



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΣΚΟΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ

Μεταπτυχιακή εργασία

της

Δήμητρα Ε. Αποστολίδου

Επιβλέπωντας: Κυρίτσης Αποστόλος

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΣΚΟΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗΝ
ΤΕΧΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ

Μεταπτυχιακή εργασία

της

Δήμητρα Ε. Αποστολίδου

Επιβλέπωντας: Κυρίτσης Αποστόλος

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις _____

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

Κυρίτσης Αποστόλος
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Πίσσης Πολύκαρπος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κοντού Ευαγγελία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΟΥ Ε. ΔΗΜΗΤΡΑ

© 2014-2015 – All rights reserved

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω πολλούς ανθρώπους μέσα από το ΕΜΠ. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας. Επίσης, τον επίκουρο καθηγητή Απόστολο Κυρίτση για την επίβλεψη, την καθοδήγηση και τη βοήθειά του κατά τη διάρκεια αυτής της μεταπτυχιακής. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδακτορικό Ρούλα Κριπτότου για τη σημαντική συμβολή της στην κατανόηση των υγρών κρυστάλλων ως υλικά, και για την στήριξη, καθοδήγηση, μεγάλη βοήθεια και υπομονή της. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ (Διονυσία Αραβοπούλου, Δημοσθένη Γεωργόπουλο, Στέφανο Κουτσουμπή, Παναγιώτη Κλώνο και Χρήστο Χατζημανώλη) για τη βοήθειά τους με τις πειραματικές διατάξεις καθώς όποτε χρειάστηκε ήταν παραπάνω από πρόθυμοι να βοηθήσουν.

Εκτός από τους παραπάνω θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον Andrea Schönhals και την Christina Krause για τα δείγματα που παρείχαν, τα οποία μελετήθηκαν στη μεταπτυχιακή αυτή εργασία. Επιπλέον, η έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο, ΕΚΤ) και από ελληνικούς εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Αναφοράς πλαισίου (ΕΣΠΑ) με το Πρόγραμμα Ερευνών Χρηματοδότησης: ΘΑΛΗΣ.

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 8 |
| ABSTRACT | 10 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 12 |
| 1.1 Εισαγωγή θεωρητικού κομματιού..... | 12 |
| 1.2 Ιστορική αναφορά στους υγρούς κρυστάλλους..... | 12 |
| 1.3 Διαχωρισμός υγρών κρυστάλλων..... | 13 |
| 1.4 Άξονας προσανατολισμού και βαθμός ευθυγράμμισης υγρών κρυστάλλων..... | 13 |
| 1.5 Δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι..... | 14 |
| 1.5.1 Νηματικές φάσεις δισκοτικών υγρών κρυστάλλων..... | 14 |
| 1.5.2 Δισκοτική νηματική φάση υπό τη μορφή στηλών ή κιονοειδής δισκοτική νηματική φάση ή <i>NCol</i> (columnar nematic phase)..... | 16 |
| 1.5.3 Οπτική υφή, Μεταφορά φορτίων, ενθαλπία και Περίθλαση Ακτίνων Χ στους δισκοτικούς υγρούς κρυστάλλους..... | 17 |
| 1.5.4 Εφαρμογές δισκοτικών υγρών κρυστάλλων..... | 19 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 | 20 |
| 2.1 Εισαγωγή στις πειραματικές τεχνικές..... | 20 |
| 2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)..... | 20 |
| 2.3 Διαμορφωμένη Θερμιδομετρία Σάρωσης (MDSC)..... | 22 |
| 2.4 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)..... | 23 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | 26 |
| 3.1 Εισαγωγή..... | 26 |
| 3.2 Υλικά που μελετήθηκαν..... | 26 |
| 3.3 Προετοιμασία των δειγμάτων..... | 28 |
| 3.3.1 DSC..... | 28 |
| 3.3.2 TSDC..... | 29 |
| 3.3.2.1 HATn..... | 29 |
| 3.3.2.2 Περιορισμένο HAT6 σε AAO..... | 29 |
| 3.4 Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα..... | 30 |
| 3.4.1 Πειραματικές μετρήσεις..... | 30 |
| 3.4.1.1 Πρωτόκολλο μέτρησης DSC..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.1.2 Πρωτόκολλο μέτρησης MDSC | 30 |
| 3.4.1.3 Πρωτόκολλο μέτρησης TSDC..... | 31 |
| 3.4.2 Αποτελέσματα | 32 |
| 3.4.2.1 DSC..... | 32 |
| 3.4.2.2 MDSC | 38 |
| 3.4.2.3 TSDC..... | 39 |
| 3.4.2.3.1 Μετρήσεις χωρίς εφαρμογή πεδίου | 40 |
| 3.4.2.3.2 Μετρήσεις καθαρού HAT5, HAT6 και HAT8 με εφαρμογή πεδίου..... | 42 |
| 3.4.2.3.3 HAT6 και περιορισμένο HAT6 σε πόρους AAO 80,40 και 25nm | 54 |
| 3.4.2.3.4 Τμηματικές πολώσεις..... | 69 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | 74 |
| Συμπεράσματα | 74 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α | 76 |
| Διαχωρισμός υγρών κρυστάλλων ανάλογα με τις μεσοφάσεις τους | 76 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β | 78 |
| Διαχωρισμός ανάλογα με την τοποθεσία και αλληλουχία των υγρών κρυστάλλων στην κύρια ή/και πλευρική αλυσίδα | 78 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ..... | 82 |
| Πειραματικά δεδομένα..... | 82 |
| Γ.1 Πίνακας δεδομένων από Krause Christina..... | 82 |
| Γ.2 Πίνακας θερμοκρασιών σάρωσης από την τεχνική DSC..... | 82 |
| Γ.3 Πίνακας πυκνωτών από την τεχνική TSDC | 82 |
| Γ.4 Πίνακας με μετρήσεις τεχνικής TSDC..... | 83 |
| Γ.5 Σχολιασμός κορυφής μετάβασης HAT6 κατά την ψύξη (κρυσταλλική σε υγροκρυσταλλική φάση) | 84 |
| Γ.6 Πίνακας με θερμοκρασίες και ενθαλπίες μεταβάσεων από την τεχνική DSC | 85 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 88 |

