (μεταβλητή συχνότητα) και *τεχνικές στην περιοχή του χρόνου*. [8][10][15]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, εφαρμόζεται η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), στην περιοχή 10^{-1}-10^{6}Hz και χρησιμοποιούνται οι εξής διατάξεις:

i. Γέφυρα Διηλεκτρικών Μετρήσεων
ii. Αναλυτής Απόκρισης Συχνότητας (Frequency Response Analyzer, FRA)

Γενικά, στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιούνται με τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 10MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας έναν πυκνωτή, στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους (1v) ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος.

Όταν εφαρμοστεί στο πυκνωτή μια εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$ και αυτός διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I^*(\omega)$, τότε η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση $Z^*(\omega)$ ορίζεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \tag{3.7}$$

Όπου, $Y^*(\omega)$ είναι η σύνθετη αγωγιμότητα.

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή μία αρμονικώς μεταβαλλόμενη ηλεκτρική τάση της μορφής:

$$V^*(\omega) = Re[V_m \cdot exp(i\omega t)] \tag{3.8}$$

Τότε, το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης, είναι:

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) \cdot V^*(\omega, t) \tag{3.9}$$

Όπου, $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ είναι η σύνθετη χωρητικότητα, η οποία στην περίπτωση πυκνωτή με τέλειο μονωτικό υλικό ή κενό ανάμεσα στους οπλισμούς του είναι το πραγματικό μέγεθος $C^*(\omega) = C_o$.

Η ένταση του ρεύματος $I^*(\omega,t)$, που διέρχεται από το κλειστό κύκλωμα, δίνεται από τη σχέση:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega,t)}{dt} = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t) \tag{3.10}$$

Όταν είναι $C^*(\omega) = C_o$, τότε το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά π/2 και η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_o} \tag{3.11}$$

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

$$\tan\delta = -\frac{Im\ C^*}{Re\ C^*} \tag{3.12}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

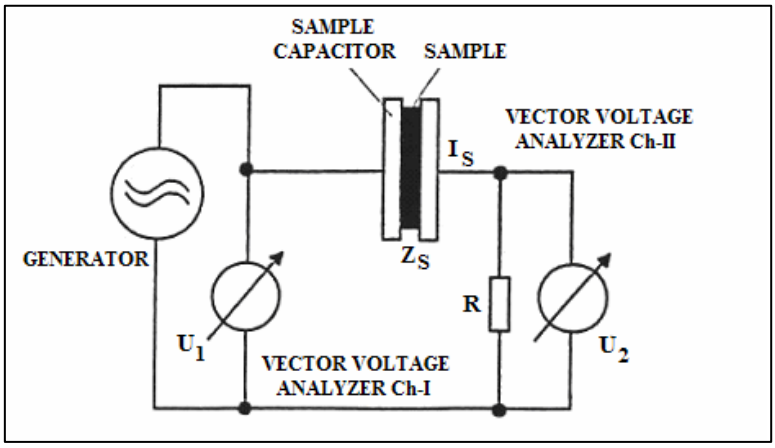
$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \tag{3.13}$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει: $C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)\ C_o$.

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις φαίνεται ότι η μέτρηση της $Z^*(\omega)$ επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και στη συνέχεια της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού.

Στην Εικόνα 23 περιγράφεται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας FRA, όπου μία γεννήτρια παρέχει την εναλλασσόμενη τάση $U_1(\omega)$. αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών του 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 μέσω κατάλληλων βολτομέτρων. Τότε, η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου $Z_s(\omega)$, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R\left(\frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1\right) \tag{3.14}$$

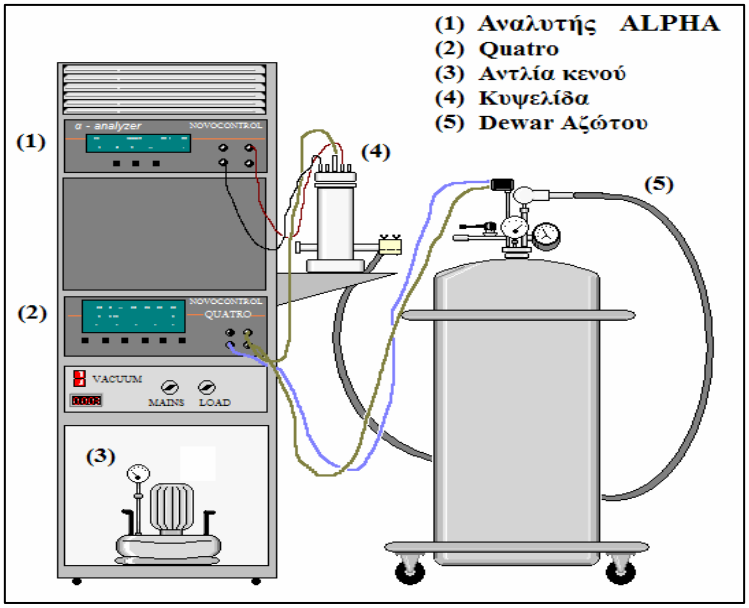


<u>Εικόνα 25</u>: Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA)

3.3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη DRS του εργαστηρίου φαίνεται στην Εικόνα 24 και περιλαμβάνει:

i. Κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων/οπλισμών.
ii. Ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιείται ο Alpha-analyzer της Novocontrol, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10mΩ-100MΩ και διακριτική ικανότητα tan δ < 10^{-4} (10^{-2}-10^{6}Hz).
iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της Novocontrol.
iv. Dewar υγρού αζώτου.
v. Αντλία κενού.



Εικόνα 2616: Πειραματική διάταξη DRS

3.3.3 Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS

Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, σε σταθερή θερμοκρασία και μεταβλητή συχνότητα, ένας μηχανισμός εκδηλώνεται σε τόσο υψηλότερες συχνότητες όσο πιο μικρός είναι ο αντίστοιχός του χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στις ισόχρονες μετρήσεις (σταθερή συχνότητα), μηχανισμός εμφανίζεται σε τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες όσο πιο γρήγορος είναι, δηλαδή όταν έχει μεγάλο χρόνο διηλεκτρικής αποκατάστασης. Συχνά, αποδίδεται μια ισοδύναμη συχνότητα στη μέθοδο TSDC, ως συχνότητα στην οποία θα εμφανιζόταν μέγιστο στις διηλεκτρικές απώλειες, σε ένα ισόθερμο πείραμα, για θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία μεγίστου των TSDC.

Όταν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι του τύπου Arrhenius, προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{\iota\sigma.} = \frac{1}{2\pi}\frac{bW}{kT_M^2} \tag{3.15}$$

Όπου, $\omega_{\iota\varsigma}\tau = 2\pi f_{\iota\varsigma}\tau = 1$.

Ενώ για θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τύπου VTF προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{\iota\sigma} = \frac{bB}{2\pi(T_m - T_o)^2} \tag{3.16}$$

Για τυπικές τιμές των παραμέτρων έχει υπολογισθεί ότι: $f_{\iota\varsigma} = 10^{-4} – 10^{-2}$Hz.

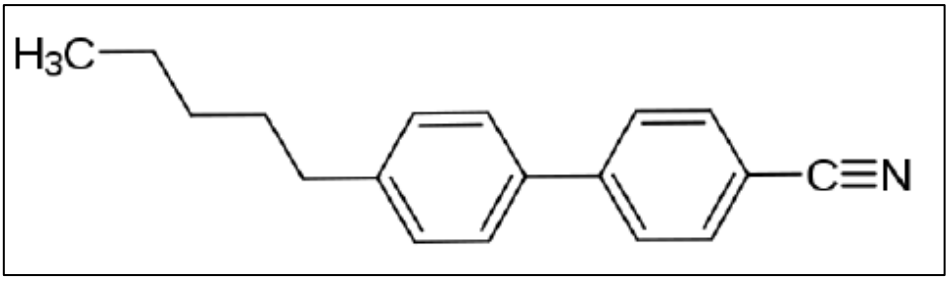
Συχνά, χρησιμοποιείται ως ισοδύναμη συχνότητα η τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100sec, δηλαδή $f_{\iota\varsigma}$ = 1.6mHz.

Σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους διηλεκτρικής αποκατάστασης, η μέθοδος TSDC υπερέχει ως προς την ευαισθησία και τη διηλεκτρική ικανότητα. Η ευαισθησία της μεθόδου επιτυγχάνεται με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα, τα οποία ανιχνεύουν πολύ ασθενή ηλεκτρικά σήματα, σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοκρασία, όπου διεξάγεται το πείραμα. Η μεγάλη διηλεκτρική ικανότητα οφείλεται στη μικρή ισοδύναμη συχνότητα που χαρακτηρίζει τη μέθοδο. Το μέσο εύρος των μηχανισμών αποκατάστασης ελαττώνεται με τη μείωση της συχνότητας ω, με την οποία μελετώνται. Έτσι, με τη μέθοδο TSDC επιτυγχάνεται διαχωρισμός διάφορων μηχανισμών στη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου, οι οποίοι αλληλεπικαλύπτονται στα κλασικά πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΊΑ

4.1. 5CB (4-pentyl-4´-cyanobiphenyl)

Το μόριο του 5CB παρουσιάζει μια από τις απλούστερες δομές καλαμιτικού υγρού κρυστάλλου (Σχήμα 1). Έγινε μελέτη της συμπεριφοράς του καθαρού υλικού, της αλληλεπίδρασης του με φύλλα πολυιμιδίου αλλά και πως επηρεάζεται από την ύπαρξη σωματιδίων χρυσού. Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα με εγκλείσματα χρυσού δεν αναλύονται εκτενώς λόγω οξείδωσης των σωματιδίων αλλά παρουσιάζεται η αλλαγή που επιφέρουν στις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

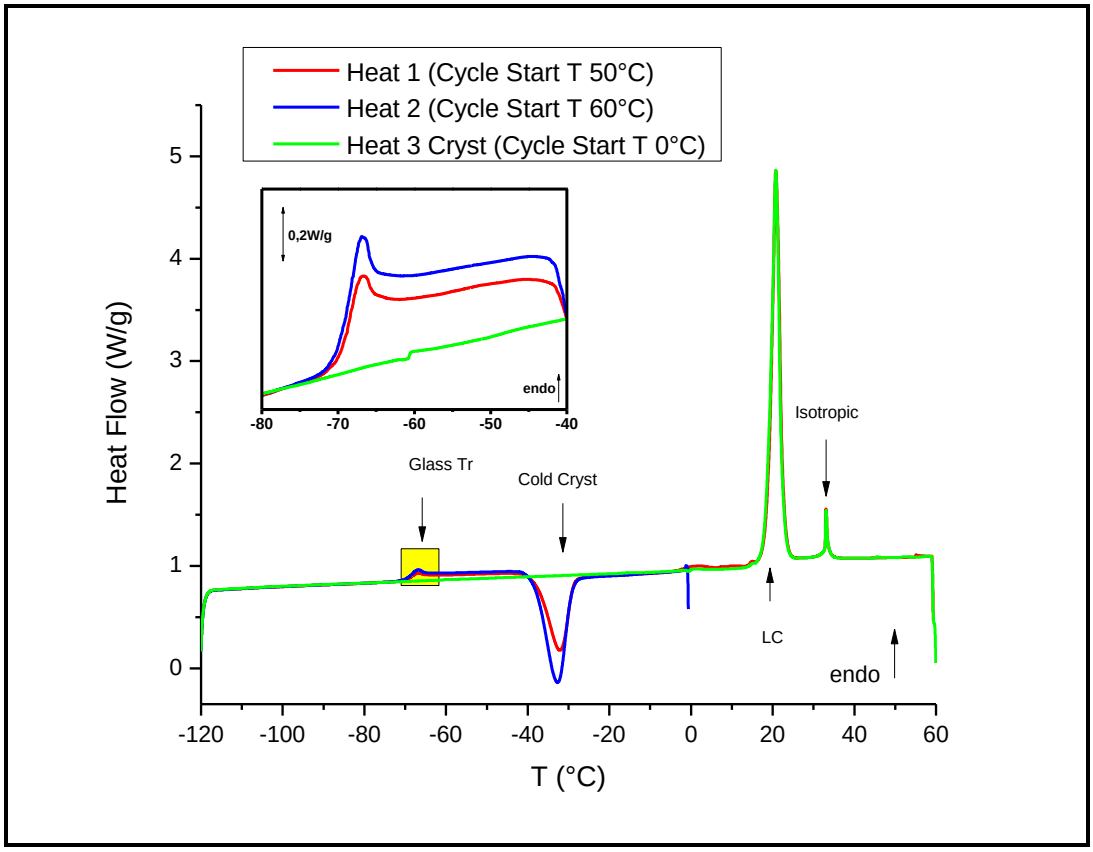


<u>Σχήμα 1:</u> Η δομή του 5CB

4.1.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα θερμικής ανάλυσης για το καθαρό 5CB παρατίθενται στις Σχήμα 2 και Σχήμα 3. Πραγματοποιήθηκαν κύκλοι θέρμανσης και ψύξης στο θερμοκρασιακό εύρος των -120°C έως 60°C με ρυθμό 10 ^{o}C $\cdot$min^{-1} σε κάθε κύκλο.

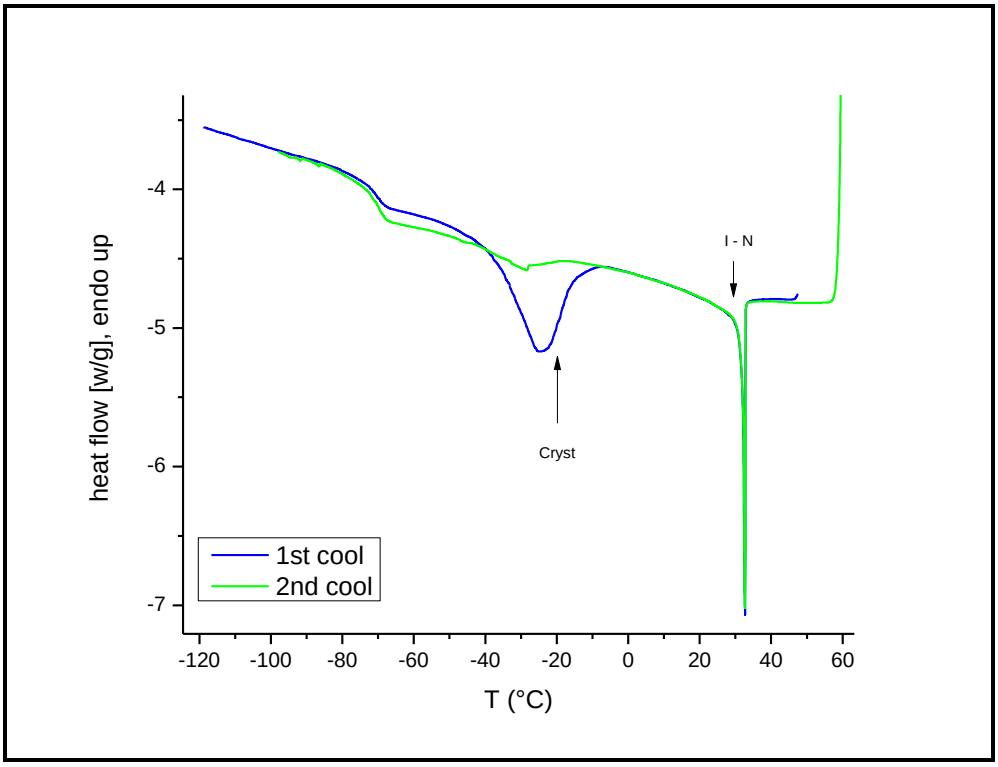
Οι μετρήσεις κατά τους κύκλους θέρμανσης, στο σχήμα 2, μας δίνουν την δυνατότητα να καταγράψουμε τις θερμοκρασίες αλλαγής φάσης και την υαλώδη μετάβαση. Οι τιμές που προέκυψαν (πίνακας 2) συμπίπτουν με τις τιμές της βιβλιογραφίας.[17]. Αν και έχει γίνει εκτενής μελέτη του 5CB, οι μετρήσεις DSC διεξήχθησαν με σκοπό τον θερμικό χαρακτηρισμό του δείγματος χρησιμοποιώντας το ίδιο πρωτόκολλο με αυτό της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και των θερμορευμάτων αποπόλωσης και, ως εκ τούτου, επιτρέπουν την άμεση σύγκριση.



<u>Σχήμα 2:</u> Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τους κύκλους θέρμανσης

Από τους κύκλους ψύξης του σχήματος 3, παρατηρούμε ότι το υλικό προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί παρά τον μεγάλο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, το υλικό δεν εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά όταν το ψύχουμε για πρώτη φορά(από τους 50 ^{o}C) σε σχέση με την δεύτερη φορά (από τους 60 ^{o}C). Κατά την πρώτη ψύξη (μπλε γραμμή) εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης στους -22°C, η οποία δεν εμφανίζεται κατά τον δεύτερο κύκλο (πράσινη γραμμή) παρόλο που ο ρυθμός ψύξης είναι ο ίδιος. Το αποτέλεσμα αυτό επαναλήφτηκε και σε επόμενο δείγμα, όπου η αρχική θερμοκρασία ήταν ίδια και στους 2 κύκλους ψύξης, πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά την ψύξη δεν μπορούμε να γνωρίζουμε με ακρίβεια το ποσοστό κρυστάλλωσης του υλικού.

Με βάση την βιβλιογραφία [18], η συμπεριφορά αυτή ίσως οφείλεται στις ατέλειες των επιφανειών της κυψελίδας. Έχει βρεθεί ότι τα μόρια του κρυστάλλου προσανατολίζονται κατά μήκος των ατελειών, ανεξάρτητα από το είδος της επιφάνειας. Συνεπώς, η κορυφή που παρατηρείται μόνο κατά τον πρώτο κύκλο να οφείλεται στην οργάνωση των μορίων της διεπιφάνειας γύρω από τις ατέλειες, πράγμα το οποίο δεν φαίνεται να εμφανίζεται στον δεύτερο κύκλο.



<u>Σχήμα 3</u>:Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τους κύκλους ψύξης

<u>Πίνακας 2</u>

Transition	T (°C)
Glass transition	-70
Cold Cryst	-32,7
Cr- N	20,8
N-I	33,1

4.1.2. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)

Μετρήσεις με την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης πραγματοποιήθηκαν μόνο στο καθαρό 5CB. Μελετήθηκε η συμπεριφορά του για διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης αλλά και η απόκρισή του όταν τοποθετείται μεταξύ φιλμ πολυιμιδίου (PI). Δεδομένου ότι το υλικό μας είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, για την αποφυγή βραχυκυκλώματος, κατά την προετοιμασία του πυκνωτή διαμέτρου 12mm, και την επίτευξη ισόπαχου διηλεκτρικού, έγινε χρήση λεπτών ινών πυριτίας (silica spacers, πάχος 50 μm).