Περίληψη

Οι υγροί κρύσταλλοι και συγκεκριμένα οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων και της πλούσιας θερμοτροπικής τους συμπεριφοράς. Η ικανότητα τους να αυτοοργανώνονται σε εξαγωνικές δομές κατά στήλες τους έχει δώσει την δυνατότητα να γίνουν πολύ υποσχόμενα υλικά στο πεδίο των οργανικών νανοηλεκτρονικών και όχι μόνο.

Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία αρχικά γίνεται μια εισαγωγή στους υγρούς κρυστάλλους, εστιάζοντας στους δισκοτικούς υγρούς κρυστάλλους αναφέροντας τις διάφορες φάσεις που δημιουργούν και τις ιδιότητές τους.

Επίσης, γίνεται μια εισαγωγή στις τεχνικές με τις οποίες μελετήθηκαν τα δείγματα, οι οποίες είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), η Διαμορφωμένη Θερμιδομετρία Σάρωσης (MDSC) και τα Θερμικώς Διεγειρόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης (TSDC). Ο σκοπός ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων με την τεχνική των Θερμικώς Διεγειρόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC). Οι άλλες δύο τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των θερμοκρασιών μεταβάσεων και της υαλώδους μετάβασης.

Έπειτα, στο πειραματικό κομμάτι γίνεται μια εισαγωγή στα δείγματα που μελετήθηκαν, τα οποία είναι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι με πυρήνα τριφαινυλενίου, τα εξακίς(αλκυλό)τριφαινυλένια. Τα δείγματα ήταν τα HAT5, HAT6 και HAT8 και HAT6 περιορισμένο σε πόρους AAO 80,40 και 25nm. Οι μετρήσεις DSC και MDSC πραγματοποιήθηκαν μόνο στα δείγματα HAT5, HAT6 και HAT8, ενώ οι μετρήσεις TSDC έγιναν σε όλα τα δείγματα. Έτσι, αλλάζοντας την θερμοκρασία πόλωσης και την τάση πόλωσης πήραμε πειραματικά αποτελέσματα.

Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Abstract

Liquid crystals and especially discotic liquid crystals show great scientific interest due to their unique properties and rich thermotropic behaviour. Their ability to self-organise into hexagonal columnar structures has given them the ability to become a very promising material in the field of organic nano-electronics and not only.

In this master thesis, initially, there is an introduction to liquid crystals, focusing on discotic liquid crystals and referring their various phases that they form and their properties.

In addition, there is an introduction of the techniques used to study the samples, which are the Differential Scanning Calorimetry (DSC), the Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) and the Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC). The aim of this study is to study the behaviour of the samples with the Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) technique. The other two techniques were used for the study of the transition temperatures and the glass transition.

Furthermore, at the experimental part there is an introduction of the samples studied, which are discotic liquid crystals with triphenylene core, the hexakis(alkoxy)triphenylene. The samples were bulk HAT5, HAT6 and HAT8 and HAT6 confined in pores of Anodic Aluminium Oxide (AAO) of 80,40 and 25nm. DSC and MDSC measurements were conducted on bulk HAT5, HAT6 and HAT8, while TSDC measurements were conducted on all samples. Thus, changing the polarisation temperature and the DC bias we collected the results.

Eventually, the conclusions are presented.

Κεφάλαιο 1

1.1 Εισαγωγή θεωρητικού κομματιού

Οι υγροί κρύσταλλοι είναι αποδεκτοί ως τέταρτη κατάσταση ύλης μαζί με τα στερεά, τα ρευστά και τα αέρια και σχηματίζουν μία κατάσταση ύλης ανάμεσα σε στερεά και ρευστά [1]. Χαρακτηρίζονται από κάποιο βαθμό μοριακής ευθυγράμμισης σε μακρά εμβέλεια, τρισδιάστατη τακτικότητα ενός κρυστάλλου και πλήρη αταξία ενός (ισοτροπικού) ρευστού και δεν είναι ούτε άκαμπτα όπως ένα στερεό, αλλά ούτε ρευστά όπως ένα υγρό. [2]

Οι υγροί κρύσταλλοι είναι σημαντικοί και μελετούνται λόγω της μοναδικής τους ευαισθησίας, σε συνδυασμό με την αυτό-οργάνωση, αυτό-ευθυγράμμιση και αυτό-θεραπευτικές ιδιότητες, που τα καθιστά εμπορικά χρήσιμα. Επίσης, μπορούν να προσανατολιστούν εύκολα με την χρήση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Για παράδειγμα, ένα πεδίο της τάξης των $100\text{mV}\mu\text{m}^{-1}$ μπορεί να αναπροσανατολίσει τα μόρια σε μια τυπική διάταξη υγρού κρυστάλλου. Στα στερεά κρυσταλλικά ή ισοτροπικά ρευστά υλικά κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό, όπου 4 ή 5 τάξεις μεγαλύτερα πεδία δεν επιφέρουν αλλαγή προσανατολισμού στα μόρια. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στους υγρούς κρυστάλλους συχνά παίζουν οι μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία και η προσθήκη μικρών ποσοτήτων προσμίξεων, κάτι που δεν ισχύει σε ρευστά και στερεά. Έτσι, παρόλο που οι υγροί κρύσταλλοι είναι κατάσταση ύλης ανάμεσα σε στερεά και ρευστά, οι ιδιότητες τους δεν είναι πάντα ενδιάμεσες μεταξύ εκείνων των στερεών και των ρευστών και κάποιες ιδιότητες τους είναι μοναδικές [2].

1.2 Ιστορική αναφορά στους υγρούς κρυστάλλους

Ο Samulski χώρισε τα υγροκρυσταλλικά υλικά σε μονομερείς υγρούς κρυστάλλους (monomer liquid crystals-MLCs) και πολυμερείς υγρούς κρυστάλλους (polymer liquid crystals-PLCs) και μάλιστα ένα χημικό στοιχείο (compound) μπορεί να ταξινομηθεί ως MLC ανεξαρτήτως του αν μπορεί ή όχι να πολυμεριστεί [3].

Ιστορικά ο Αυστριακός βοτανολόγος Friedrich Reinitzer ήταν αυτός που έδωσε την πρώτη επιστημονική περιγραφή των υγρών κρυστάλλων το 1888. Το 1989 ο Γερμανός επιστήμονας Otto Lehmann τους έδωσε τον τίτλο 'Υγροί κρύσταλλοι' (liquid crystals), επιβεβαιώνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα του Reinitzer. Το 1900 περίπου ο Vorländer ξεκίνησε έρευνα πάνω στους υγρούς κρυστάλλους και μετά από δύο δεκαετίες δουλειάς διαπίστωσε ότι πρέπει να υπάρχουν και οι PLCs [3].

1.3 Διαχωρισμός υγρών κρυστάλλων

Υπάρχουν πολλοί τρόποι να διαχωρίσουμε τους υγρούς κρυστάλλους. Αρχικά, μπορούμε να έχουμε διαχωρισμό από τις διαφορετικές μεσοφάσεις που παρουσιάζουν ως προς την πλευρική, διαμήκη και στερεοχημική διαταραχή. Ο Kast προσπάθησε να χαρακτηρίσει τις φάσεις των υγρών κρυστάλλων ως προς την πλευρική, διαμήκη και στερεοχημική διαταραχή. Σύμφωνα με τους Wunderlich και Grebowicz, διακρίνουμε τρία είδη μεσοφάσεων: υγρούς κρυστάλλους (liquid crystals), πλαστικούς κρυστάλλους (plastic crystals) και condis κρυστάλλους (condis crystals). Αυτές οι μεσοφάσεις διαφέρουν ως προς την αταξία θέσης, προσανατολισμού και διαμορφώσεων [3]. Έτσι, αν τα μόρια του υλικού υπό μελέτη είναι σφαιρικά, είναι εφικτό για τα μόρια να περιστραφούν ελεύθερα χωρίς να διαταράσσουν τους γείτονες τους τόσο ώστε να μην καταστρέφουν την μακράς εμβέλειας τάξη θέσης. Τέτοια υλικά είναι οι πλαστικοί κρύσταλλοι. Αν τα μόρια είναι εξαιρετικά ασύμμετροι ράβδοι (rod) ή δίσκοι (disc) είναι δυνατόν η δομή να γίνει πιο ατακτική και ρευστή σε κάποιες διαστάσεις από άλλες. Τέτοια υλικά είναι οι υγροί κρύσταλλοι [2]. Αν τα μόρια δεν είναι ούτε άκαμπτες ράβδοι ή δίσκοι, ούτε σφαιρικά και χαρακτηρίζονται από την αταξία ως προς τις διαμορφώσεις και τάξη μακράς εμβέλειας, είναι condis κρύσταλλοι [4]. Παραπάνω πληροφορίες δίνονται στο Παράρτημα Α.

Έπειτα, ο διαχωρισμός μπορεί να βασιστεί από τον τρόπο που εμφανίζεται η υγροκρυσταλλικότητα των υλικών. Υπάρχουν λυοτροπικοί και θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι. Οι μεν εμφανίζουν υγροκρυσταλλική συμπεριφορά με αλλαγή στη συγκέντρωση του διαλύματος και οι δε με αλλαγή της θερμοκρασίας. Οι Hsiao, Shaw και Samulski βρήκαν ότι οι υγροκρυσταλλικές ιδιότητες μπορούν επίσης να προκληθούν από αύξηση της πίεσης και καλούνται βαροτροπικοί. Βεβαίως, οι οριοθετήσεις μεταξύ των τριών κατηγοριών υγρών κρυστάλλων (λυοτροπικοί, θερμοτροπικοί και βαροτροπικοί) δεν είναι απαραίτητα αυστηρές και γενικά υγροκρυσταλλικές φάσεις με 'αναμειγμένο' χαρακτήρα είναι πιθανές.