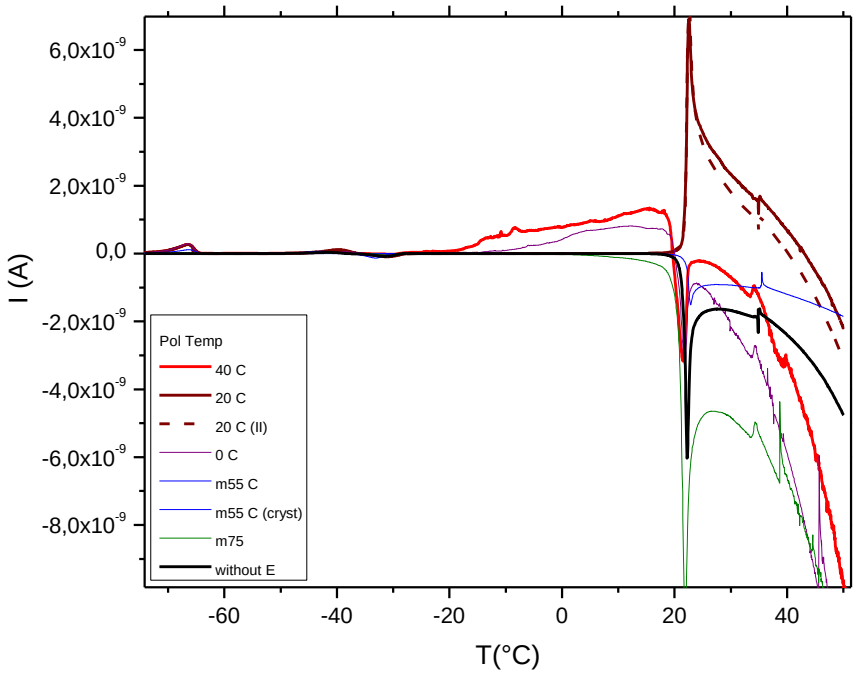
Το πρωτόκολλο μετρήσεων για τις διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης ορίστηκε ως εξής:

- Τάση πόλωσης, V_p=50V (1 V·μm^{-1} πάχους του δείγματος)
- Χρόνος πόλωσης, t_p, διατηρήθηκε σταθερός στα 5min με βάση το πρωτόκολλο του εργαστηρίου.
- Ρυθμός ψύξης: dT/dt = -10°C/min
- Ρυθμός θέρμανσης: b = 3°C/min
- Θερμοκρασίες αποπόλωσης -120°C έως 60°C

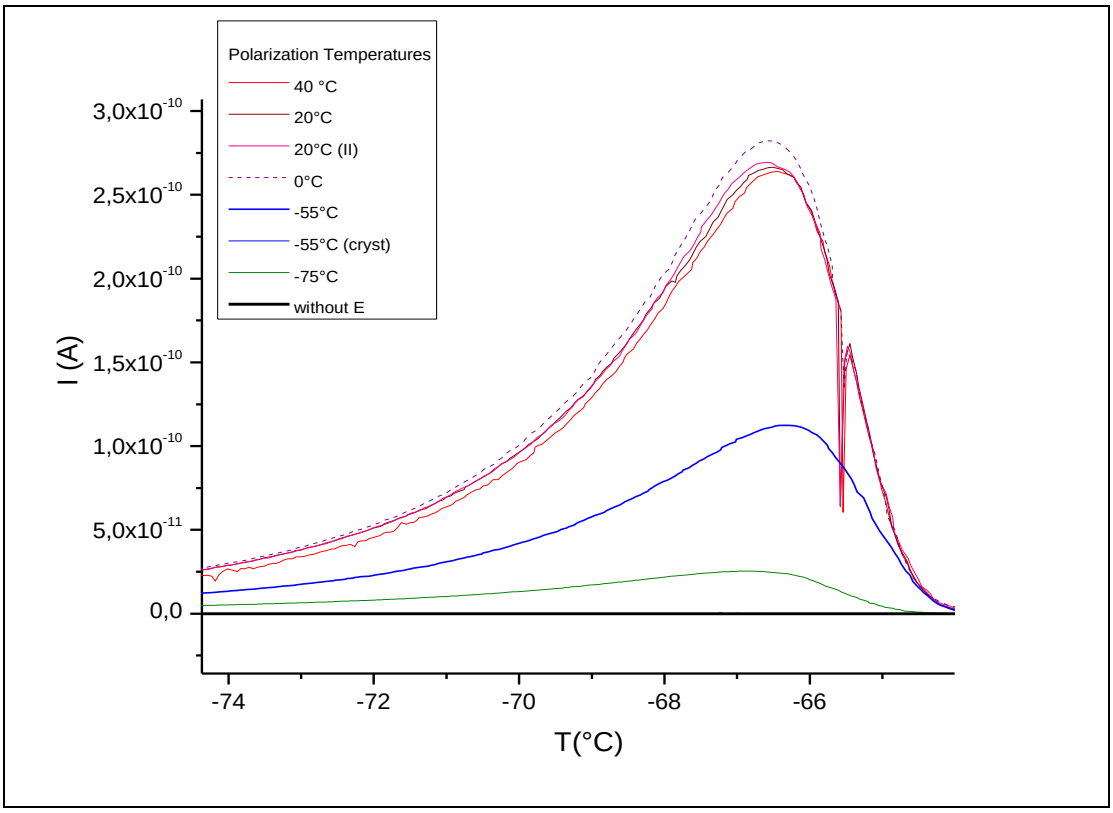
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε δείγμα κατά την μέτρηση ήταν η εξής:

1. Αρχικά θερμαίνουμε το δείγμα στους 60 °C
2. Το ψύχουμε μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία πόλωσης, όπου εφαρμόζουμε την τάση πόλωσης, για χρονικό διάστημα t_p=5min.
3. Συνεχίζεται η ψύξη του δείγματος μέχρι τους -120 °C διατηρώντας το πεδίο.
4. Τέλος, θερμαίνουμε το δείγμα μέχρι τους 60°C καταγράφοντας το ρεύμα αποπόλωσης.

Στο παρακάτω σχήμα έχουμε μια συνολική εικόνα των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τις διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης. Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του ρεύματος αποπόλωσης στην θερμοκρασιακή περιοχή από -70°C έως τους 50°C.



<u>Σχήμα 4:</u> Συνολικά αποτελέσματα ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας



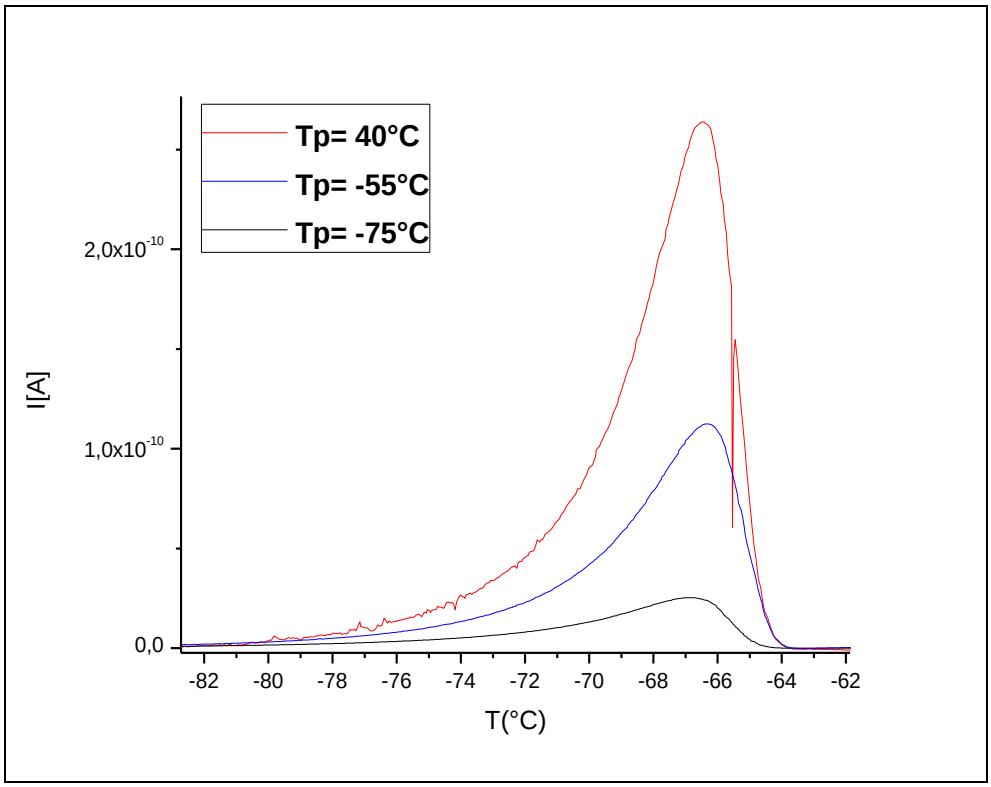
<u>Σχήμα 5</u>:Κορυφή ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, από τους -75° C έως -64°C

Αναλυτικότερα, το σχήμα 5 μας δίνει το ρεύμα αποπόλωσης για κάθε θερμοκρασία πόλωσης στην περιοχή των -75°C με -64°C, όπου εμφανίζεται ένα μέγιστο στην ένταση. Η κορυφή στους ≈-67°C αντιστοιχεί στον α-μηχανισμό[17] αποκατάστασης, ο οποίος συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση και η τιμή αυτή επιβεβαιώνεται, επίσης, από τις μετρήσεις του DSC, όπου η αντίστοιχη κορυφή της υαλώδους μετάβασης είναι T_g=-71°C. Από το σχήμα είναι εμφανές ότι η θερμοκρασία πόλωσης επηρεάζει την ένταση της κορυφής, δηλαδή πολώνοντας το υλικό σε διαφορετικές φάσεις επιτυγχάνουμε διαφορετικό ποσοστό των διπόλων που προσανατολίζονται στο εξωτερικό πεδίο. Στις θερμοκρασίες πόλωσης των 40° και 20°C, που αντιστοιχούν στην ισότροπη και την νηματική φάση αντίστοιχα, όπου τα μόρια εμφανίζουν μεγαλύτερη ευκινησία, ακολουθούν καλύτερα το πεδίο με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του σήματος. Αντιθέτως, εφαρμόζοντας την πόλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου το υλικό βρίσκεται μειώνεται η ένταση της κορυφής γιατί μειώνεται ο αριθμός των διπόλων που προσανατολίζονται. Τέλος, στην περίπτωση όπου δεν έχουμε εφαρμόσει πεδίο ή έχουμε πλήρως κρυσταλλώσει το υλικό, το σήμα που παίρνουμε είναι «μηδενικό» για τον μηχανισμό α.

Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η αναλογία έντασης κορυφής σε σχέση με την θερμοκρασία πόλωσης δεν υφίσταται για τις θερμοκρασίες T_p από 0 έως 40°C. Αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται στο γεγονός ότι δεν έγιναν όλες οι μετρήσεις στον ίδιο πυκνωτή. Ως ίδιο πυκνωτή, δεν εννοούμε διαφορετικούς οπλισμούς, αλλά ότι για την

ολοκλήρωση των πειραμάτων, λόγω της κατάστασης του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, «ξαναγεμίζαμε» τον πυκνωτή με νέο υλικό. Συνεπώς, η δυσκολία αξιολόγησης της ποιότητας του πυκνωτή, δηλαδή η ομοιογενή κατανομή υλικού ή ύπαρξη φυσαλίδων, έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η σύγκριση συνολικά όλων τον μετρήσεων. Επιπλέον, η τραχύτητα των οπλισμών μπορεί να επηρέασε τον προσανατολισμό με τρόπο τέτοιο ώστε να επηρεαστεί το ποσοστό κρυστάλλωσης του υλικού,[18] και κατά συνέπεια το σήμα.

Στο σχήμα 6 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων που εκτελέστηκαν στον ίδιο πυκνωτή. Οι μετρήσεις αυτές ήταν διαδοχικές και για αυτό τον λόγω θεωρούμε ότι ο πυκνωτής, όντας μέσα στην κυψελίδα, δεν αλλοιώνεται αλλά και ότι κατά την ψύξη του υλικού έχουμε το ίδιο ποσοστό κρυστάλλωσης. Από το σχήμα γίνεται εμφανής η σχέση T_p και έντασης ρεύματος για τον μηχανισμό α΄, δηλαδή πολώνοντας το υλικό στην ισότροπη φάση αντί στην άμορφη νηματική αλλάζει το ποσοστό των διπόλων που θα προσανατολιστεί.

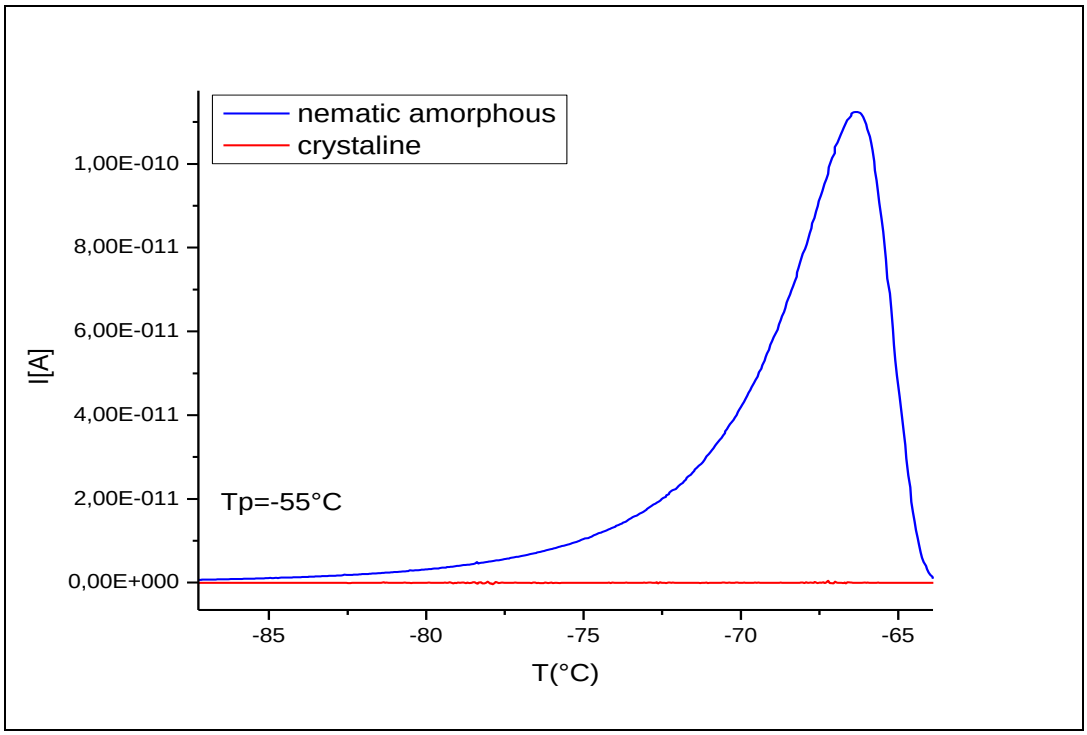


<u>Σχήμα 6:</u>Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας από διαδοχικές μετρήσεις στον ίδιο πυκνωτή

Η επίδραση της κρυστάλλωσης στο καταγραφόμενο σήμα απεικονίζεται στο Σχήμα 7. Στο σχήμα έχουμε, για ίδια θερμοκρασία πόλωσης, το αποτέλεσμα μέτρησης άμορφου νηματικού και πλήρως κρυσταλλωμένου υλικού*.

*Η κρυστάλλωση του υλικού δεν έγινε κατά την ψύξη του αλλά κατά την θέρμανση του από τους -120°C, μέσω ψυχρής κρυστάλλωσης.

Από το σχήμα 6 είναι εμφανές ότι το κρυσταλλωμένα μόρια δεν επηρεάζονται από το εξωτερικό πεδίο και κατά συνέπεια δεν εμφανίζεται κορυφή ρεύματος που να αντιστοιχεί στον μηχανισμό α΄. Αντίστοιχη, εικόνα είχαμε λάβει και από τις μετρήσεις θερμιδομετρίας όπου στο κρυσταλλωμένο υλικό, κατά την θέρμανση, δεν εμφανίζεται η υαλώδης μετάπτωση*.

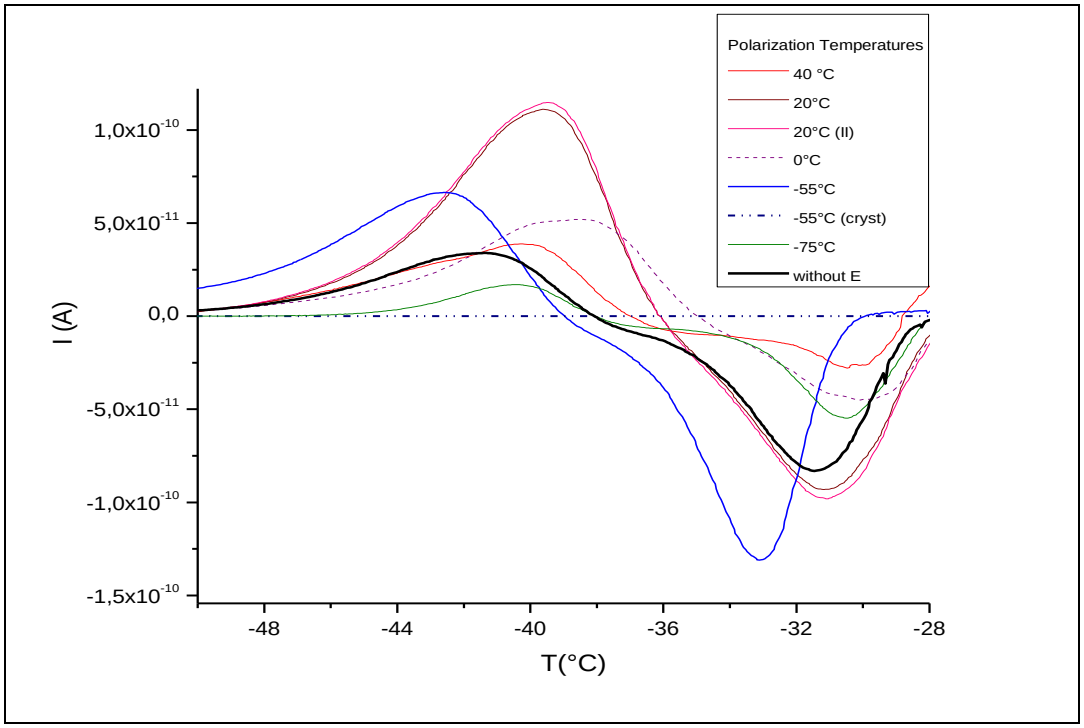


<u>Σχήμα 7:</u> Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για κρυσταλλικό και άμορφο υλικό

Στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους -48°C έως τους -28°C (σχήμα 8) παρατηρούμε την συμπεριφορά του υλικού κατά την ψυχρή κρυστάλλωση. Σε όλες τις μετρήσεις, με εξαίρεση το πλήρως κρυσταλλωμένο δείγμα, η αναδιάταξη των μορίων μας δίνει κορυφές ρεύματος, οι οποίες, όμως, δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες δεδομένου ότι δεν γνωρίζουμε το ποσοστό αλλά και το είδος** της κρυστάλλωσης.

*σελ : κυκλοι θερμανσης DSC

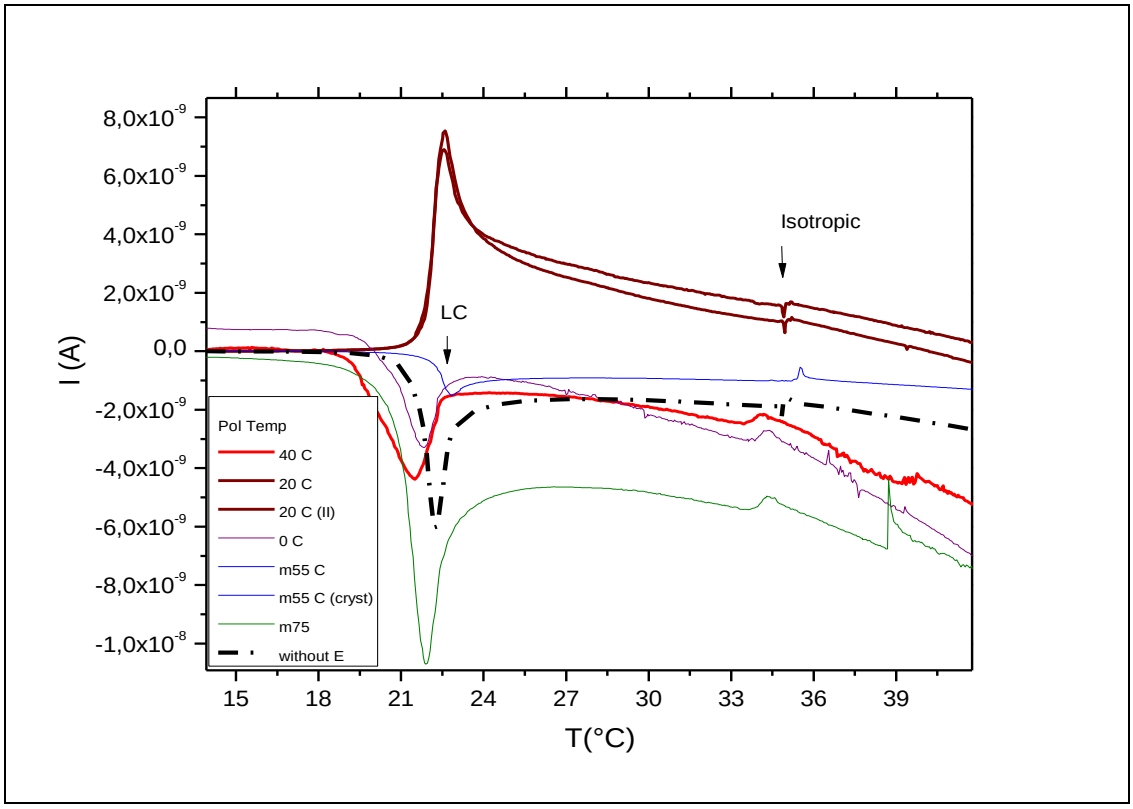
**το 5CB κρυσταλλώνεται σε δύο συστήματα[17]



<u>Σχήμα 8:</u>Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού

Στο σχήμα 9 απεικονίζεται η συμπεριφορά του υλικού στο θερμοκρασιακό εύρος από 15 °C έως 40°C, όπου γίνεται η μετάβαση του υλικού στην υγροκρυσταλλική και, στη συνέχεια, στην ισότροπη φάση. Σε όλες τις μετρήσεις, ακόμα όταν δεν εφαρμόσαμε εξωτερικό πεδίο ή πολώσαμε στην άμορφη νηματική κατάσταση, εμφανίζονται κορυφές ρεύματος στις θερμοκρασίες $T_{Cr\text{-}N} \approx 22°C$ και $T_{N\text{-}I} \approx 34°C$, οι οποίες είναι σε συμφωνία με αυτές που προέκυψαν από τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας. Ωστόσο, από τα αποτελέσματα δεν είναι εφικτή η συσχέτιση των κορυφών με τις θερμοκρασίες πόλωσης αλλά και η επίδραση της μη ύπαρξης πεδίου ακόμα και για μετρήσεις που έγινα στον ίδιο πυκνωτή. Πολώνοντας το υλικό σε διαφορετικές θερμοκρασίες στην άμορφη κατάσταση ή όντας κρυσταλλικό η ακόμα στην νηματική ή την ισότροπη φάση δεν παρατηρείται κάποια αναλογική συμπεριφορά στις εντάσεις των κορυφών.