Τέλος, ένας άλλος τρόπος να διαχωριστούν είναι από την τοποθεσία και αλληλουχία των υγρών κρυστάλλων στην κύρια ή/και πλευρική αλυσίδα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω τα υγροκρυσταλλικά μπορεί να είναι πολυμερείς υγροί κρύσταλλοι. Αυτοί μπορεί να είναι κυρίας αλυσίδας, όπου η υγροκρυσταλλική ή μεσογενική ομάδα εντάσσεται στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και οι πλευρικής αλυσίδας, όπου η ομάδα προσαρτάται στην κύρια αλυσίδα ως πλευρική αλυσίδα (με ή χωρίς εύκαμπτη αλυσίδα να μεσολαβεί). Οι κατηγορίες αυτές είναι πολυπληθείς και για αυτό παρατίθενται στο Παράρτημα Β [3].

1.4 Άξονας προσανατολισμού και βαθμός ευθυγράμμισης υγρών κρυστάλλων

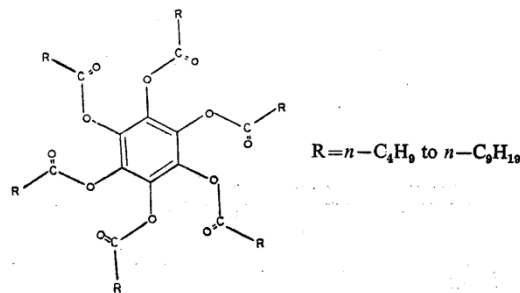
Όλοι οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από μόρια τα οποία προσανατολίζονται κατά προσέγγιση παράλληλα σε σχέση με έναν προτιμητέο άξονα στον χώρο που καλείται άξονας κατεύθυνσης ή προσανατολισμού (director) [3]. Ο βαθμός ευθυγράμμισης καθορίζεται από την παράμετρο τάξης ή παράγοντα αταξίας:

$$s = 0.5(3\overline{\cos^2\theta} - 1)$$

όπου θ είναι η γωνία ανάμεσα στον άξονα του μορίου (molecular axis) και τον άξονα κατεύθυνσης. Η γραμμή πάνω από το συνημίτονο δηλώνει τη μέση τιμή των γωνιών θ των αξόνων διαφορετικών μορίων με τον άξονα κατεύθυνσης. Η παραπάνω εξίσωση δίνει $s=0$ για ένα πλήρως ιστροπικό υλικό και $s=1$ για ένα τέλεια ευθυγραμμισμένο σύστημα. Στους υγρούς κρυστάλλους οι άκαμπτες αλληλουχίες προσδίδουν προσανατολισμό στις εύκαμπτες αλληλουχίες που βρίσκονται ενδιάμεσα και άρα επηρεάζουν τον βαθμό ευθυγράμμισης [3].

1.5 Δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι

Το 1977 ο Chandrasekhar σύνθεσε το πρώτο δισκοτικό μεσογενές από εξακυλικό βενζόλιο (hexacyl benzene) (Εικόνα 1). Η δομή αποτελούνταν από τον αρωματικό πυρήνα και περιφερειακά στον πυρήνα υπήρχε ένα δαχτυλίδι από πλευρικές αλκυλικές αλυσίδες [5].



Εικόνα 1 [5]

Τα περισσότερα δισκοτικά μεσογενή ακολουθούν το παραπάνω πρότυπο δομής. Γενικά, οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι έχουν έναν άκαμπτο πυρήνα και έξι ή περισσότερες εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες, η κάθε μία με πέντε ή περισσότερα μόρια. Τα δισκοτικά τμήματα έχουν την τάση να αυτοοργανώνονται ενώ η ευκίνητη κυρία αλυσίδα έχει την τάση να καταστρέφει αυτόν τον δομικό σχηματισμό, που οδηγεί σε 'πιεσμένες' μεσοφάσεις όπως η νηματική κατά στήλες και η νηματική πλευρική σε πολυμερή πολυινίου [6]. Ενδεικτικά, κάποια από τα δισκοτικά μεσογενή είναι τα τριφαινυλένια (triphenylene), οι πορφυρίνες (porphyrin), οι φθαλοκυανιδίνες (phthalocyanine) κτλ., τα οποία περιβάλλονται από αλκυλικές αλυσίδες [6].

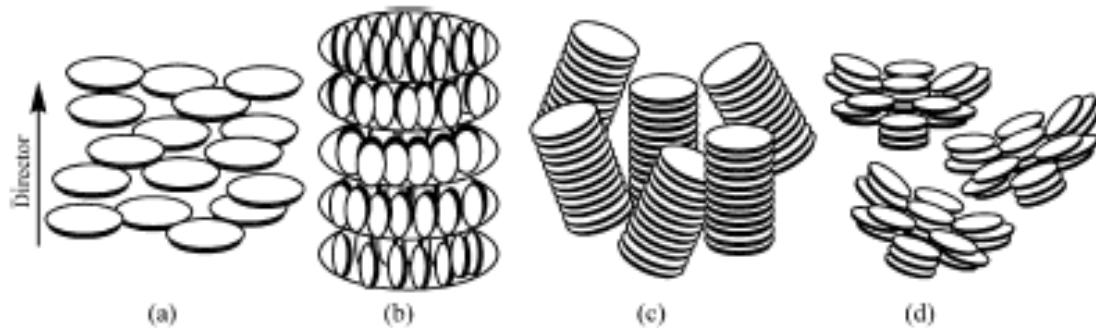
1.5.1 Νηματικές φάσεις δισκοτικών υγρών κρυστάλλων

Οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι μπορούν να σχηματίσουν τέσσερις διαφορετικές νηματικές φάσεις [1]. Αυτές είναι:

- N_D ή δισκοτική νηματική φάση (nematic discotic phase)
- N_{Col} ή δισκοτική νηματική φάση υπό τη μορφή στηλών ή κιονοειδής δισκοτική νηματική φάση (columnar nematic phase)

- N_D^* ή δισκοτική chiral φάση (chiral phase)
- N_L ή δισκοτική πλευρική φάση (nematic lateral phase)

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι φάσεις αυτές.



Εικόνα 2 [1]

Χρονολογικά, η νηματική φάση κατά στήλες παρατηρήθηκε πρώτη, μια δεκαετία μετά από την δισκοτική νηματική φάση, σε μείγματα τριφαινυλενίου βασισμένα σε άμορφα πολυμερή [1]. Η νηματική φάση κατά στήλες και η νηματική πλευρική φάση δεν έχουν παρατηρηθεί ακόμη σε χημικές ενώσεις καθαρών δισκοτικών μονομερών, σε αντίθεση με τις άλλες φάσεις. Είναι χαρακτηριστικό ότι μέχρι σήμερα παραπάνω από 50 δισκοτικοί πυρήνες είναι γνωστό ότι εμφανίζουν μεσομορφισμό. Ωστόσο, οι περισσότεροι από αυτούς παρουσιάζουν μεσομορφισμό κατά στήλες, μόνο λίγοι από αυτούς εμφανίζουν μια δισκοτική νηματική φάση όπως κάποια βενζόλια, ναφθαλίνες, τριφαινυλένια και φαινυλακετυλενικά παράγωγα, και πρόσφατα κάποια δισκοτικά-καλαμικά υβρίδια. Για να επιτευχθεί δισκοτική νηματική φάση θα πρέπει να υπάρχει επαρκής στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από τον πυρήνα με την εισαγωγή άκαμπτων μορίων που να μπορούν να είναι σε μια λιγότερο ή περισσότερο παράλληλη θέση έχοντας μόνο τάξη προσανατολισμού [1].

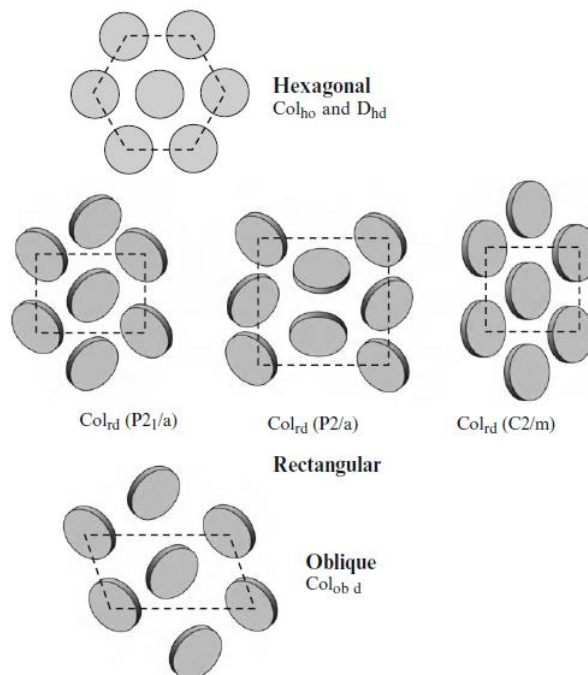
Οι φάσεις N_D , N_{Col} , N_D^* και N_L διαφέρουν μεταξύ τους. Η λιγότερο διατεταγμένη μεσοφάση (συνήθως σε μεγάλες θερμοκρασίες) που σχηματίζεται από δισκοτικά μόρια είναι η δισκοτική νηματική φάση και χαρακτηρίζεται από τάξη προσανατολισμού μόνο [6]. Έτσι, η δισκοτική νηματική φάση είναι η λιγότερο τακτική, λιγότερο ιξώδης και πιο συμμετρική μεσοφάση ανάμεσα στις άλλες νηματικές μεσοφάσεις. Σε μια δισκοτική νηματική φάση, τα δισκοτικά μόρια έχουν την πλήρη ελευθερία μεταφοράς και περιστροφής γύρω από τον μικρό σε μέγεθος τους μοριακό άξονα, αλλά κατά έναν μέσο όρο οι μικροί σε μέγεθος μοριακοί άξονες προσανατολίζονται σε μία προτιμητέα κατεύθυνση, το director. Με άλλα λόγια, οι μικροί σε μέγεθος άξονες των μορίων προσανατολίζονται περισσότερο ή λιγότερο παράλληλα ο ένας στον άλλον, ενώ τα κέντρα μάζας τους είναι ισοτροπικά κατανομημένα στη νηματική φάση [1]. Έπειτα, η πιο γνωστή φάση των δισκοτικών μορίων, η δισκοτική νηματική φάση υπό τη μορφή στηλών, δείχνει τάξη προσανατολισμού και τάξη θέσης αλλά σε δύο μόνο διαστάσεις. Οι φάσεις κατά στήλες δείχνουν έναν πλούσιο πολυμεσομορφισμό και είναι γενικά ταξινομημένες ανάλογα με την συμμετρία τους, τον προσανατολισμό των δίσκων σε σχέση με τον άξονα των στηλών και τον βαθμό της τάξης μέσα στις στήλες [2]. Επιπλέον, στην περίπτωση της δισκοτικής chiral φάσης, αυτή εμφανίζεται σε μίγματα δισκοτικών νηματικών και μεσομορφικών ή μη μεσομορφικών προσμίξεων, καθώς και σε καθαρά chiral δισκοτικά μόρια [1]. Τέλος, η δισκοτική πλευρική φάση έχει βρεθεί πρόσφατα, στην