Περεταίρω, το γεγονός ότι το υλικό παρουσιάζει κορυφές ρεύματος κατά την εκπόλωση του ακόμα και χωρίς να έχουμε εφαρμόσει εξωτερικό πεδίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η συμπεριφορά αυτή θα αναλυθεί παρακάτω κατά την μελέτη των μεταβάσεων του CE8, οι οποίες είναι περισσότερες, βάσει του θερμοδιηλεκτρικού φαινομένου[19].



<u>Σχήμα 9:</u>Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την μετάβαση στην νηματική και την ισότροπη φάση

4.1.3. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης με φύλλα PI

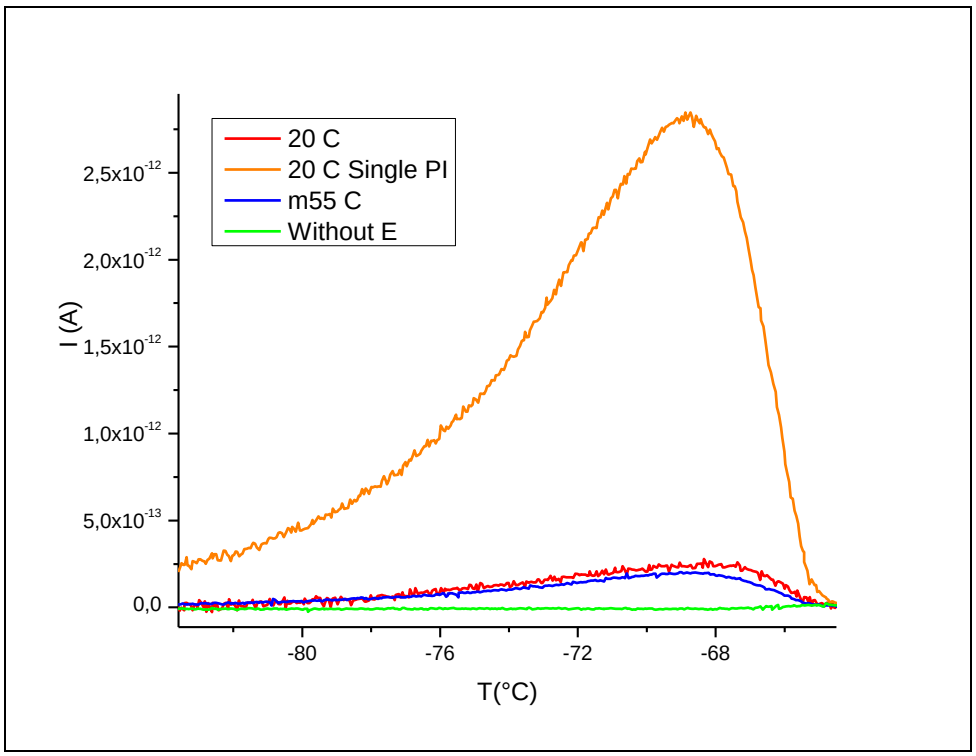
Ακολουθώντας το παραπάνω πρωτόκολλο, της παραγράφου 4.1.2, διεξήχθησαν μετρήσεις, όπου, ο υγρός κρύσταλλος τοποθετήθηκε μεταξύ φύλλων πολυιμιδίου (PI). Για την διατήρηση των αποστάσεων μεταξύ των οπλισμών χρησιμοποιήθηκαν silica spacers πάχους 50 μm και το πάχος των φύλλων ήταν περίπου 30μm. Το πολυιμίδιο αλληλεπιδρά με τον υγρό κρύσταλλο, ο οποίος «αγκιστρώνεται» (anchoring) πάνω του, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τον προσανατολισμό του. Τα μόρια του 5CB, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [20][21][22], που βρίσκονται κοντά στην διεπιφάνεια, τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα (planar) στο επίπεδο των φύλλων PI.

Στο παρακάτω σχήμα 10, απεικονίζονται τα αποτελέσματα στην θερμοκρασιακή περιοχή των -80 με -66°C. Όπως παρατηρούμε, εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον α-μηχανισμό, αλλά πολύ πιο εξασθενημένη. Αυτό, ενδεχομένως, οφείλεται στην μείωση του εφαρμοζόμενου πεδίου, δεδομένου ότι τα φύλλα PI αύξησαν το πάχος του δείγματος αλλά η τάση που εφαρμόσαμε ήταν 50V, όπως και στις μετρήσεις του καθαρού υλικού, με αποτέλεσμα την ασθενέστερη πόλωση των μορίων. Άλλοι παράγοντες που επηρέασαν ήταν ο περιορισμός της αγωγιμότητας λόγω των φύλλων PI, αλλά και στο ότι τα μόρια της διεπιφάνειας είναι

προσανατολισμένα, γεγονός, το οποίο, σε συνδυασμό με το μικρό πάχος του πυκνωτή [1] να επηρεάζει το ποσοστό του υλικού που που κρυσταλλώνεται και συνεπώς, συμμετέχει στην αποπόλωση.

Επιπλέον, παρατηρούμε ότι τα φύλλα PI μετατοπίζουν την θέση της μέγιστης τιμής του ρεύματος. Η κορυφή μετατοπίζεται στους -68°C από τους -66°C, του καθαρού δείγματος, το οποίο ίσως οφείλεται στην ύπαρξη δύο μηχανισμών (όπως θα δούμε παρακάτω στα αποτελέσματα του διαγράμματος Arrhenius), όπου επικαλύπτεται το σήμα του ενός. Εναλλακτικά, η αλληλεπίδραση με τα φύλλα PI μπορεί να επηρεάζει την ευκολία των μορίων κατά την αποπόλωσή τους.

Επίσης, κάτι, το οποίο είναι πολύ σημαντικό να αναφέρουμε, είναι και η ποιότητα του πυκνωτή. Στην βιβλιογραφία [21] η επικάλυψη επιφανειών με PI γίνεται κυρίως με τεχνικές εναπόθεσης-φυγοκέντρισης (spin coating), ώστε να υπάρχει ομοιογενής κατανομή του. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, επειδή χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα φύλλα, δεν είχαμε καλό έλεγχο της κατανομής του υλικού και δεν μπορέσαμε να αποφύγουμε τον εγκλωβισμό φυσαλίδων, πράγμα που επηρεάζει την ένταση του σήματος.

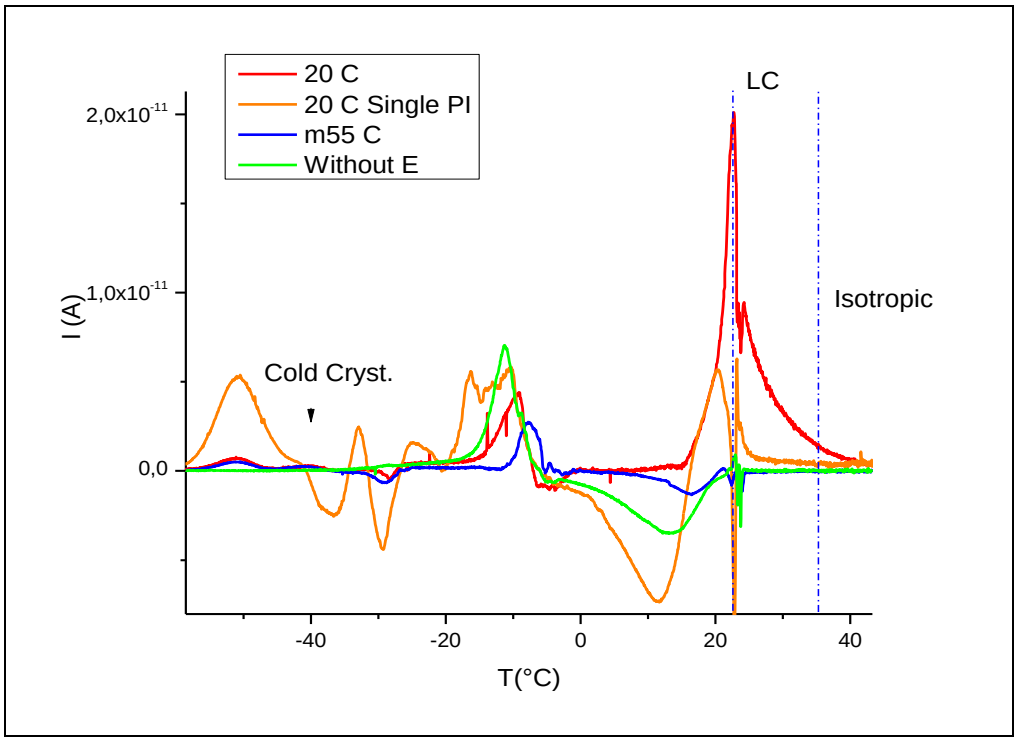


<u>Σχήμα 10</u>:Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα μεταξύ φύλλων PI στην θερμοκρασιακή περιοχή -80° έως -66°C

Περαιτέρω, στο σχήμα 11 έχουμε τα αποτελέσματα από -60°C έως 40°C, όπου έχουμε την ψυχρή κρυστάλλωση και τις μεταβάσεις στην νηματική και στην

ισότροπη φάση. Αρχικά, παρατηρούμε ότι τα δείγματα, στα οποία έχει εφαρμοστεί πεδίο πόλωσης, παρουσιάζουν τη ίδια συμπεριφορά, αν και αρκετά εξασθενημένη κατά την ψυχρή κρυστάλλωση, ενώ μια κορυφή εμφανίζεται στους -10°C περίπου σε όλες τις μετρήσεις. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο προσανατολισμός μόνο των μορίων της διεπιφάνειας [22] εξαρτάται από το εξωτερικό πεδίο, άρα η συμπεριφορά του υλικού χωρίς εφαρμογή εξωτερικού πεδίου θα έπρεπε να είναι η ίδια. Συνεπώς, αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι, ενδεχομένως, το πάχος του πυκνωτή να μην ήταν αρκετό και για αυτό το φαινόμενο αγκίστρωσης του υλικού να έπαιξε κυρίαρχο ρόλο στον τρόπο κρυστάλλωσης του.

Τέλος, παρατηρούμε ότι κατά την μετάβαση, στο σχήμα 10, από την νηματική στην ισότροπη φάση δεν εμφανίζεται κορυφή ρεύματος, όπως στις μετρήσεις χωρίς φύλλα PI. Αυτή η συμπεριφορά του υλικού ίσως να οφείλεται στην αλληλεπίδραση πολυιμιδίου και υγρού κρυστάλλου, όπου λόγου φαινομένου αγκίστρωσης, σε συνδιασμό με το μικρό πάχος του πυκνωτή, να επηρεάζεται η ευκινησία των μορίων με αποτέλεσμα να μην μπορούν να μεταβούν στην ισότροπη φάση. Σε μετρήσεις του 5CB σε πορώδεις μεμβράνες[24][25], όπου ο χωρικός περιορισμός ήταν έντονος και μειωνόταν αντίστοιχα η ευκινησία των μορίων, η μετάβαση από την νηματική στην ισότροπη φάση δεν εμφανιζόταν.



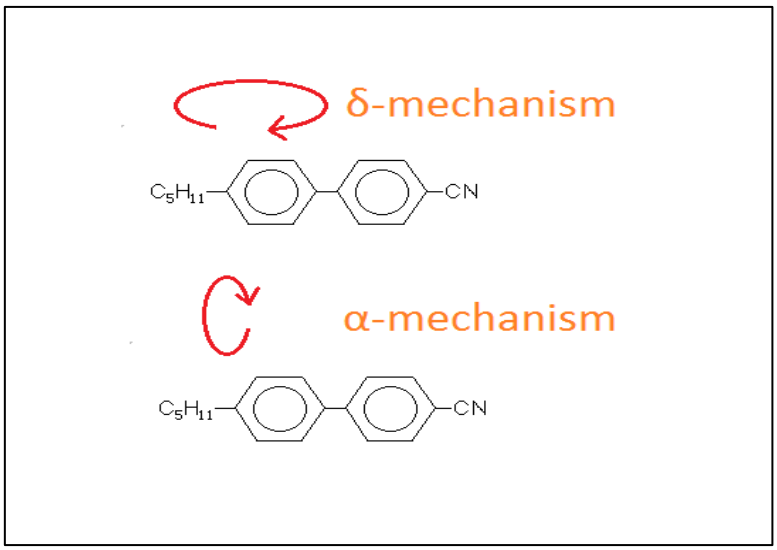
<u>Σχήμα 11:</u> Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα μεταξύ φύλλων PI στην θερμοκρασιακή περιοχή -60° έως 40°C

4.1.4. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Η μελέτη της δυναμικής των μορίων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) σε δείγματα όπου είχαμε καθαρό υλικό ή με προσμίξεις, αλλά και εγκλωβισμένο μεταξύ φύλλων πολυιμιδίου. Σε προηγούμενες μελέτες[24][25][26], το 5CB έχει μελετηθεί διηλεκτρικά στην νηματική και στην ισότροπη φάση, όπου, λόγω του μικρού μοριακού βάρους του και κατά συνέπεια της μεγάλης ευκινησίας των μορίων για την καταγραφή των μηχανισμών, το εύρος συχνοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1MHz – 1GHz.

Το εύρος συχνοτήτων της πειραματικής διάταξης του εργαστήριου ήταν από 0.1Hz έως 1MHz, με αποτέλεσμα να μην έχουμε εικόνα των μηχανισμών στην νηματική και την ισότροπη φάση. Για το λόγο αυτό, οι μετρήσεις έλαβαν χώρα και σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες ώστε να μπορούμε να έχουμε μια καθαρή εικόνα των μηχανισμών μέσα στο παράθυρο των μετρήσεων μας.

Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [1][24] το 5CB παρουσιάζει δύο μηχανισμούς αποκατάστασης. Όπως εμφανίζονται στην εικόνα 1 ο μηχανισμός α (γρήγορος) αντιστοιχεί στην περιστροφή γύρω από τον διαμήκη άξονα και ο δ (αργός) στην περιστροφή γύρω από τον εγκάρσιο άξονα.

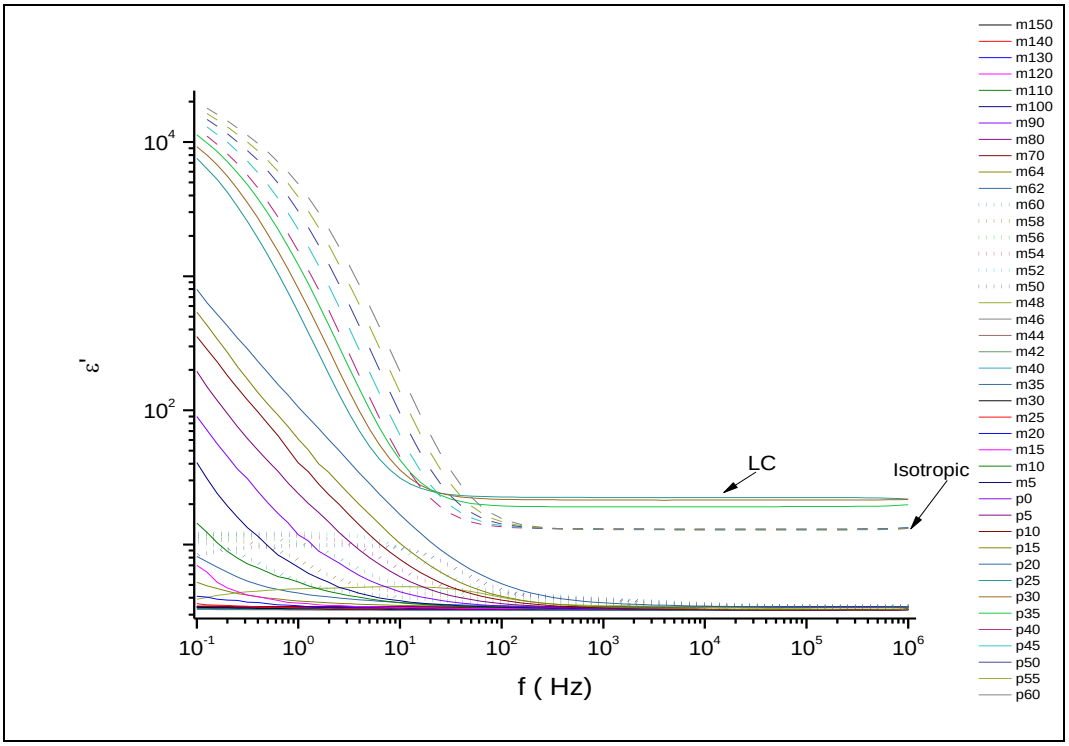


<u>Εικόνα 1</u>: Οι κινήσεις του μορίου του 5CB

Για την σύνθεση των πυκνωτών των δειγμάτων ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με αυτή της μεθόδου TSDC, όπου για την αποφυγή βραχυκυκλώματος, δηλαδή να μην έρθουν σε επαφή τα δύο ηλεκτρόδια, και την επίτευξη ισόπαχου διηλεκτρικού, έγινε χρήση λεπτών ινών πυριτίας πάχους 50μm. Επίσης, δεδομένου ότι η χωρητικότητα του πυκνωτή εξαρτάται και από την διάμετρο του, καταγράφαμε

την διάμετρο του μικρότερου ηλεκτροδίου, η οποία ήταν 12mm ή 14mm. Ακόμα στην έναρξη κάθε μέτρησης, θερμάνθηκε το κάθε δείγμα στους 60°C (ισότροπη φάση), ανεξάρτητα από τον τρόπο μέτρησης (ισόθερμες μετρήσεις ή θερμοκρασιακές ράμπες), ώστε να έχουμε άμεσα συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Αρχικά, από τις ισόθερμες μετρήσεις του καθαρού 5CB, προέκυψαν οι τιμές του πραγματικού μέρους (ε') της διηλεκτρικής συνάρτησης εικόνα 36. Το δείγμα ψύχθηκε, αρχικά, από την ισότροπη στους -150°C και στην συνέχεια η διαδικασία ισόθερμης καταγραφής παραμέτρων έγινε για διαδοχικά υψηλότερες θερμοκρασίες με μεταβλητό βήμα ανόδου (2°C, 5°C ή 10°C), για καλύτερη καταγραφή ορισμένων θερμοκρασιακών περιοχών, μέχρι τη θερμοκρασία των 60°C.

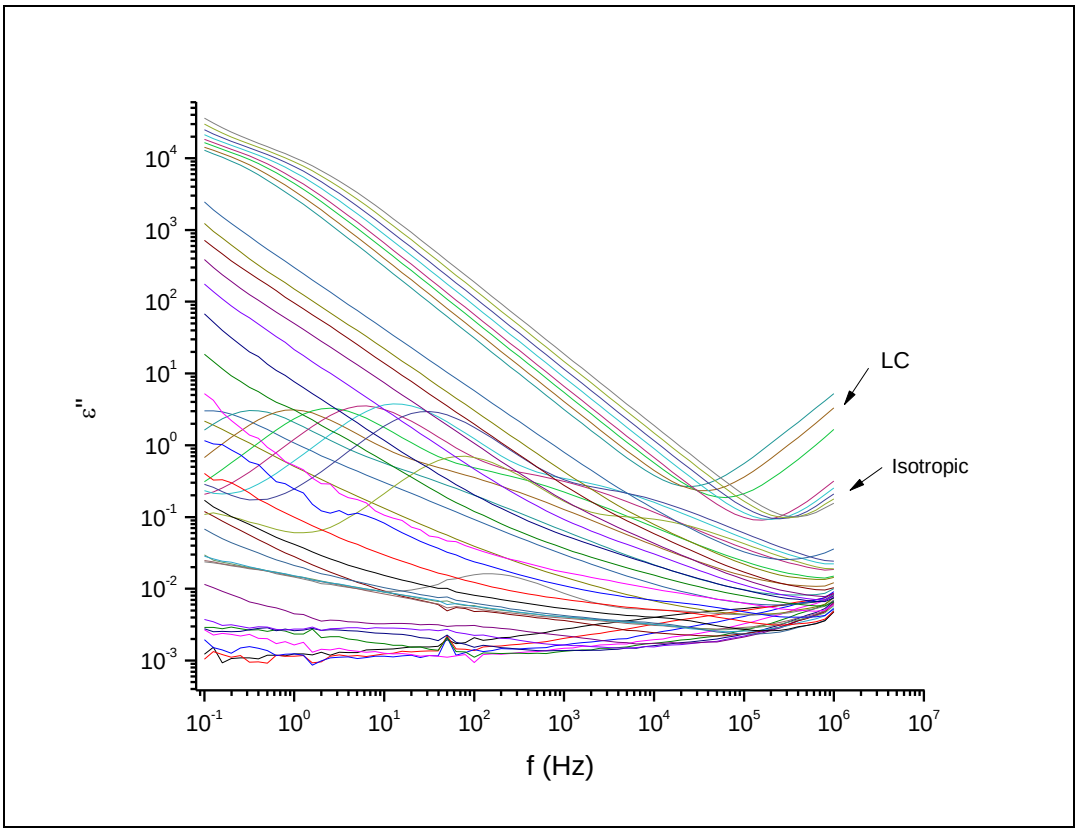


<u>Σχήμα 12</u>: Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του καθαρού υλικού, ε', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150° έως 60°C

Στο σχήμα 12 παρατηρούμε τη διαφορά στο μέτρο αποθήκευσης ενέργειας στο υλικό από την νηματική στην ισότροπη φάση. Επίσης, στις μετρήσεις από -60°C έως -50°C εμφανίζεται ένα «σκαλοπάτι» το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιου μηχανισμού αποκατάστασης, τον οποίο θα δούμε πιο καθαρά στις μετρήσεις του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης.