οποία τα δισκοτικά μόρια συσσωματώνονται σε μεγάλες υπερκατασκευές και αυτά τα συσσωματώματα από υπερμόρια δείχνουν μια νηματική διάταξη. Αυτή η φάση χαρακτηρίζεται από ισχυρές πλευρικές αλληλεπιδράσεις [1].

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι δισκοτικά αντικείμενα μπορούν να σχηματίσουν δομές σε στήλες αν το μέγεθος τους είναι μερικά Angstrom (μόρια), δεκάδες νανόμετρα (μακρομόρια ή υπερμόρια), εκατοντάδες νανόμετρα (κολλοειδής κατάσταση) ή δεκάδες μικρόμετρα (‘κατασκευασμένα’ αιμοπετάλια) [6].

1.5.2 Δισκοτική νηματική φάση υπό τη μορφή στηλών ή κιονοειδής δισκοτική νηματική φάση ή N_{Col} (columnar nematic phase)

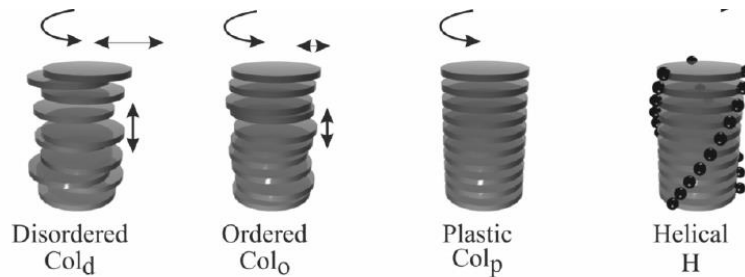
Ήδη έχουμε αναφέρει ότι οι πιο σύνηθες νηματικές φάσεις στους δισκοτικούς υγρούς κρυστάλλους είναι η δισκοτική νηματική φάση υπό τη μορφή στηλών. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει έντονη τάση για τα αρωματικά μόρια να συσσωματώνονται ‘πρόσωπο με πρόσωπο’, δηλαδή κατά τον άξονα κάθετα στους αρωματικούς πυρήνες, λόγω των ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους αρωματικούς δακτυλίους του πυρήνα. Υπάρχουν πάρα πολλές διαφορετικές δισκοτικές νηματικές φάσεις κατά στήλες που παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες [2].



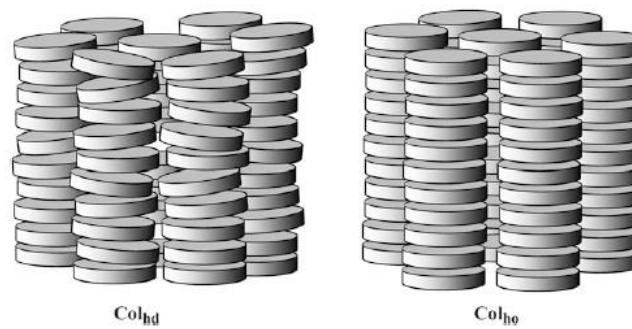
Εικόνα 3 [2]

Στην Εικόνα 3 παρατηρούμε διαφορετικές νηματικές φάσεις υπό τη μορφή στηλών, που διαφέρουν ως προς τις θέσεις των δίσκων στις στήλες. Έτσι, μπορούμε να έχουμε την εξαγωνική (hexagonal) νηματική φάση κατά στήλες ή Col_h , η οποία μπορεί να είναι τακτική (Col_o), διαταραγμένη (Col_d), πλαστική (Col_p) ή ελικοειδής (H) (Εικόνα 4 και 5). Επίσης, μπορούμε να

έχουμε την ορθογώνια (rectangular) νηματική φάση κατά στήλες ή Col_r , η οποία χωρίζεται σε $Col_{rd}(P2_1/a)$, $Col_{rd}(P2/a)$, $Col_{rd}(P2/m)$ είτε την λοξή (oblique) νηματική φάση κατά στήλες (Col_{ob}) (Εικόνα 3).