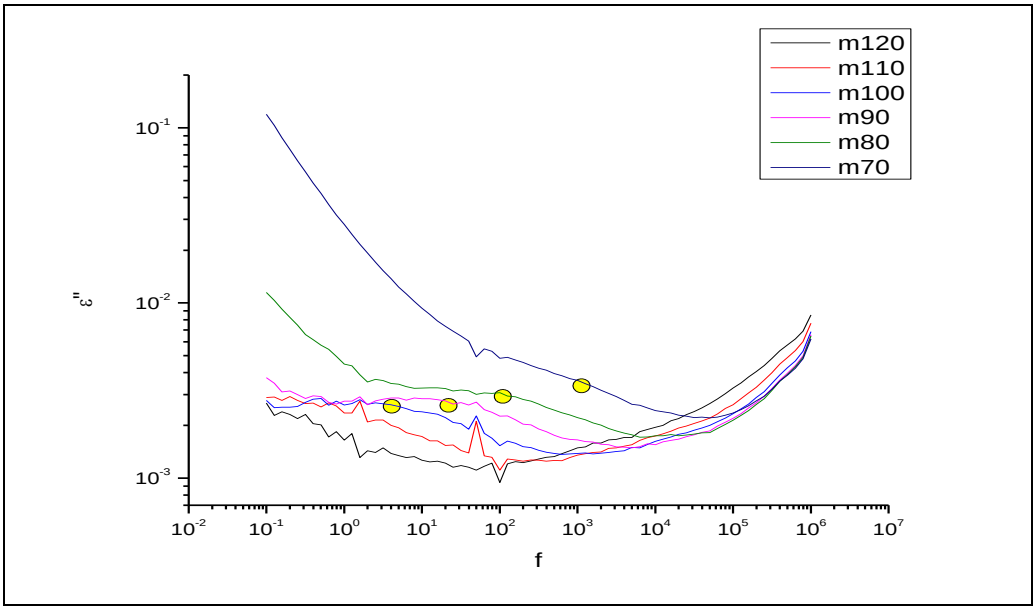
Στο ακόλουθο σχήμα 13, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα του μέτρου απωλειών. Για τις θερμοκρασίες από τους 20°C έως 60°C αξίζει να παρατηρήσουμε ότι, στις υψηλές συχνότητες, παρατηρούμε την «ουρά» του ενός μηχανισμού που δεν

μπορούμε να έχουμε στο παράθυρο συχνοτήτων μας. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [24] για τις ισόθερμες μετρήσεις στην νηματική κατάσταση του υλικού αντιστοιχεί στον μηχανισμό δ΄. Επειδή, από την συνολική εικόνα δεν είναι ξεκάθαρη η συμπεριφορά των μηχανισμών θα εστιάσουμε, παρακάτω, στις θερμοκρασιακές περιοχές -120°C έως -70°C και -70°C έως -42°C.



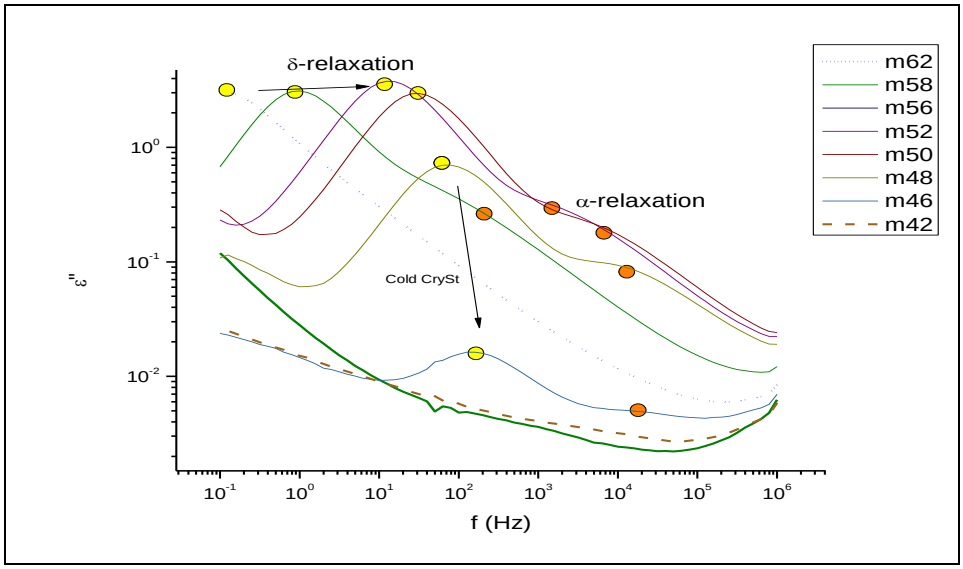
<u>Σχήμα 13</u>: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150° έως 60°C

Αρχικά στις ισόθερμες μετρήσεις, στην περιοχή θερμοκρασιών από -120°C έως -70°C, του σχήματος 14, εμφανίζεται μια κορυφή στο μέτρο απωλειών ε''. Έχοντας ψυχθεί το υλικό μας από την ισότροπη φάση (60°C) με υψηλό ρυθμό έχει σαν αποτέλεσμα να βρίσκεται στην άμορφη-νηματική κατάσταση. Για την κορυφή που παρατηρείται δεν υφίσταται προηγούμενη μελέτη, επειδή το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στις υγροκρυσταλλικές φάσεις, και δεν αντιστοιχεί σε κάποιον από τους δύο γνωστούς μηχανισμούς αποκατάστασης με βάση την βιβλιογραφία. Η συμπεριφορά του, όπως θα δούμε παρακάτω στο διάγραμμα Arrhenius, υποδηλώνει δευτερεύον μηχανισμό και ενδεχομένως να αντιστοιχεί στο μηχανισμό-β, ο οποίος εμφανίζεται σε υαλώδη υλικά με άκαμπτα μόρια [6][27][28].



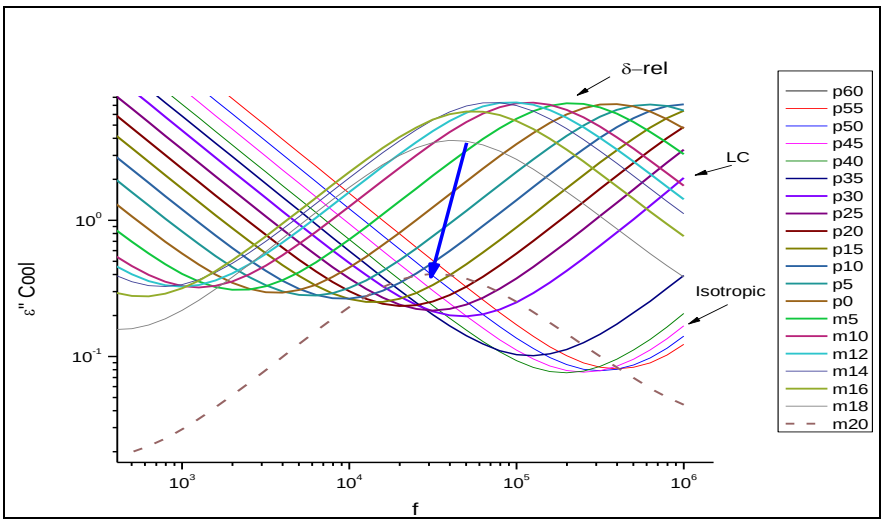
<u>Σχήμα 14:</u> Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -120° έως -70°C

Περεταίρω, στο φανταστικό μέρος ε'' των ισόθερμων μετρήσεων από -42°C έως -62°C, του σχήματος 15, εμφανίζονται κορυφές, λίγο πριν την ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού. Οι κορυφές αυτές, όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο, αντιστοιχούν στους μηχανισμούς α και δ και είναι η μόνη περιοχή όπου έχουμε μια καθαρή εικόνα κατά την θέρμανση του υλικού. Μετρώντας σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους -42°C το υλικό έχει κρυσταλλωθεί και δεν παρατηρούμε κανένα μηχανισμό. Οι μηχανισμοί εμφανίζονται πάλι κατά την τήξη του υλικού και την μετάβαση στην νηματική φάση (≈20°C), όπου έχουν γίνει πάρα πολύ γρήγοροι για να μπορέσουμε να τους καταγράψουμε.



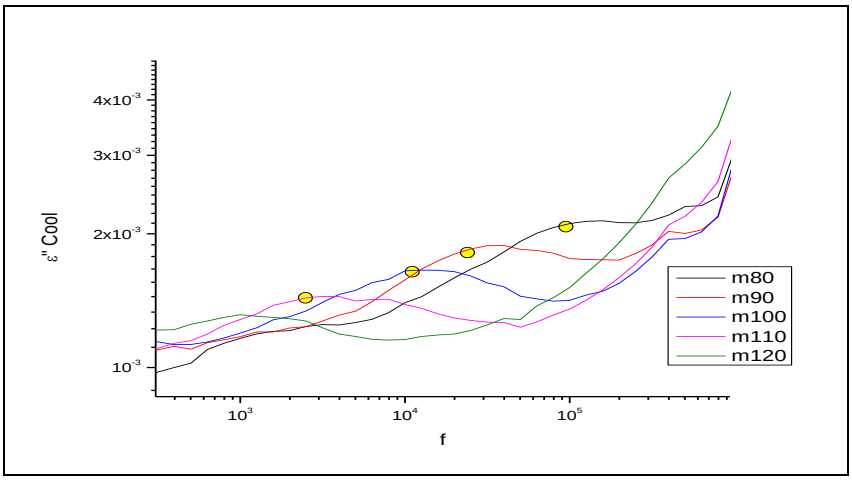
<u>Σχήμα 15</u>: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -62° έως -42°C. Παρατηρήσιμοι οι μηχανισμοί α και δ πριν την ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού.

Εκτός από ισόθερμες μετρήσεις όπου θερμαίναμε το υλικό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και κατά την ψύξη προκειμένου να ήταν εφικτή η καταγραφή του μηχανισμού δ. Οι μετρήσεις αυτές αποσκοπούσαν στο να βρίσκεται το υλικό μας στην νηματική κατάσταση σε θερμοκρασίες όπου στις μετρήσεις κατά την θέρμανση ήταν κρυσταλλικό. Όντας το υλικό κρυσταλλικό, δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε τους μηχανισμούς και όπως φαίνεται στο σχήμα 16, έχουμε καθαρή εικόνα του μηχανισμού δ για θερμοκρασίες μέχρι (≈-20°C) όπου χάνεται η κορυφή του ε''.



<u>Σχήμα 16</u>: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης κατά την ψύξη συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από 60° έως -20°C. Παρατηρήσιμος ο μηχανισμός δ πριν την κρυστάλλωση του υλικού.

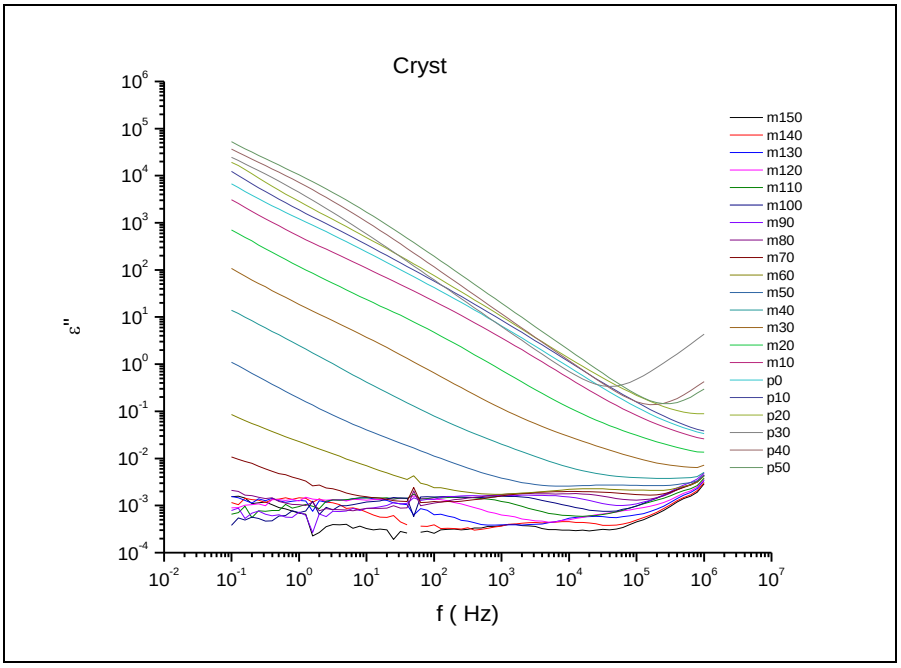
Επίσης, στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, σχήμα 17, παρατηρούμε και πάλι τον ασθενή μηχανισμό που παρατηρήσαμε στα προηγούμενα αποτελέσματα των ισόθερμων μετρήσεων, όπου θερμαίναμε το δείγμα, από τους -120°C έως -70°C του σχήματος 14, ο οποίος όμως, όπως θα δούμε στο διάγραμμα Arrhenius, εμφανίζεται να είναι πιο γρήγορος.



<u>Σχήμα 17</u>: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -120° έως -80°C. Παρατηρήσιμος ο δευτερεύον μηχανισμός.

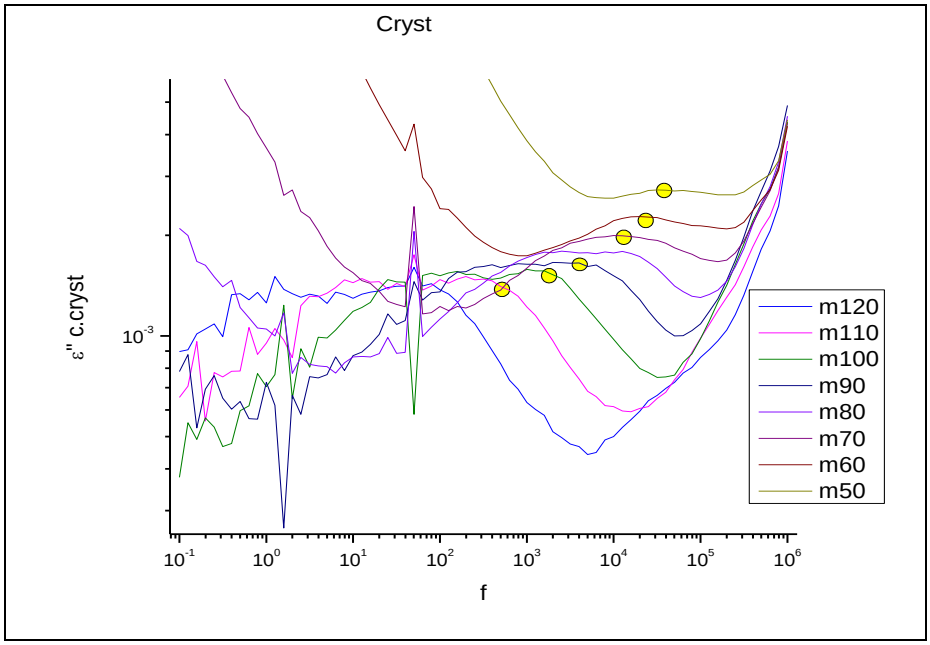
Στο σχήμα 18 παρουσιάζονται επιπλέον μετρήσεις από κρυσταλλωμένο δείγμα. Το δείγμα αυτό δεν κρυσταλλώθηκε κατά την ψύξη αλλά ψύχοντας το αρχικά στους -120°C, το θερμάναμε μέχρι να ολοκληρωθεί η ψυχρή κρυστάλλωση. Όντας πλέον κρυσταλλικό, ψύχθηκε πάλι το δείγμα μέχρι τους -150°C , ώστε να εκτελεστούν ισόθερμες μετρήσεις αυξάνοντας βηματικά την θερμοκρασία από τους έως τους 60°C.

Όπως παρατηρήσαμε σε προηγούμενες μετρήσεις, η κρυστάλλωση του 5CB έχει σαν αποτέλεσμα να είναι ανέφικτη η καταγραφή των μηχανισμών α και δ. Συνεπώς, ήταν αναμενόμενο να μην εμφανίζεται καμία κορυφή των μηχανισμών στις θερμοκρασιακή περιοχή από -55 έως τους 20°C.



<u>Σχήμα 18</u>: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150° έως 60°C κρυσταλλωμένου δείγματος.

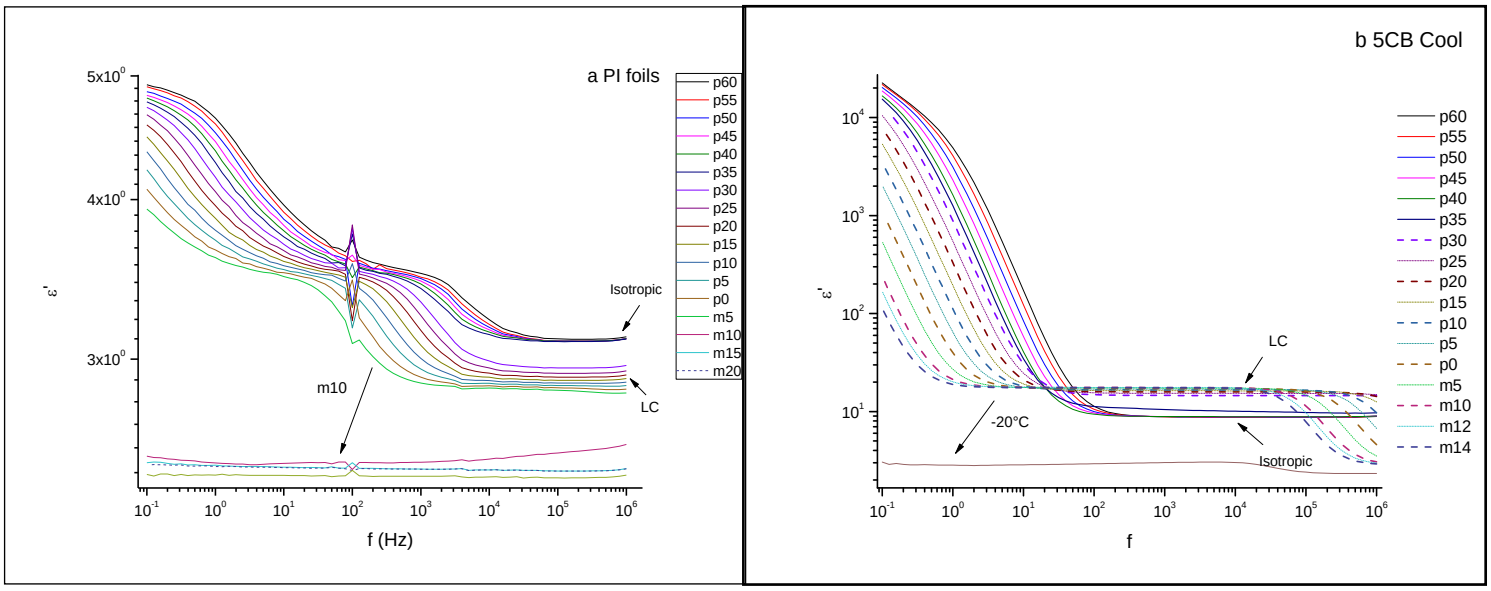
Ωστόσο, στις ισόθερμες μετρήσεις στις θερμοκρασίες -120° έως -50°C του σχήματος 19 εμφανίζεται ο δευτερεύον μηχανισμός που παρατηρήσαμε και σε προηγούμενες μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (σχήμα 17 και 14). Όντας το δείγμα στην κρυσταλλική κατάσταση, ο μηχανισμός είναι παρατηρήσιμος για θερμοκρασίες έως τους -50°C.



<u>Σχήμα 19:</u> Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150° έως 60°C κρυσταλλωμένου δείγματος. Παρατηρήσιμος ο δευτερεύον μηχανισμός

Για την μελέτη του φαινομένου της αγκίστρωσης, έγιναν μετρήσεις σε δείγμα 5CB μεταξύ φύλλων πολυιμιδίου, το οποίο, ξεκινώντας από τους 60°C, το ψύχαμε τμηματικά. Τα φύλλα PI τα τρίψαμε με χαρτί, ώστε, κατά την αγκίστρωση, να αποκτήσουν κοινό προσανατολισμό τα μόρια του υγρού κρυστάλλου στην διεπιφάνεια [21]. Οι ισόθερμες μετρήσεις που παρουσιάζονται στο σχήμα 20a είναι από την θερμοκρασία των 60°C μέχρι τους -20°C, γιατί αν και λάβαμε στην συνέχεια και μετρήσεις από τους -150° έως τους -30°C του κρυσταλλωμένου δείγματος, δεν προέκυψε κάποιο αξιοποιήσιμο αποτέλεσμα.

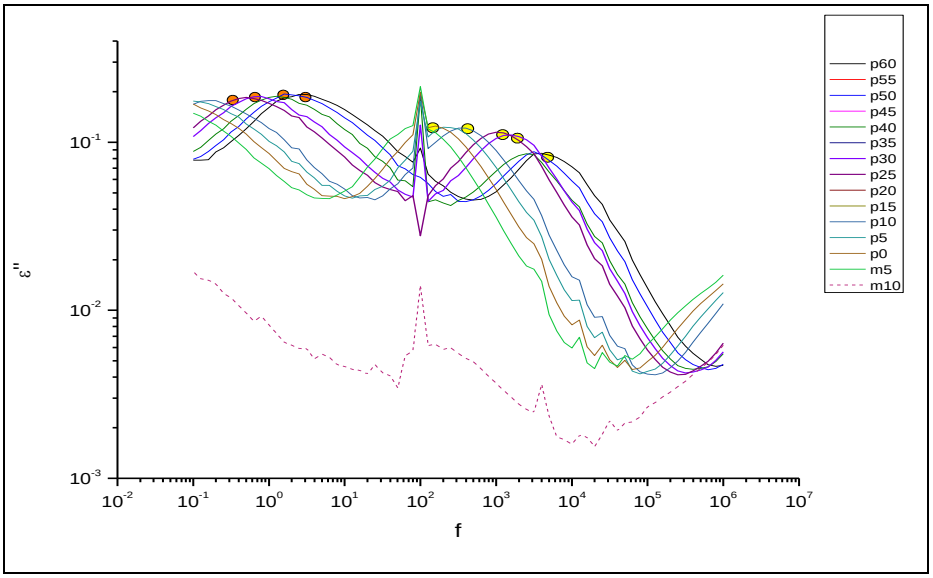
Η συμπεριφορά του μέτρου αποθήκευσης ενέργειας της διηλεκτρικής συνάρτησης για το δείγμα με τα φύλλα PI, του σχήματος 20a, ήταν διαφορετική σε σχέση με το καθαρό υλικό στο σχήμα 20b. Παρατηρούμε ότι το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του πυκνωτή με τα φύλλα PI,σε αντίθεση με το καθαρό 5CB, είναι μεγαλύτερο στην ισότροπη φάση σε σχέση με την νηματική, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει την αλληλεπίδραση με το πολυιμίδιο.



<u>Σχήμα 20</u>: Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από 60° έως -20°C δείγματος a) μεταξύ φύλλων PI b) καθαρού 5CB .

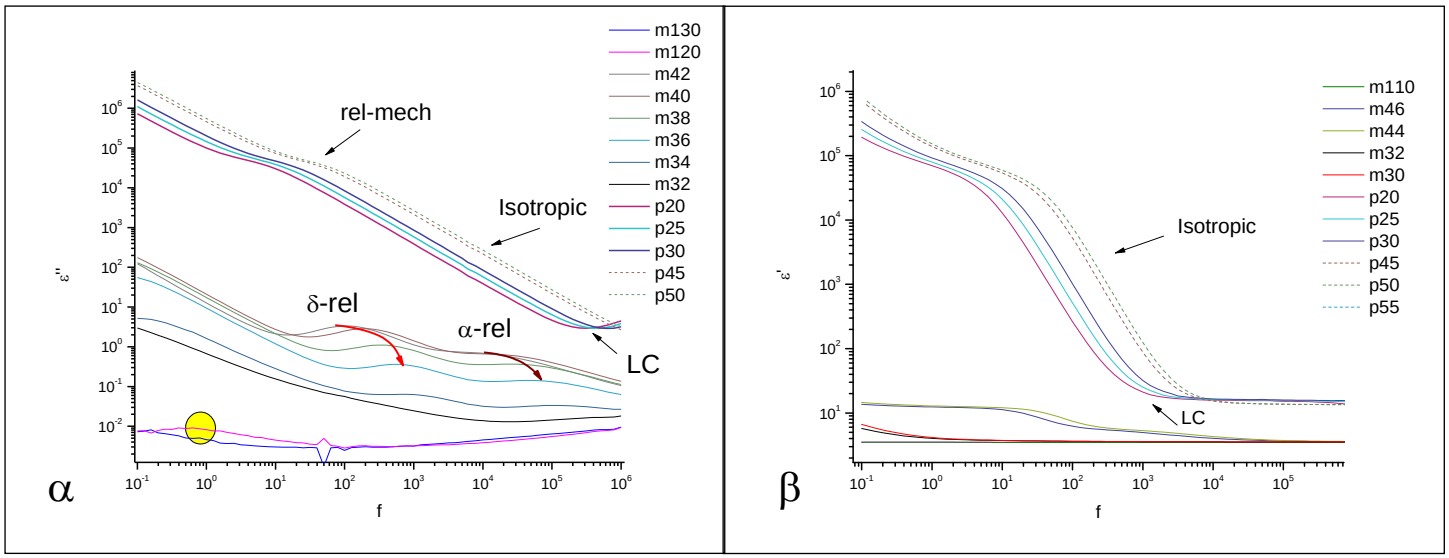
Αρχικά, παρατηρούμε στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης το δείγμα μεταξύ φύλλων PI φαίνεται να κρυσταλλώνεται πιο εύκολα σε σχέση με το καθαρό υλικό. Στο σχήμα 21 βλέπουμε το υλικό να «κρυσταλλώνεται διηλεκτρικά» στους -10°C κατά τις διαδοχικές ισόθερμες μετρήσεις σε σχέση με το καθαρό υλικό που συμβαίνει στους -20°C (σχήμα 16). Αν και αυτή η μέθοδος σύγκρισης της κρυστάλλωσης δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη, πρέπει να αναφέρουμε τους λόγους που μας οδηγούν στο παραπάνω συμπέρασμα. Πρώτον, ο κάθε κύκλος ισόθερμης σάρωσης των συχνοτήτων στο καθαρό υλικό ήταν ανά 2°C σε σχέση με το δείγμα με το PI που ήταν ανά 5°C, το οποίο σημαίνει ότι θα έπρεπε να κρυσταλλωθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία γιατί είχε περισσότερο χρόνο. Επίσης, τα φύλλα PI μονώνουν θερμικά το δείγμα, πράγμα που σημαίνει ότι το καθαρό υλικό θα έπρεπε να κρυσταλλωθεί και πάλι πιο νωρίς κατά την ψύξη. Ωστόσο, αυτό θα μπορούσε να επιβεβαιωθεί μόνο μέσω μετρήσεων θερμιδομετρίας γνωρίζοντας με ακρίβεια τις μάζες των δοκιμίων.

Επιπλέον, στο σχήμα 21 βλέπουμε τους μηχανισμούς που εμφανίζονται στο ε''. Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε δύο κορυφές, μια στην περιοχή των Hz και η άλλη στην περιοχή των 10kHz, ήδη από την ισότροπη φάση (60-35°C), αλλά και έναν πολύ γρήγορο μηχανισμό που πλησιάζει να μπει στο παράθυρο συχνοτήτων, τον οποίο χάνουμε λόγω κρυστάλλωσης του υλικού. Η κινητικότητα τους θα φανεί αναλυτικότερα στο διάγραμμα Arrhenius.



<u>Σχήμα 21:</u> Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε'', συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από 60° έως -10°C δείγματος με φύλλα PI. Παρατηρήσιμοι δύο μηχανισμοί που δεν εμφανίζονται στο καθαρό υλικό.

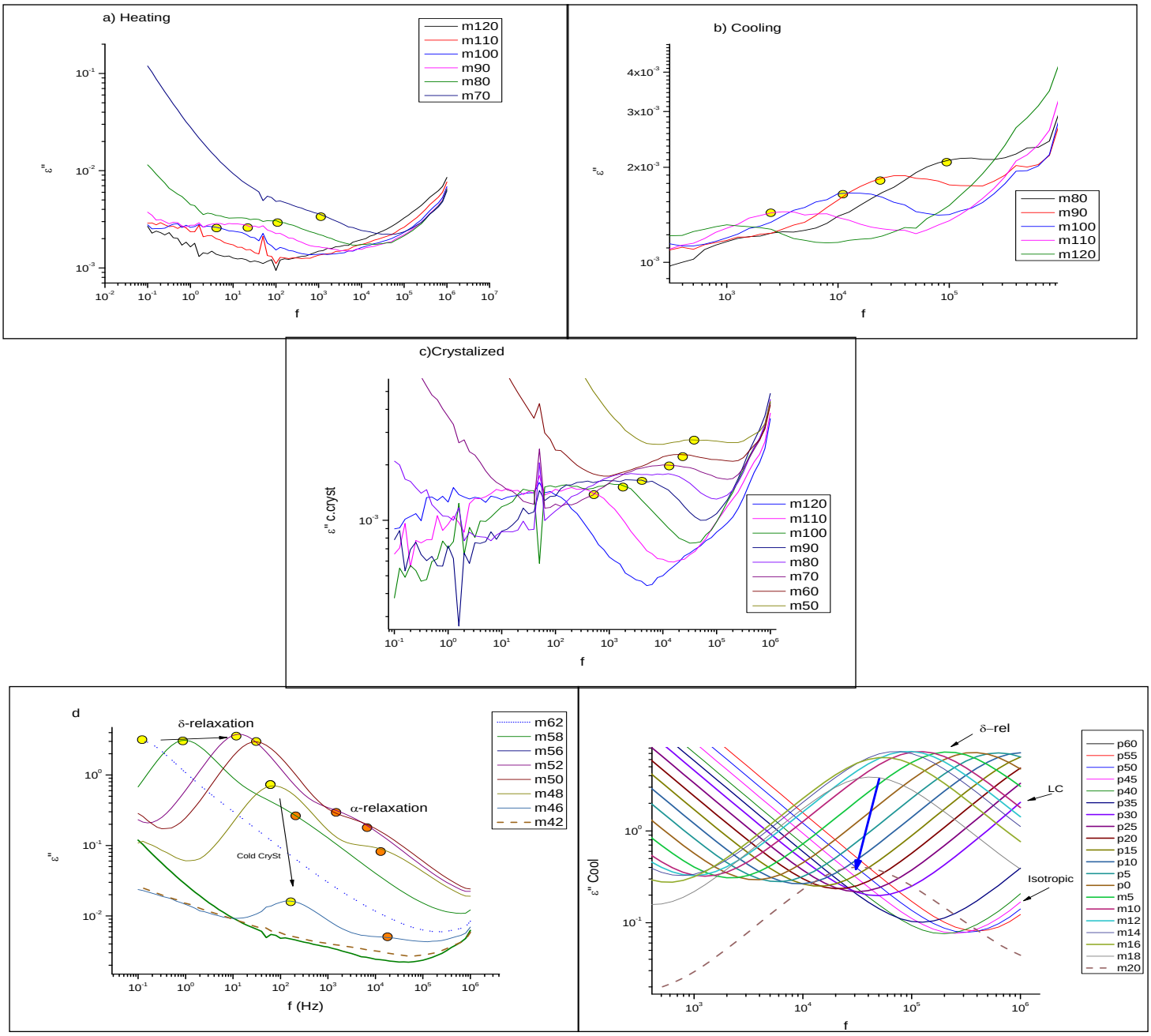
Τέλος, στο σχήμα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείγματος με τα σωματίδια χρυσού. Η καταγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης έγινε με την ίδια διαδικασία, θερμαίνοντας βηματικά από τους -150°C μέχρι του 60°C, όπως και του καθαρού δείγματος. Αν και οι μετρήσεις του δείγματος, λόγω οξείδωσης των σωματιδίων χρυσού, δεν μπορούν χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή συμπερασμάτων στην σχέση του χρυσού με το 5CB, μπόρεσαν να μας δώσουν μια εικόνα των μηχανισμών. Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες στη βιβλιογραφία [25], όπου η χρήση σωματιδίων πυριτίας μείωνε τους χρόνους αποκατάστασης των μηχανισμών, στο δείγμα μας φαίνεται ότι οι μηχανισμοί επιβραδύνονται .



<u>Σχήμα 22:</u> α) Φανταστικό μέρος της β) πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτηση, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -130° έως 55°C του δείγματος με εγκλείσματα χρυσού. Παρατηρήσιμοι οι μηχανισμοί α και δ, ο μηχανισμός στις χαμηλες θερμοκρασίες (κιτρινο) αλλά ένας μηχανισμός στην νηματική και την ισότροπη φάση.

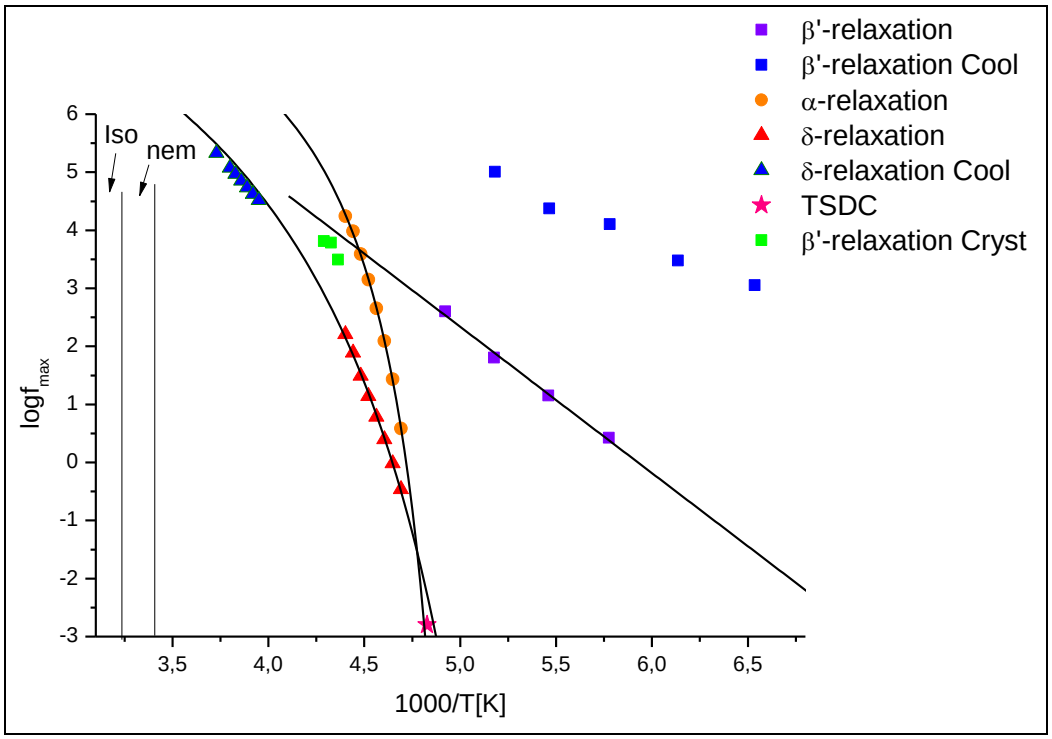
4.1.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων-Διάγραμμα Arrhenius

Αρχικά στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται μια συνολική εικόνα των μηχανισμών που εμφανίζονται στο καθαρό υλικό, όπως αυτοί καταγράφηκαν κατά την θέρμανση, την ψύξη ή όντας το δείγμα κρυσταλλωμένο.



<u>Σχήμα 23:</u> Φανταστικό μέρος της μέρος της διηλεκτρικής συνάρτηση, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου όπου παρατηρείτα ο ασθενής ο μηχανισμός β' στο θερμοκρασιακό εύρος -120 με -50°C a)κατά την θέρμανσηb) την ψύξη c) στο κρυσταλλωμένο δείγμα και οι μηχανισμοί α και δ d) κατά την θέρμανση e) κατά την ψύξη

Στο σχήμα 24 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius, που προέκυψε από την καταγραφή του μεγίστου της συχνότητας στο ε" συναρτήσει της θερμοκρασίας για το καθαρό 5CB. Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι συμπεριφορά των μηχανισμών α και δ, είναι σε συμφωνία με προηγούμενες διηλεκτρικές μελέτες[24]. Επίσης, τοποθετώντας το σημείο από τις μετρήσεις των θερμορευμάτων για την κορυφή του μηχανισμού α, όπου θεωρούμε ότι ο χρόνος αποκατάστασης είναι 100s, παρατηρούμε ότι συμπίπτει με τις μετρήσεις του DRS.



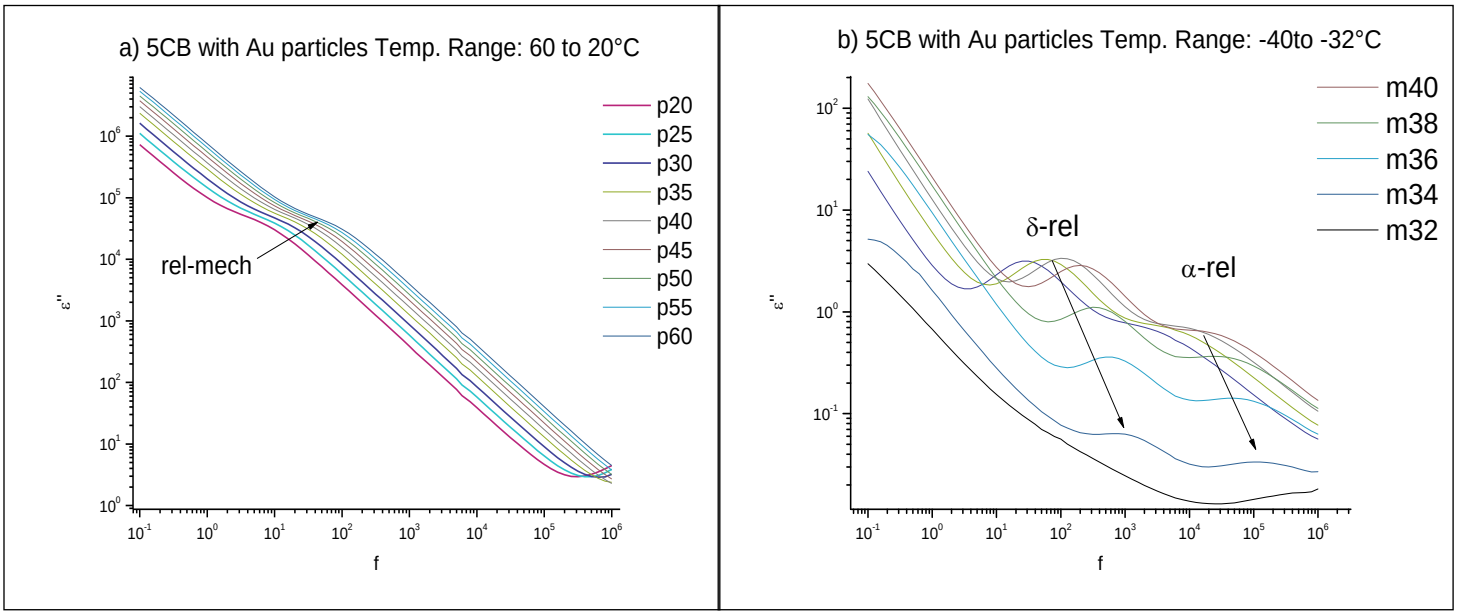
<u>Σχήμα 24:</u> Διάγραμμα Arrhenius για το σύνολο των μηχανισμών που εμφανίζονται στο 5CB κατά την θέρμανση, την ψύξη αλλά και στην κρυσταλλική κατάσταση, ενώ επίσης έχει προστεθεί και το αντίστοιχο σημείο του TSDC

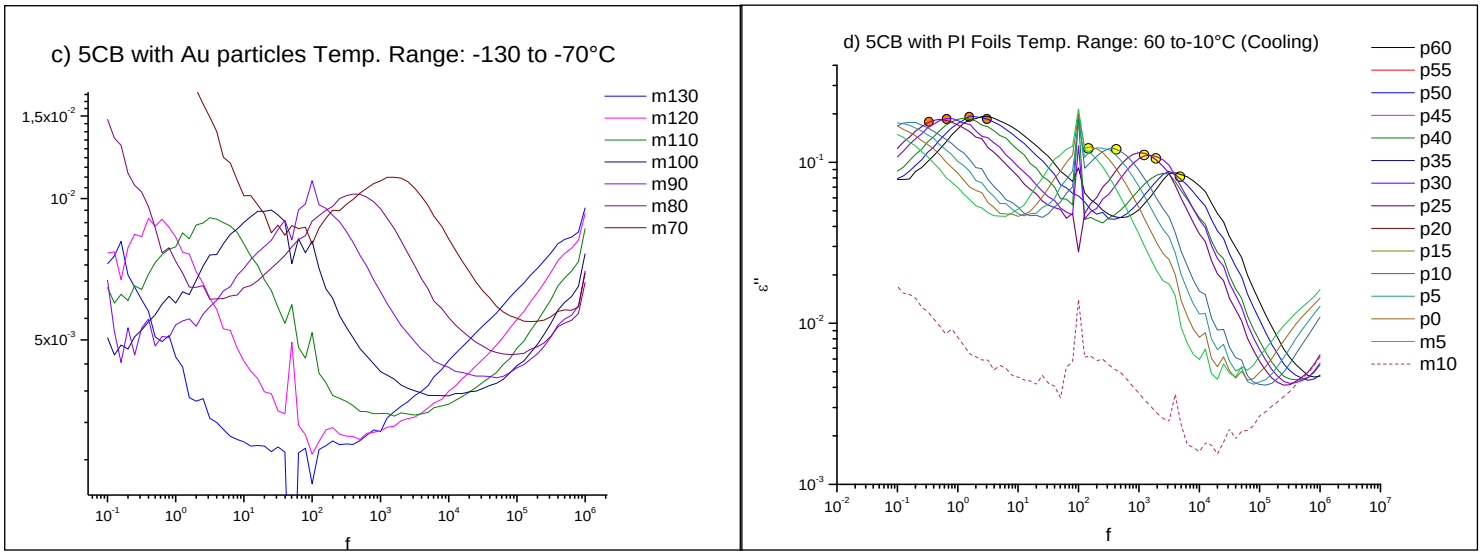
Αναλυτικότερα, τα σημεία των μηχανισμών α (κύκλοι) και δ (τρίγωνα) στο σχήμα 24 προσαρμόζονται με βάση την εξίσωση VTF. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι οι μηχανισμοί αυτοί, στην άμορφη νηματική κατάσταση του υλικού, εμφανίζουν συνεργασιακή συμπεριφορά, σε αντίθεση με προηγούμενη μελέτη [24] όπου το υλικό μελετήθηκε στην νηματική φάση και οι μηχανισμοί α και δ εμφάνισαν συμπεριφορά Arrhenius. Περεταίρω, από την προσαρμογή των σημείων των μηχανισμών στις καμπύλες VTF, παρατηρούμε ότι συγκλίνουν στο σημείο που προέκυψε από τις μετρήσεις του TSDC. Το γεγονός ότι και οι δύο μηχανισμοί συγκλίνουν στο ίδιο σημείο, ενδεχομένως, συνεπάγεται ότι η κορυφή του μηχανισμού α των θερμορευμάτων ίσως να είναι διπλή, πράγμα το οποίο, όμως, δεν μπορέσαμε να παρατηρήσουμε πειραματικά.