Εικόνα 4 [6]

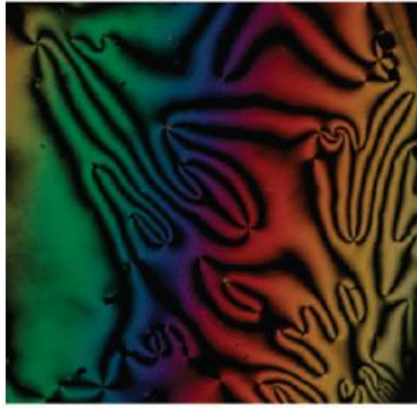


Εικόνα 5 [2]

Επομένως, οι κιονοειδείς δομές χαρακτηρίζονται από το είδος της στοίβαξης των αρωματικών πυρήνων μέσα στις στήλες και από την εμφάνιση δύο διαστάσεων δικτύωματος, όπως φαίνεται στην διατομή κάθετα στον άξονα της στήλης στις παραπάνω εικόνες [2,6].

1.5.3 Οπτική υφή, Μεταφορά φορτίων, ενθαλπία και Περίθλαση Ακτίνων Χ στους δισκοτικούς υγρούς κρυστάλλους

Υπάρχουν πολλές τεχνικές να βρούμε τις νηματικές φάσεις τις οποίες σχηματίζουν οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι. Γενικά, όλες οι δισκοτικές νηματικές φάσεις είναι ρευστές και παρουσιάζουν χαρακτηριστικές Schlieren υφές (Εικόνα 7). Η κάθε δισκοτική νηματική φάση δημιουργεί χαρακτηριστικές Schlieren υφές και με αυτό τον τρόπο μπορούμε με την βοήθεια Πολωτικού Οπτικού Μικροσκοπίου να ξεχωρίσουμε τις φάσεις αυτές [1].



Εικόνα 6 [1]

Όσο αφορά την μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου σχεδόν όλες οι δισκοτικές νηματικές φάσεις κατά στήλες και οι δισκοτικές πλευρικές νηματικές φάσεις εμφανίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου και αυτές δείχνουν έντονα χρώματα κάτω από το πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο και δείχνουν ιξώδες μεγαλύτερο από αυτό που παρατηρείται συνήθως για δισκοτικές νηματικές φάσεις [1].

Ακόμα και η ενθαλπία μπορεί να βοηθήσει στον διαχωρισμό των διαφορετικών δισκοτικών νηματικών φάσεων. Οι ενθαλπίες μεταβάσεων διαφορετικών φάσεων εξαρτώνται από το ποσοστό της τάξης που υπάρχει στο σύστημα. Δεδομένου ότι η δισκοτική νηματική φάση είναι η λιγότερο τακτική, η ενθαλπία μετάβασης είναι συνήθως $< 1\text{kJ mol}^{-1}$ ενώ οι ισότροπες ενθαλπίες μεταβάσεων των νηματικών φάσεων κατά στήλες και νηματικών πλευρικών φάσεων είναι $1 - 3\text{kJ mol}^{-1}$ και περίπου 5kJ mol^{-1} αντίστοιχα [1].

Όσο αφορά την Περίθλαση Ακτίνων Χ, η μεγάλη γωνία κορυφής περίθλασης σχετίζεται με την πλευρική απόσταση μεταξύ των πυρήνων, ενώ η μικρή γωνία κορυφής περίθλασης σχετίζεται με την διάμετρο του πυρήνα [1].

Το προφίλ της Περίθλασης Ακτίνων Χ μιας δισκοτικής νηματικής φάσης μοιάζει με αυτήν της ισότροπης φάσης. Η Περίθλαση Ακτίνων Χ της νηματικής φάσης σε στήλες παρουσιάζει σχετικά απότομες αντανάκλασεις στην περιοχή μεγάλων γωνιών που αντιστοιχεί στην στείβαξη των δισκοτικών μορίων το ένα πάνω στο άλλο. Οι αντανάκλασεις στην περιοχή των μικρών γωνιών είναι σχετικά ευρείες και ευρέως συσχετισμένες στην 'υγρή' κατανομή των σπηλών. Ως εκ τούτου, οι στήλες είναι προσανατολισμένες περισσότερο ή λιγότερο παράλληλες και έχουν μόνο μικρής εμβέλειας τάξη θέσης, η οποία είναι χαρακτηριστική για μια νηματική μεσοφάση. Στην νηματική πλευρική φάση, βρίσκουμε σχετικά απότομες ανακλάσεις τόσο στην περιοχή των μικρών και μεγάλων γωνιών. Το μήκος συσχέτισης είναι ένα μέγεθος χωρικής τάξης σε όρους μοριακών διαστάσεων. Το μήκος συσχέτισης παρουσιάζει μια χαμηλή τιμή στην δισκοτική νηματική φάση, στη δισκοτική φάση κατά στήλες η τιμή αυτή αυξάνεται στην κατεύθυνση του άξονα των σπηλών, και στην νηματική πλευρική φάση αυξάνεται τόσο στην κατεύθυνση των σπηλών, όσο και στην κατεύθυνση του πλευρικού άξονα. Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι η Περίθλαση Ακτίνων Χ είναι μια πολύ καλή τεχνική για την διάκριση των νηματικών φάσεων [1].