Ακόμα, στο σχήμα 24 παρατηρούμε τον μηχανισμό β΄ (τετράγωνα) κατά την ψύξη (μπλε) κατά την θέρμανση (μωβ) αλλά και του κρυσταλλωμένου δείγματος (πράσινο). Αρχικά, παρατηρούμε ότι παρουσιάζει Arrhenius συμπεριφορά και ,από την προσαρμογή των σημείων, προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του είναι περίπου 0,5eV. Επιπλέον, στην μέτρηση κατά την ψύξη (μπλε τετράγωνα) ο μηχανισμός καταγράφεται πολύ πιο γρήγορος σε σχέση με την μέτρηση κατά την θέρμανση. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι το 5CB κρυσταλλώνεται σε διαφορετικό σύστημα ανάλογα με το αν κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη ή κατά την θέρμανση, από χαμηλή θερμοκρασία, μέσω ψυχρής κρυστάλλωσης.

Ο μηχανισμός β' μπορεί να είναι είτε ένας δευτερεύον μηχανισμός τύπου Johari-Goldstein, που είναι προάγγελος του μηχανισμού α [16][27][28] είτε προέρχεται από υγρασία εγκλωβισμένη στο δείγμα μας. Από την επεξεργασία, των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ότι η διηλεκτρική δύναμη Δε αυξάνεται με την θερμοκρασία, πράγμα που συνηγορεί υπέρ της πρώτης περίπτωσης. Ωστόσο, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης και η συμπεριφορά είναι παραπλήσια με μηχανισμό που παρουσιάζει το νερό στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (-80° έως -120°C). Τέλος, από την προέκταση των σημείων θα έπρεπε να πάρουμε, θεωρητικά, μια κορυφή με την τεχνική των θερμορευμάτων περίπου στους -130°C, η οποία, όμως, δεν εντοπίστηκε, όπως ούτε σε προηγούμενες μελέτες, ενδεχομένως λόγω των όχι αρκετά ισχυρών πεδίων πόλωσης που χρησιμοποιήθηκαν [17].

Παρακάτω παρουσιάζονται συνολικά οι μηχανισμοί που παρατηρήθηκαν στις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο δείγμα 5CB που τοποθετήθηκε μεταξύ φύλλων PI και στο δείγμα με τα σωματίδια Au.





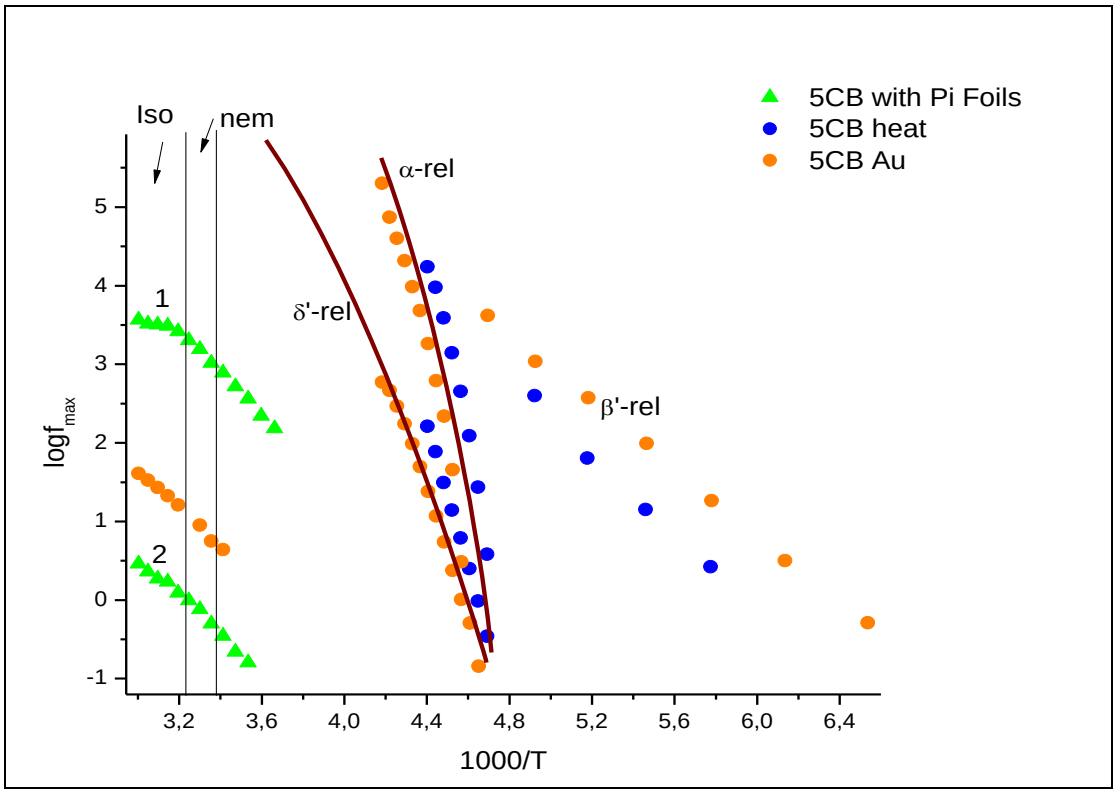
<u>Σχήμα 25</u>: Φανταστικό μέρος της μέρος της διηλεκτρικής συνάρτηση, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου του δείγματος με εγκλείσματα χρυσού για a) τον μηχανισμός στο θερμοκρασιακό εύρος 60-20°C b) τους μηχανισμοί α και δ c)τον μηχανισμό στις χαμηλές θερμοκρασίες(-130 έως -70°C) και d) του μηχανισμούς που παρατηρούνται στο δείγμα με φύλλα PI(60 έως-10°C)

Στο σχήμα 26 εμφανίζεται το συγκριτικό Arrhenius που προέκυψε από την επεξεργασία των παραπάνω μετρήσεων. Εκτός από τα δείγματα με τα φύλλα PI και τα εγκλείσματα Au, παρατίθεται στο διάγραμμα του σχήματος 26 και η συμπεριφορά των μηχανισμών καθαρού 5CB, ώστε από τη συνολική εικόνα να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση.

Αρχικά, για το δείγμα 5CB μεταξύ φύλλων PI, παρατηρούμε ότι εμφανίζει δύο μηχανισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος 60 έως -10°C, οι οποίοι δεν εμφανίζονται στο καθαρό δείγμα. Και οι δύο μηχανισμοί εμφανίζουν συμπεριφορά Arrhenius, όπου όμως έχουμε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης όταν μεταβαίνουμε από τη ισότροπη στην νηματική και στην συνέχεια στην άμορφη νηματική κατάσταση του υλικού. Η προέλευση τους ίσως είναι η κίνηση των αγκιστρωμένων μορίων της διεπιφάνειας αλλά και η επιβράδυνση του μηχανισμού δ, του καθαρού υλικού, λόγω του πεδίου που δημιουργούν για τα μη δεσμευμένα μόρια στην επιφάνεια. Για να διαπιστωθεί όμως αυτό θα πρέπει να διεξαχθούν μετρήσεις σε δείγματα μεγαλύτερου πάχους.

Στο δείγμα με τα σωματίδια χρυσού, αν και δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για την φύση της αλληλεπίδρασης του Au με το 5CB, λόγω αλλοίωσης , μας δίνεται ωστόσο μια πιο καθαρή εικόνα των μηχανισμών που εμφανίζονται στο καθαρό υλικό. Ο δευτερεύον μηχανισμός β’, που εμφανίζεται στις χαμηλές θερμοκρασίες (-150 έως -70°C), είναι πιο γρήγορος και έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης (≈0,4eV) σε σχέση με το καθαρό 5CB. Αντίθετα, οι μηχανισμοί α και δ εμφανίζονται πιο δυσκίνητοι αλλά μπορούμε να τους παρακολουθήσουμε καλύτερα γιατί η ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, σε σχέση με την αντίστοιχη μέτρηση που έγινε στο χωρίς σωματίδια δείγμα.

Τέλος, για τον μηχανισμό που εμφανίζεται στην νηματική και την ισότροπη φάση, στο δείγμα με τα σωματίδια χρυσού, δεν είναι εφικτό να προσδιοριστεί αν προέρχεται από την αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τα μόρια του υγρού κρυστάλλου, δηλαδή αν υπάρχει κάποιου είδους φαινόμενο αγκίστρωσης ή από την επιβράδυνση του μηχανισμού δ. Για να διερευνηθεί αυτό είναι αναγκαία η μελέτη δειγμάτων με διαφορετικά ποσοστά συγκέντρωσης σωματιδίων αλλά και δειγμάτων όπου έχουμε διαφορετικές διαστάσει σωματιδίων.

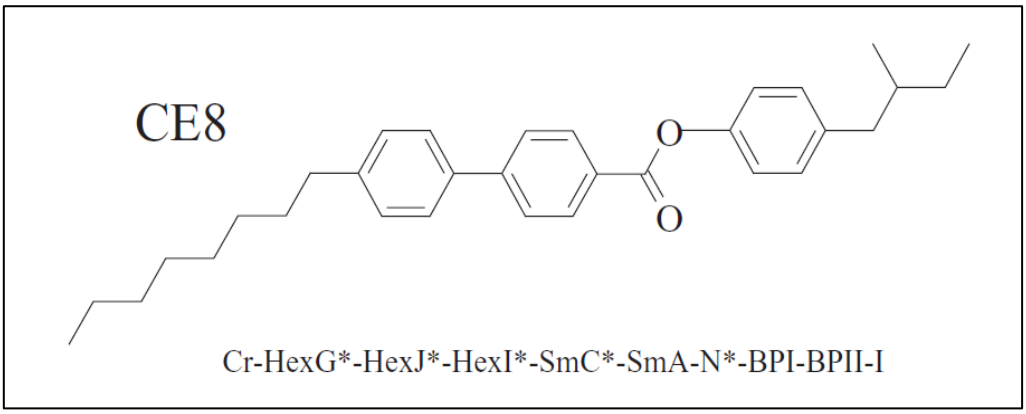


<u>Σχήμα 26</u>:Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius των μηχανισμών που εμφανίζονται στο καθαρό 5CB κατά την θέρμανση, στο δείγμα με τα φύλλα PI και στο δείγμα με τα σωματίδια Au

4.2. CE8

Ο υγρός κρύσταλλος *4-(2΄-methylbutyl)-phenyl-4΄-n-octylbiphenyl-4-carboxylate (CE8*), όπως φαίνεται στο σχήμα 27, παρουσιάζει μια πιο σύνθετη δομή καλαμιτικού κρυστάλλου, σε σχέση με το 5CB. Αποτέλεσμα της πολυπλοκότητας της δομής και της περιορισμένης συμμετρίας κατά μήκος, είναι η εμφάνιση μεγάλου πλήθους υγροκρυσταλλικών φάσεων αλλά και η ύπαρξη σιδηροηλεκτρισμού[29][30]. Επίσης, έντονο ενδιαφέρον παρουσιάζει αυτό το υλικό λόγω των μπλε[4][29][31][32] φάσεων που εμφανίζει, αλλά και στο πώς αυτές επηρεάζονται από την ύπαρξη νανοσωματιδίων.

Οι μετρήσεις έγιναν σε καθαρό υλικό αλλά και σε δείγμα με νανοσωματίδια CdSe, με στόχο την διερεύνηση των δυνατοτήτων των πειραματικών διατάξεων του εργαστηρίου στη μελέτη αυτής της κατηγορίας υλικών.

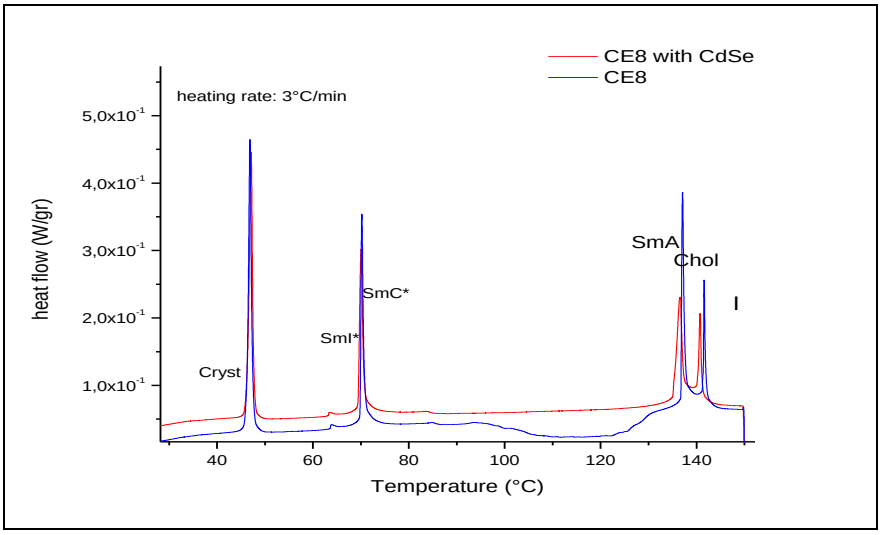


<u>Σχήμα 27</u>: Η δομή του μορίου του CE8

4.2.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

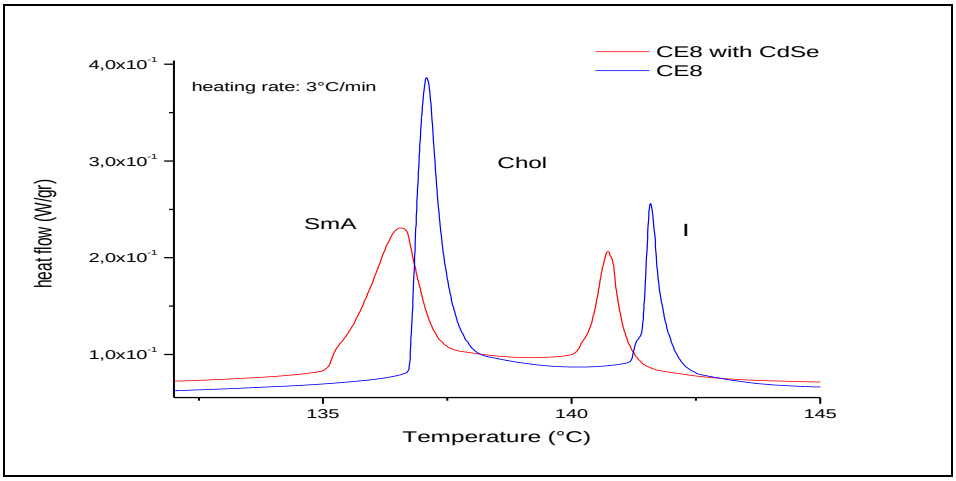
Το CE8, με ή χωρίς νανοσωματίδια, μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος από 20°C έως 150°C με ρυθμό ψύξης 10°C/min και ρυθμούς θέρμανσης 3 ή 10°C/min. Στο σχήμα 28, παραθέτουμε μόνο τα αποτελέσματα από τους κύκλους θέρμανσης με ρυθμό 3°C/min, δεδομένου ότι είναι άμεσα συγκρίσιμα με την τεχνική των θερμορευμάτων.

Οι κορυφές των μεταβάσεων που καταγράφηκαν συμπίπτουν με τις θεωρητικές τιμές, ωστόσο πολλές ήταν οι μεταβάσεις που δεν μπορέσαμε να ανιχνεύσουμε. Επίσης, στο σχήμα 28, η συμπεριφορά του καθαρού δείγματος (μπλε γραμμή) από τους 100 έως τους 130°C δεν αντιστοιχεί σε κάποια περιοχή μεταβάσεων αλλά πιθανότατα σε αστάθεια του υποβάθρου (baseline).



<u>Σχήμα 28</u>: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την θέρμανσης για το καθαρό CE8 και το δείγμα με τα νανοσωματίδια.

Γενικότερα, λόγω των πολύ μικρών μεταβολών στην ενθαλπία μεταξύ υγροκρυσταλλικών φάσεων που παρουσιάζουν οι σύνθετες υγροκυρυσταλλικές δομές, για την θερμική μελέτη χρησιμοποιούνται ρυθμοί θέρμανσης της τάξης των 3°C/hour ώστε το σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας[4]. Επίσης, χρησιμοποιούνται τεχνικές μεταβαλλόμενου πεδίου θερμοκρασίας (modulated DSC), οι οποίες είναι εξαιρετικά ευαίσθητες ακόμα και σε πολύ ασθενείς μεταβολές της ενθαλπίας. Συνεπώς, στα αποτελέσματα που προέκυψαν στις μετρήσεις θερμιδομετρίας του σχήματος 28, δεδομένου του πρωτοκόλλου που χρησιμοποιήθηκε, δεν μπορούμε να διακρίνουμε όλες τις μεταβάσεις που είναι καταγεγραμμένες από αντίστοιχες μετρήσεις στην βιβλιογραφία. Ωστόσο, μεταξύ του καθαρού δείγματος και του δείγματος με τα νανοσωματίδια παρατηρούμε αλλαγή στην θέση των κορυφών, οι οποίες εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 29).



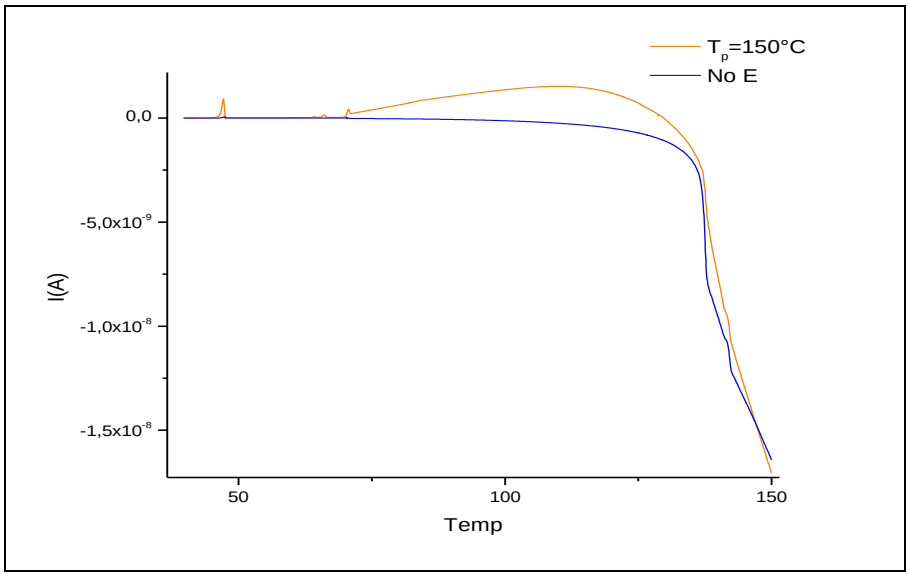
<u>Σχήμα 29:</u>Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την θέρμανσης για το καθαρό CE8 και το δείγμα με τα νανοσωματίδια στο θερμοκρασιακό 130 έως 145°C

4.2.2. Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)

Η μελέτη του CE8, με την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης, πραγματοποιήθηκε βάσει του ίδιου πρωτοκόλλου ρυθμών θέρμανσης και ψύξης με το 5CB, αλλά στη θερμοκρασιακή περιοχή από εύρος από 20°C έως 150°C. Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με πόλωση T_p=150°C ή χωρις , σε καθαρό υλικό, σε δείγμα μεταξύ φύλλων PI, αλλά και σε μείγμα με σωματίδια CdSe .

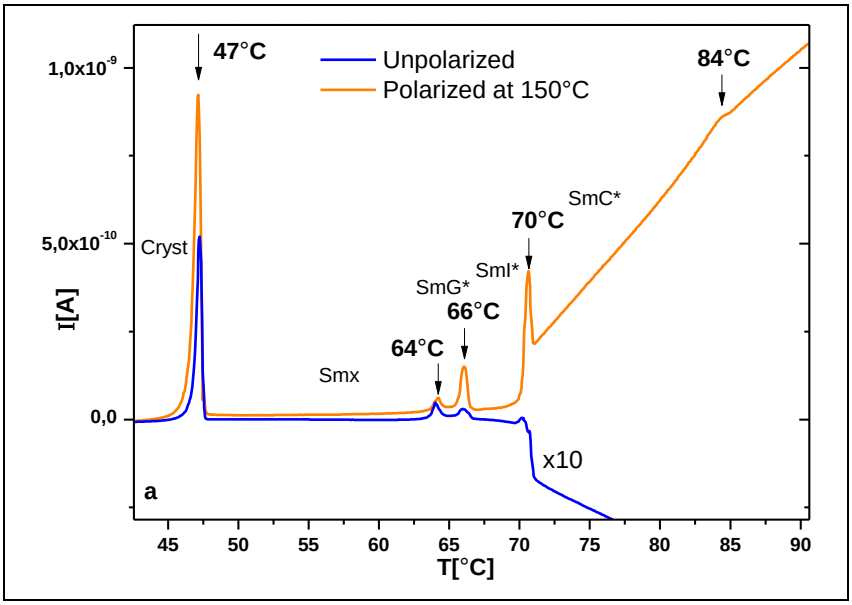
Για τη σύνθεση του πυκνωτή λιώσαμε μικρή ποσότητα σε θερμή τράπεζα και χρησιμοποιήθηκαν λεπτές ίνες πυριτίας, πάχους 50 μm, για την αποφυγή βραχυκύκλωσης του πυκνωτή.

Στο σχήμα 30, παραθέτουμε τα συνολικά αποτελέσματα του καθαρού CE8, όντας πολωμένο αλλά και χωρίς πεδίο.



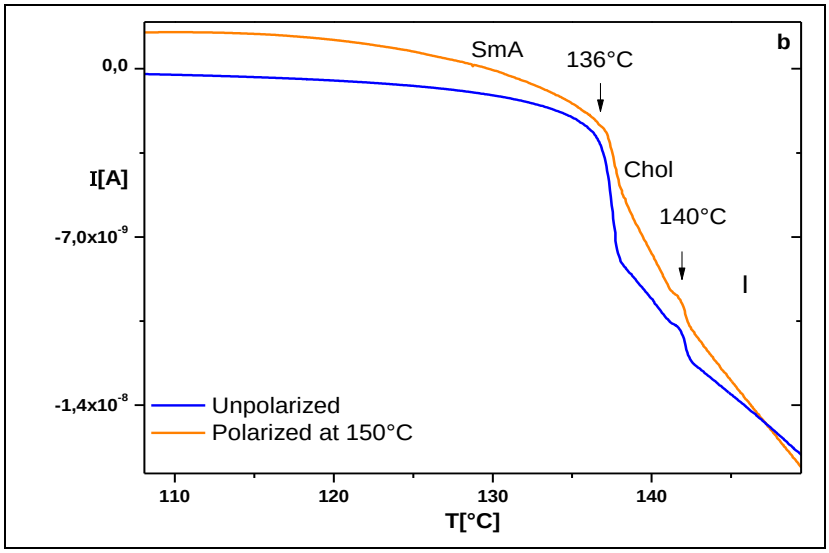
<u>Σχήμα 30</u>: Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα με η χωρίς πόλωση στην θερμοκρασιακή περιοχή 40° έως 150°C

Για να έχουμε μια πιο ξεκάθαρη εικόνα της διαφορετικότητας στην καταγραφή των μεταβάσεων, μεταξύ του δείγματος με και χωρίς πόλωση, εστιάζουμε στις περιοχές 45-90°C στο σχήμα 31 και 110-150°C στο σχήμα 32**.** Επίσης, λόγω διαφοράς στην ένταση των ρευμάτων, τα αποτελέσματα του μη πολωμένου δείγματος (μπλέ γραμμή) είναι πολλαπλασιασμένα με συντελεστή x10.



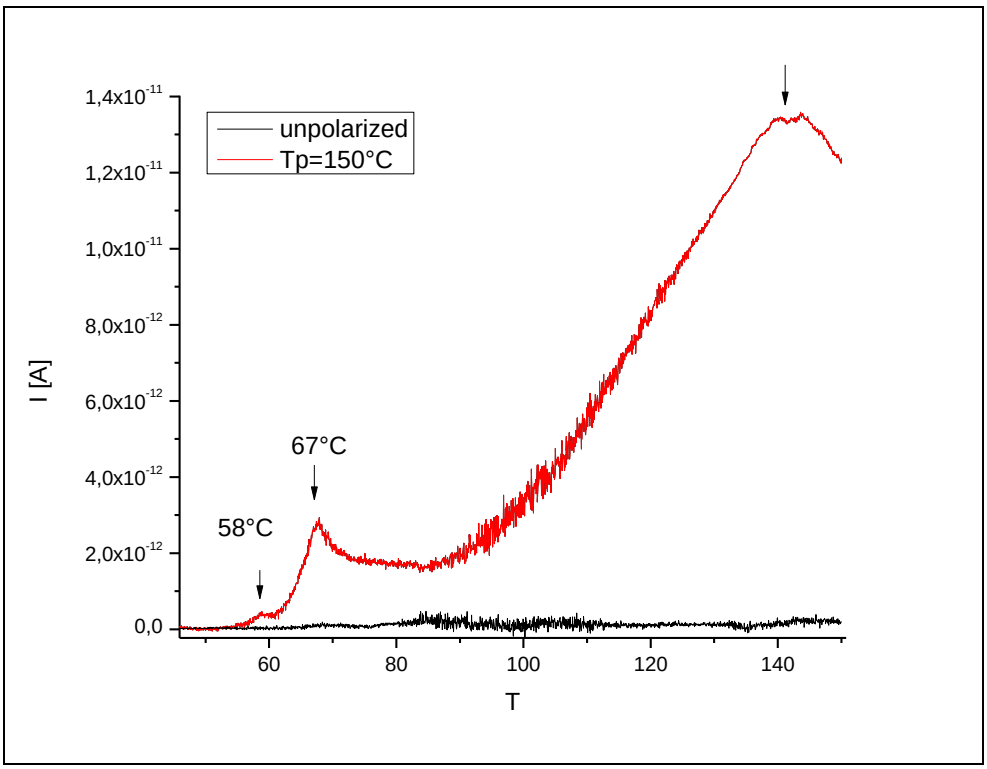
<u>Σχήμα 31:</u> Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα με η χωρίς πόλωση στην θερμοκρασιακή περιοχή 45° έως 90°C. Αναγράφονται οι καταγραφόμενες μεταβάσεις.

Αρχικά, παρατηρούμε ότι τόσο στο δείγμα με πόλωση όσο και στο δείγμα χωρίς πόλωση, με την τεχνική των θερμορευμάτων, είναι εφικτή η καταγραφή των μεταβάσεων του CE8. Ειδικότερα, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, μέχρι τους 70°C έχουμε καθαρές κορυφές στις μεταβάσεις, οι οποίες συμπίπτουν με τις θεωρητικές[32]. Αντίθετα, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών , δηλαδή από 100 έως 150°C, του σχήματος 32, οι μεταβάσεις, αν και δεν έχουν την ξεκάθαρη μορφή μιας κορυφής λόγω ιόντων που καλύπτουν το σήμα, εμφανίζονται σαν «ώμοι» στα θερμογράμματα.



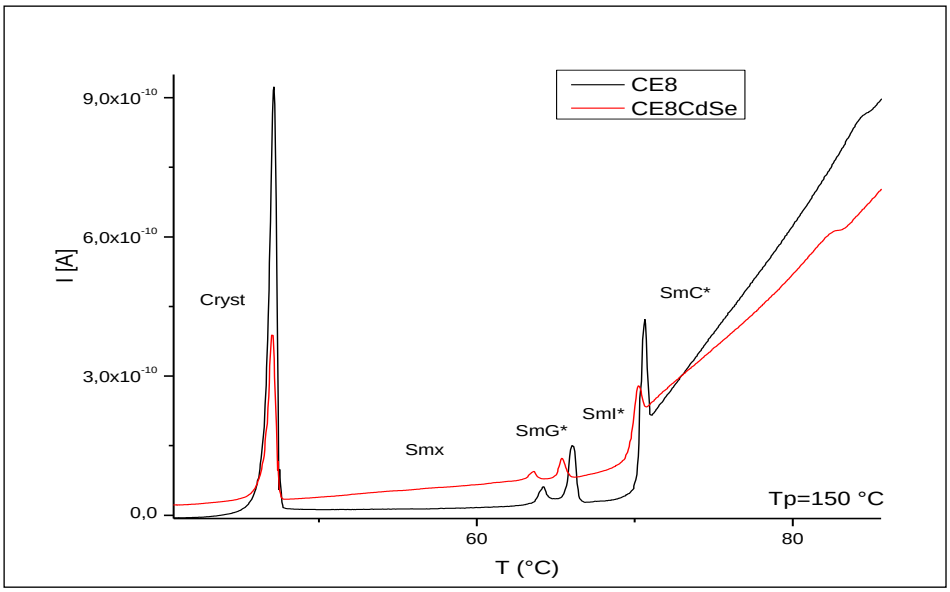
<u>Σχήμα 32:</u> Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα με η χωρίς πόλωση στην θερμοκρασιακή περιοχή 110° έως 150°C.

Περαιτέρω, στο δείγμα όπου τοποθετήσαμε το CE8 μεταξύ φύλλων PI στο σχήμα 33, το ρεύμα αποπόλωσης παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Το μη πολωμένο δείγμα παρουσιάζει κάποια καθαρή κορυφή που να αντιστοιχεί σε κάποια μετάβαση, ενώ στη μέτρηση που εφαρμόσαμε εξωτερικό πεδίο οι μόνες μεταβάσεις που εμφανίζονται φαίνεται να είναι SmX-SmG* (58°C), SmG*-SmI* (67°C) και δύο κορυφές που εμφανίζονται στους 139°C και τους 143°C. Σε αντιστοιχία με το 5CB, η αλληλεπίδραση μεταξύ των φύλλων PI και των μορίων τη υγρού κρυστάλλου επηρεάζει δραματικά το καταγραφόμενο σήμα και για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων είναι απαραίτητο να γίνουν περαιτέρω μετρήσεις σε δείγματα με μεγαλύτερα πάχη, όπου τα φαινόμενα των διεπιφανειών δεν θα επηρεάζουν το κύριο όγκο του υλικού.



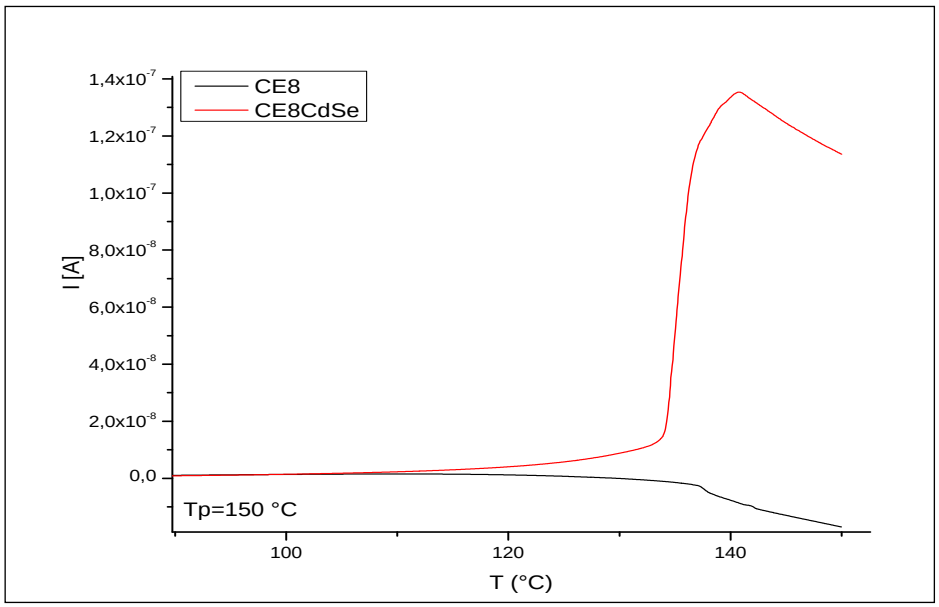
<u>Σχήμα 33</u>: Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δείγμα μεταξύ φύλλων PI, με η χωρίς πόλωση στην θερμοκρασιακή περιοχή 40° έως 120°C.Παρατηρήσιμες

Στο σχήμα 34 έχουμε το συγκριτικό θερμόγραμμα αποπόλωσης όπου μεταξύ του καθαρού δείγματος και του δείγματος με τα νανοσωματίδια CdSe. Από τα αποτελέσματα, είναι παρατηρείται ότι υπάρχει αλλαγή στην θέση αλλά και στην ένταση του μεγίστου των καταγραφόμενων μεταβάσεων, ειδικότερα για την θερμοκρασιακή περιοχή από 40 έως 90°C. Σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας, οι κορυφές των μεταβάσεων μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες περίπου 2 βαθμούς κελσίου στο δείγμα με τα νανοσωματίδια, σε σχέση με το καθαρό υλικό.



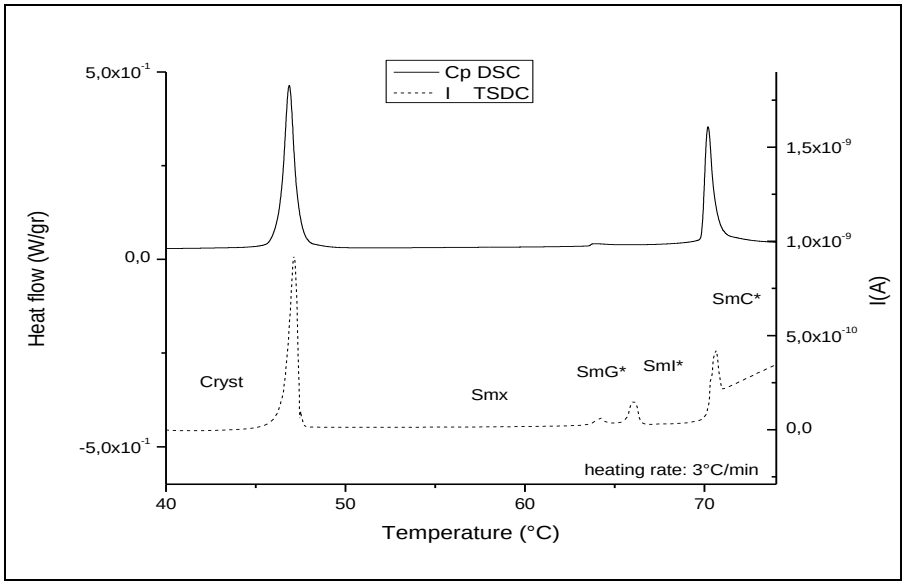
<u>Σχήμα 34</u>: Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το καθαρό CE8 και δείγμα με νανοσωματίδια CdSe, με πόλωση στους 150°C, στην θερμοκρασιακή περιοχή 40° έως 90°C.

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών η συμπεριφορά του ρεύματος αποπόλωσης. Στο σχήμα 35, παρατηρούμε ότι στο δείγμα με τα νανοσωματίδια αυξάνεται σχεδόν κατά τρείς τάξεις μεγέθους, σε αντίθεση με το καθαρό υλικό, όπου το ρεύμα αλλάζει προ . Στο δείγμα με τα νανοσωματίδια το ρεύμα παρουσιάζει μια έντονη αύξηση, σε αντίθεση με το καθαρό υλικό όπου η ροή του ρεύματος, κιόλας, αλλάζει φορά.

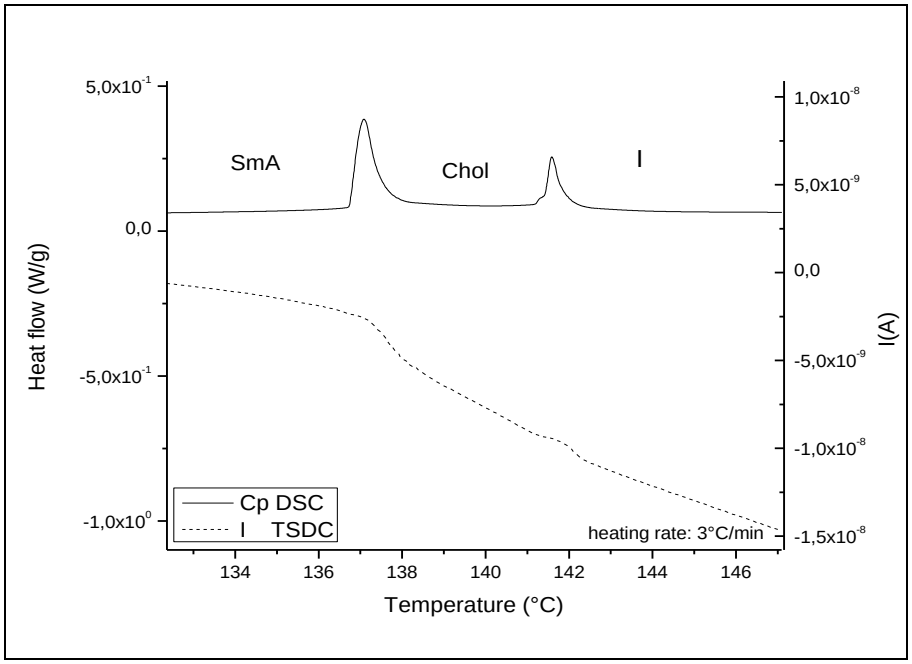


<u>Σχήμα 35:</u> Ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το καθαρό CE8 και δείγμα με νανοσωματίδια CdSe, με πόλωση στους 150°C, στην θερμοκρασιακή περιοχή 40° έως 120°C.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η σύγκριση των αποτελεσμάτων του DSC και του TSDC. Στο σχήμα 36 και 37, εμφανίζονται σε κοινό διάγραμμα οι μεταβάσεις, όπως καταγράφηκαν με την θερμιδομετρία σάρωσης και την τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης για ίδιους ρυθμούς θέρμανσης.



<u>Σχήμα 32</u>: Συγκριτικό διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το CE8 στο θερμοκρασιακό εύρος 40 έως 80°C



<u>Σχήμα 33</u>: Συγκριτικό διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης και της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το CE8 στο θερμοκρασιακό εύρος 130 έως 147°C

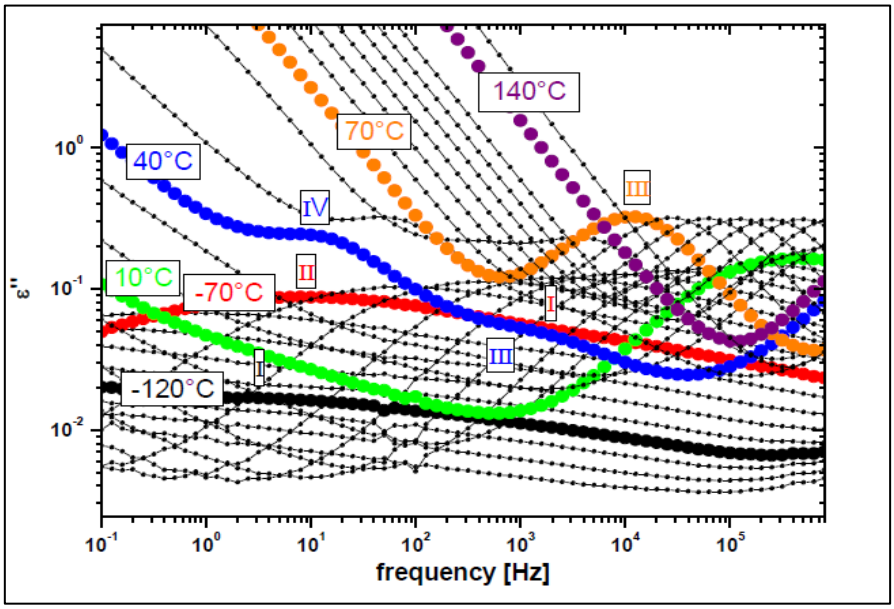
Στα σχήματα 36 και 37, είναι εμφανές ότι στα πλαίσια ενός σύντομου χρονικά πειράματος, η τεχνική του TSDC παρουσιάζει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου δεν υπερκαλύπτεται το σήμα από την θερμική

γένεση φορέων φορτίου. Η δυνατότητα να μπορεί να καταγράψει, η τεχνική των θερμορευμάτων, μεταβάσεις που ανιχνεύονται κυρίως με οπτικές μεθόδους εξηγείται με βάση το θερμοδιηλεκτρικό φαινόμενο[18]. Ωστόσο, διατάξεις θερμιδομετρίας υψηλής ανάλυσης εξακολουθητικά απότελούν το κύριο μέσο μελέτης, δεδομένου ότι μπορούν να καταγράψουν κάθε μετάβαση όσο ασθενής και αν είναι, όντας όμως εξαιρετικά χρονοβόρες.

4.2.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Στο CE8 χωρίς προσμείξεις ή φύλλα PI εκτελέστηκαν ισόθερμες μετρήσεις στην θερμοκρασιακή περιοχή από -150°C έως 150°C. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών του υλικού και της, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται απλή αναφορά τους, αλλά και μια συνοπτική περιγραφή γύρω από την μελέτη της δυναμικής σιδηροηλεκτρικών υγρών κρυστάλλων.

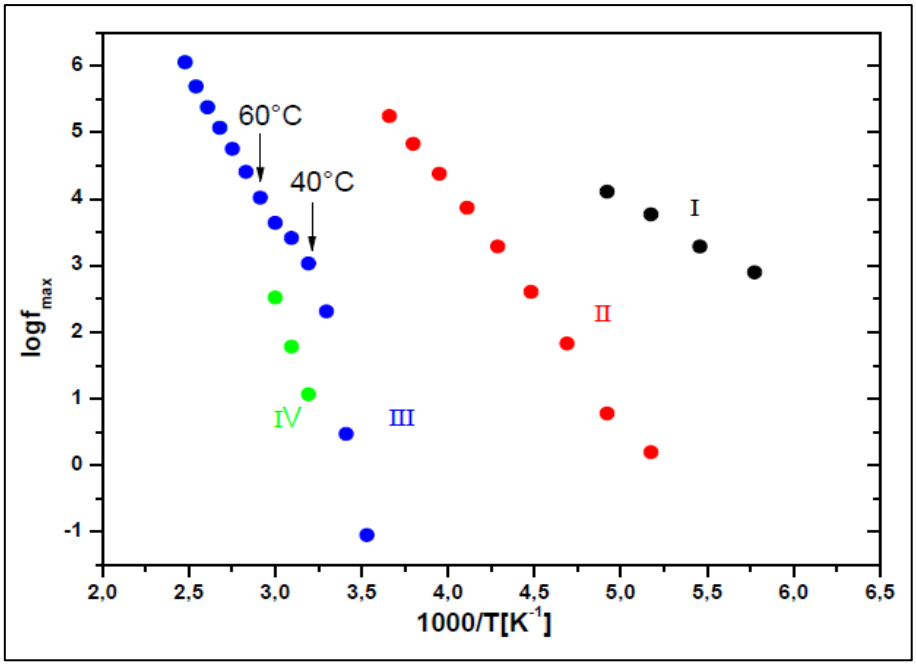
Τα αποτελέσματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης παρουσιάζονται στο σχήμα 40. Οι καμπύλες με τα έντονα χρώματα αντιστοιχούν σε ενδεικτικές θερμοκρασίες, όπου από την προσαρμογή προέκυψαν οι μηχανισμοί που εμφανίζονται παρακάτω στο διάγραμμα Arrhenius.



<u>Σχήμα 40</u>: Φανταστικό μέρος της μέρος της διηλεκτρικής συνάρτηση, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου του καθαρού CE8.Καταγράφονται οι 4 μηχανισμοί που παρατηρούνται.

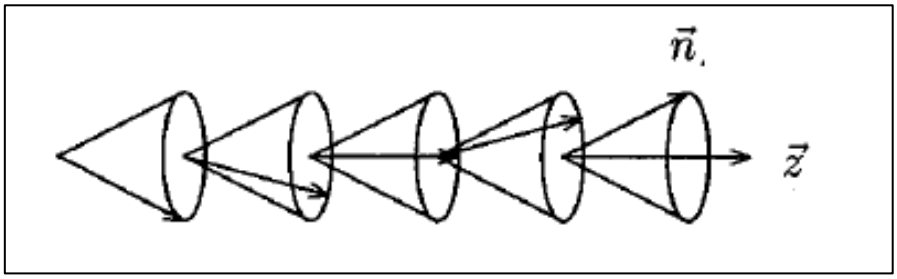
Στο διάγραμμα Arrhenius του σχήματος 41 φαίνεται η συνολική εικόνα των μηχανισμών που εμφανίζονται στο CE8. Αρχικά, στις χαμηλές θερμοκρασίες (-120°C έως -50°C) εμφανίζονται οι μηχανισμοί I και II, οι οποίοι παρουσιάζουν Arrhenius συμπεριφορά, πράγμα το οποίο υποδηλώνει ότι αντιστοιχούν σε ενδομοριακές

κινήσεις. Ο μηχανισμός III φαίνεται να σχετίζεται με μεγάλης κλίμακας μοριακές κινήσεις, δεδομένου ότι αλλάζει η συμπεριφορά του με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ τον μηχανισμό IV μπορούμε οριακά να τον παρακολουθήσουμε για ορισμένες θερμοκρασίες στην περιοχή της SmX φάσης.



<u>Σχήμα 41</u>: Διάγραμμα Arrhenius για το σύνολο των μηχανισμών που εμφανίζονται στο CE8 στο θερμοκρασιακό εύρος από -150 έως 150°C.

Γενικότερα, οι μηχανισμοί που παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι οι Goldstone mode και Soft mode που εμφανίζονται σε σιδηροηλεκτρικούς υγρούς κρυστάλλους . Ο μηχανισμός Goldstone εμφανίζεται όταν διαταράσσεται η δομή των μορίων στην SmC*. Στην SmC* εικόνα 2, η κατανομή των διπόλων είναι τέτοια ώστε η συνολική πόλωση να είναι μηδέν. Όταν όμως εφαρμοστεί κάποιο εξωτερικό πεδίο, αρκετά ισχυρό για να διαταράξει την τάξη του συστήματος (κλίσεις διπόλων), η συνολική πόλωση παύει να είναι μηδενική και έτσι εμφανίζεται μια συνιστώσα της, παράλληλη στο πεδίο αυτό. Αντίθετα, ο Soft mode δεν σχετίζεται με την διαταραχή στις κλίσεις των διπόλων και την πόλωση, αλλά στην αυξομείωση των μεγεθών αυτών υπό από την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου[1].



<u>Εικόνα 2:</u> Προσανατολισμός διπόλων στην υγροκρυσταλλική φάση SmC*

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1. Συμπεράσματα

Η μελέτη των υγρών κρυστάλλων 5CB και CE8 είχε σαν κύριο στόχο την αξιολόγηση των πειραματικών τεχνικών της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για αυτή την κατηγορία υλικών.

Αρχικά, στο 5CB με την τεχνική DRS καταγράφηκε η μοριακή δυναμική του σε καθαρή μορφή, με την παρουσία σωματιδίων χρυσού αλλά πως αυτή επηρεάζεται όταν τοποθετείται μεταξύ φύλλων πολυιμιδίου. Στην καθαρή του μορφή παρατηρήθηκαν οι μηχανισμοί β', δ και α, σε σειρά αύξησης της θερμοκρασίας εμφάνισης. Οι μηχανισμοί α και δ βρίσκονται σε καλή συμφωνία με την βιβλιογραφία, ενώ ο μηχανισμός β' δεν έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες πειραματικές μελέτες. Αντίθέτως, όντας το υλικό πλήρως κρυσταλλωμένο, δεν καταγράφεται καμία κινητικότητα για του μηχανισμούς α και δ, ενώ παρατηρείται και πάλι ο μηχανισμός β'.

Περεταίρω, παρουσία των φύλλων PI, αλλάζει δραματικά η μοριακή δυναμική. Δεν παρατηρείται κινητικότητα στη θερμοκρασιακή περιοχή που εμφανίζεται ο α και ο δ μηχανισμός στο καθαρό υλικό, υποδεικνύοντας την αγκίστρωση των μορίων με το πολυιμίδιο. Ωστόσο, παρατηρούνται δύο μηχανισμοί, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που παρουσιάζουν Arrhenius συμπεριφορά, η οποία αλλάζει ενέργεια ενεργοποίησης κατά τις μεταβάσεις του υλικού. Η καταγραφή των μηχανισμών αυτών υποδεικνύει την δυνατότητα μελέτης του φαινομένου τις αγκίστρωσης. Επίσης, τα φύλλα PI παρατηρήθηκε ότι διευκολύνουν την κρυστάλλωση του υλικού κατά την ψύξη.

Στο δείγμα με τα σωματίδια χρυσού διατηρείται η κινητικότητα των μηχανισμών α, δ και β' στις θερμοκρασιακές περιοχές που εμφανίζονται. Ωστόσο, οι μηχανισμοί α και δ καταγράφονται πιο «αργοί», υποδεικνύοντας την δυσχέρεια που επιφέρουν τα σωματίδια στις κινήσεις τω μορίων, ενώ ο μηχανισμός β' εμφανίζεται πιο γρήγορος και με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Επιπλέον, κατά την θέρμανση του υλικού παρατηρείται μετατόπιση της ψυχρής κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες που συνδέεται με τον περιορισμό της ευκινησίας των μορίων από τα σωματίδια Au.

Με την Τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης έγινε καταγραφή του μηχανισμού α αλλά και των μεταβάσεων του υλικού. Η κορυφή ρεύματος του μηχανισμού α ήταν σε συμφωνία με την βιβλιογραφία αλλά και την υαλώδη μετάπτωση, όπως αυτή καταγράφηκε στις μετρήσεις του DSC. Η ψυχρή κρυστάλλωση του υλικού παρατηρήθηκε σαν ένα ζεύγος αντίθετων κορυφών, σε σχέση με το πλήρως κρυσταλλικό υλικό στο οποίο δεν παρατηρήθηκε κάποιο σήμα στην αντίστοιχη θερμοκρασιακή περιοχή. Οι μεταβάσεις στην νηματική και την ισότροπη φάση του υλικού παρατηρήθηκαν σαν κορυφές ρεύματος ακόμα και στο

δείγμα χωρίς πεδίο, πράγμα που αποδίδεται στο θερμοδιηλεκτρικό φαινόμενο. Αντίστοιχα, στο δείγμα μεταξύ φύλλων PI παρατηρούνται η κορυφή ρεύματος του μηχανισμού α και η μετάβαση στην νηματική φάση αλλά δεν ήταν εφικτή η καταγραφή της μετάβασης στην ισότροπη.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του TSDC στην μελέτη του αρκετά πιο πολύπλοκού υγρού κρυστάλλου, CE8. Στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (40-70°C) καταγράφηκαν όλες οι μεταβάσεις του υλικού με μορφή κορυφών, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίστηκαν με την μορφή «ώμων» λόγω παρασιτικού σήματος από θερμική γένεση φορέων, ανεξάρτητα από την εφαρμογή πεδίου πόλωσης. Οι θερμοκρασίες των παρατηρούμενων κορυφών μετάβασης συμπίπτουν με τις τιμές της βιβλιογραφίας, ωστόσο δεν δυνατή η καταγραφή των μπλε φάσεων του υλικού. Επίσης, στο CE8 με νανοσωματίδια CdSe παρατηρούνται όλες οι μεταβάσεις μετατοπισμένες όμως περίπου κατά -2°C, εκτός της θερμοκρασίας τήξης της κρυστάλλωσης, το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας. Σε σύγκριση με την αντίστοιχη μέτρηση DSC, προκύπτει ότι η τεχνική των θερμορευμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα στην καταγραφή μεταβάσεων για αυτή την οικογένεια υλικών στα πλαίσια μιας χρονικά σύντομης πειραματικής διαδικασίας .

5.2. Προτάσεις

- Χρήση επιφανειών διαφορετικής τραχύτητας για μελέτη της οργάνωσης των μορίων των υγρών στην διεπιφάνεια και την επίδραση που έχει στην κρυστάλλωση του υλικού.
- Μετρήσεις CE8 μέσα σε πορώδη και διηλεκτρικά αδρανή μήτρα, ώστε ο χωρικός περιορισμός να μας δώσει την δυνατότητα συσχέτισης των παρατηρούμενων μηχανισμών με την δομή του μορίου.
- Επικάλυψη των οπλισμών του πυκνωτή των διηλεκτρικών μετρήσεων με PI αντί για χρήση φύλλων και χρήση κατάλληλης διάταξης ώστε να είναι καλύτερα ελεγχόμενος ο προσανατολισμός και η δύναμη που ασκείται για περαιτέρω μελέτη του φαινομένου της αγκίστρωσης.
- Προτείνεται χρήση πυκνωτών, με μεγαλύτερη απόσταση οπλισμών για αποσυσχέτιση των φαινομένων επιφανείας και των μηχανισμών στον κύριο όγκο του υλικού.

6. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάζεται η μοριακή δυναμική και οι μεταβάσεις δύο υλικών της οικογένειας των καλαμιτίκών υγρών κρυστάλλων, το 4-pentyl-4′-cyanobiphenyl (5CB) και το 4-(2′-methylbutyl)-phenyl-4′-n-octylbiphenyl-4-carboxylate (CE8). Τα συστήματα αυτά μελετώνται στην καθαρή τους μορφή αλλά και παρουσία σωματιδίων ή φύλλων πολυιμιδίου (PI) με κύριο στόχο την αξιολόγηση των πειραματικών τεχνικών της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας στην καταγραφή των μηχανισμών αποκατάστασης αλλά και των μεσοφάσεων για αυτή την κατηγορία υλικών.

Αναλυτικότερα, με την Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS) για το καθαρό υλικό 5CB το οποίο μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος -150°C έως 60°C και στο παράθυρο συχνοτήτων 10^{-1}-10^{6}Hz παρατηρήθηκαν τρεις μηχανισμοί. Οι δύο από αυτούς (α, δ) σχετίζονται με την περιστροφή του μορίου γύρω από τον εγκάρσιο άξονα του μορίου και τον διαμήκη άξονα σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, ενώ ο τρίτος (δευτερεύον) μηχανισμός (β’) δεν έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν. Παρουσία σωματιδίων χρυσού, διατηρείται η κινητικότητα των μηχανισμών, με τους α και δ να επιβραδύνονται ενώ ο β΄ να γίνεται πιο γρήγορος αλλά και με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αντιθέτως, τοποθετώντας το 5CB μεταξύ φύλλων PI αλλάζει δραματικά η κινητικότητα, όπου λόγω φαινομένου αγκίστρωσης δεν παρατηρούνται οι παραπάνω μηχανισμοί, ενώ εμφανίζονται δυο καινούργιοι σε υψηλότερες θερμοκρασίες με συμπεριφορά Arrhenius. Παράλληλα, διεξήχθη μελέτη του CE8 σε καθαρή μορφή στο θερμοκρασιακό εύρος 40 έως 150°C, όπου καταγράφηκαν 4 μηχανισμοί, οι οποίοι λόγω της πολυπλοκότητας του μορίου δεν συσχετίστηκαν με κάποια μοριακή κινητικότητα.

Περαιτέρω, εφαρμόστηκε η Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) στο 5CB (-150 έως 60°C) και στο CE8 (40 έως 150°C) με σκοπό την καταγραφή των μεταβάσεων συγκριτικά με την Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Οι μεταβάσεις και στα δύο υλικά που καταγράφηκαν ήταν με την μορφή κορυφών ρεύματος ή “ώμων” και ήταν σε συμφωνία με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, στο 5CB μπορέσαμε να παρατηρήσουμε τον μηχανισμό α αλλά και κάθε μετάβαση του υλικού, ενώ στο CE8 δεν ήταν εφικτή η καταγραφή των μπλε φάσεων. Επίσης, μελετήθηκε και για τα δύο υλικά, παρουσία φύλλων PI, η επίδραση του φαινομένου της αγκίστρωσης στο ρεύμα αποπόλωσης αλλά και πώς μετατοπίζονται θερμοκρασιακά οι μεταβάσεις στο CE8, παρουσία νανοσωματιδίων CdSe.

Τέλος, από το σύνολο των πειραμάτων αναδεικνύεται η διακριτική ικανότητα των διηλεκτρικών τεχνικών και ιδιαίτερα του TSDC στην καταγραφή μεταβάσεων υγρο-κρυσταλλικών υλικών, όπου, σε αντιπαραβολή με τα λίγα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, καθιστά αναγκαία την περαιτέρω διερεύνηση τους.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Lev M. Blinov,Structure and Properties of Liquid Crystals, Springer Science + Business Media B.V. (2011)

[2] Ε. Κουτουλη-Αργυροπούλου,Υγροί Κρύσταλλοι,Α.Π.Θ (2010)

[3] Deng-Ke Yang, Shin-Tson Wu, Fundamentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, chapter 1,4,11 (2006)

[4] Eva Karatairi et al Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases, PHYSICAL REVIEW E 81 (2010)

[5] B. Rozic, Theoretical and experimental study of the nanoparticle-driven blue phase stabilization, Eur.Phys.J.E, vol 34, chapter 17 (2011)

[6] Σταθόπουλος Α., Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα (2005).

[7] Πέογλος Β., Ράπτης Ι., Χριστοδουλίδης Κ., Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2004).

[8] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2002).

[9] Sperling L. H., Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006).

[10] F.Kremer ,A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, chapter 10 (2003)

[11] Φραγκιαδάκης Δ., Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2006).

[12] R.Blinc, M.Copic, I.Drevensek, A.Levstik, I.Musevic, ORDER PARAMETER FLUCTUATIONS IN FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS, Ferroelectrics, vol. 113, pp. 59-76 (1991)

[13] Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη (2000).

[14] P. Brauhlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, 204-213.

[15] Πίσσης Π., *Φυσική των διηλεκτρικών υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (1992).

[17] Joaquim J. Moura Ramos, Herminio P. Diogo, The Glassy Dynamics in Liquid Crystalline 4-n-Pentyl-4′-Cyanobiphenyl as Studied by Thermally Stimulated Currents, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 571: pp. 19–29, (2013)

[18] Dwight W. Berreman, Alignment of Liquid Crystals by Grooved Surfaces, Molecular Crystab and Liquid Crystals. Vol. 23, pp. 215-231(1973)

[19] B. Gross,Theory of Thermodielectric Effect, PHYSICAL REVIEW, vol 94, no 6 (1954)

[20] Naoto Yamashita, Masaru Takizawa, Hidetoshi Namba, Kenichi Izumi and Tetsuo Tominaga, Structural effects of polyimide substrate films on molecular orientation of liquid crystal

[21] D.4. Seo, H. Matsuda T. Oh-Idei, S. Kobayashi, Crystal(5CB) on the Treated Substrates: Characterization of Orientation Films, Generation of Pretilt Angles, and Surface Anchoring Strength, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Val. 224, pp. 13-31 (1993)

[22] Sanong Ekgasit , Markus Fulleborn , Heinz W. Siesler b, Orientation of liquid crystalline 5CB under an external electric field, Vibrational Spectroscopy 19,pp 85–91(1999)

[23] Linda T. Creagh, Allan R. Kmetz, Mechanism of Surface Alignment in Nematic Liquid Crystals, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 24, pp. 59-68, (1973)

[24] Fouad M. Aliev ,Manuel Rivera Bengoechea, C.Y. Gao, Dielectric relaxation in liquid crystals confined in a quasi-one-dimensional system, Journal of Non-Crystalline Solids 351,pp 2690–2693(2005)

[25] Jan Leys,Broadband dielectric spectroscopy of confined liquid crystals and hydrogen bonded liquids, phd thesis, Lueven (2007)

[26] B. A. Belyaev, N. A. Drokin, V. F. Shabanov, Temperature Dependence of the Dielectric Characteristics of a 5CB Liquid Crystal within the Relaxation Region, Physics of the Solid State, Vol. 47, No. 4, pp. 765–768(2005)

[27] Johari, G. P. & Goldstein, M. *J. Chem. Phys., 53,* 2372. (1970)

[28] Kessairi, k., Capaccioli, S., Prevosto, D., Lucchesi, M., Sharifi, S. &Rolla, P. A. *J. Phys. Chem. B, 112*, 4470. (2008)

[29] Z. Kutnjak , G. Cordoyiannis, G. Nounesis Dielectric and Thermal Study of the Influence of Aerosils on the Ferroelectric SmA-SmC* Phase Transition, Ferroelectrics, 294:1,pp 105-111 (2003)

[30] Z. Raszweski et. al Determination of the molecular parameters of 4-(2′-methylbutyl)-phenyl-4′-n-octylbiphenyl-4-carboxylate, Ferroelectrics,Vol. 147, pp. 281-289 (1993)

[31] 5)Angelos Thanassoulas et al ,CdSe nanoparticles dispersed in ferroelectric smectic liquid crystals: Effects upon the smectic order and the smectic-A to chiral smectic-C phase transition, PHYSICAL REVIEW E 88 (2013)

[32] B. Rozic, Theoretical and experimental study of the nanoparticle-driven blue phase stabilization, Eur.Phys.J.E, 34: 17 (2011)