1.5.4 Εφαρμογές δισκοτικών υγρών κρυστάλλων

Οι εφαρμογές των δισκοτικών υγρών κρυστάλλων είναι πάρα πολλές. Αρχικά, χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για την μελέτη της ενέργειας και μεταφοράς φορτίων σε αυτοοργανωμένα συστήματα, αλλά και ως λειτουργικά υλικά για εφαρμογές όπως στους μονοδιάστατους αγωγούς, στους φωτοαγωγούς, στις διόδους εκπομπής φωτός, στα φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα, στα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, στους αισθητήρες αερίου κτλ [1]. Βεβαίως, η μόνη εμπορικής αποδεδειγμένη εφαρμογή των δισκοτικών υγρών κρυστάλλων είναι η χρήση τους στην παραγωγή οπτικώς αντισταθμισμένων φιλμ. Αυτά χρησιμοποιούνται για την αύξηση της οπτικής γωνίας στις σύγχρονες οθόνες LCD. Στα εργαστήρια της Fuji επιτεύχθηκε ο έλεγχος του προσανατολισμού και ως εκ τούτου της διπλοθλαστικότητας των δισκοτικών νηματικών φιλμ. Έτσι, είχαμε την παραγωγή φιλμ με υβριδικό προσανατολισμό σε συνδυασμό με την ικανότητα του κλειδώματος του προσανατολισμού αυτού με τον φωτοπολυμερισμό [6].

Κεφάλαιο 2

2.1 Εισαγωγή στις πειραματικές τεχνικές

Υπάρχουν πολλές τεχνικές μελέτης υλικών που μας βοηθούν να χαρακτηρίσουμε διάφορα υλικά. Ο χαρακτηρισμός μπορεί να αφορά την εσωτερική δομή (π.χ. Περίθλαση Ακτίνων Χ-XRD), τη θερμική απόκριση (π.χ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης-DSC), τη διηλεκτρική απόκριση (π.χ. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου-DRS) και την επιφάνεια (π.χ. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης- SEM) του υπό μελέτη υλικού.

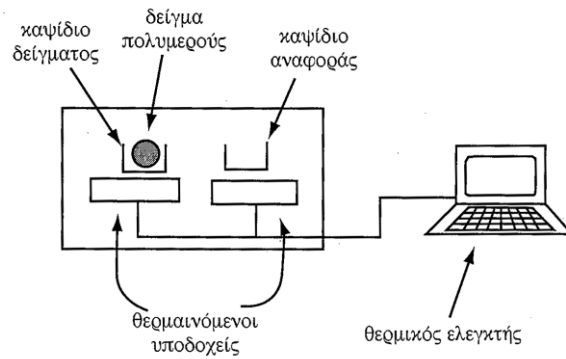
Σε αυτή την εργασία διεξήγαμε μετρήσεις για τον θερμικό και διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υλικών με την χρήση των τεχνικών Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Διαμορφωμένης Θερμιδομετρίας Σάρωσης (MDSC) και Θερμικώς Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC). Παρακάτω δίνεται μια αναλυτική περιγραφή των τεχνικών αυτών.

2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) είναι μια βασική τεχνική μελέτης υλικών και δίνει σημαντικές και αξιόπιστες πληροφορίες για τις αλλαγές φάσεις ενός υλικού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ευαισθησία του οργάνου DSC είναι περίπου $<1\mu\text{W}$ και άρα δίνει ακριβείς μετρήσεις για μικρές ποσότητες δειγμάτων της τάξης 1-10 μg .

Οι αλλαγές φάσεις καταγράφονται σε διαγράμματα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ως κορυφές (ενδόθερμες, εξώθερμες) και αλλαγές υπό τη μορφή βήματος. Πριν όμως εξηγηθούν πιο αναλυτικά γιατί οι αλλαγές φάσεις εμφανίζονται σαν κορυφές και βήματα, θα γίνει μια περιγραφή των αρχών πάνω στις οποίες βασίζονται οι συσκευές DSC.

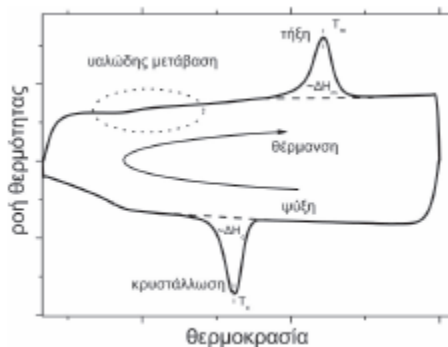
Οι πειραματικές συσκευές του DSC μπορεί να βασίζονται είτε στην αρχή ροής θερμότητας (heat flux) είτε στην αρχή αντιστάθμισης ισχύος (power compensation). Στην αρχή αντιστάθμισης της ισχύος τοποθετούμε σε δύο διαφορετικούς φούρνους δύο κυψελίδες, η μία περιλαμβάνει το υπό μελέτη υλικό και η άλλη είναι κενή και χρησιμοποιείται ως αναφορά. Λόγω του ότι οι κυψελίδες είναι διαφορετικές και το υλικό υπό μελέτη παρουσιάζει αλλαγές φάσεων, η κυψελίδα με το υλικό υπό μελέτη θα χρειάζεται περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα ώστε να κρατήσει το ρυθμό αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας ίδιο με αυτόν της κυψελίδας αναφοράς. Σημειώνουμε ότι το περιβάλλον των κυψελίδων είναι αδρανές με την παρουσία σταθερής ροής αζώτου. Έτσι, αυξάνοντας ή μειώνοντας την ισχύ που παρέχετε στις κυψελίδες προσπαθούμε να τις κάνουμε να έχουν κοινή θερμοκρασία. Η διαφορά παροχής ισχύος είναι το σήμα που λαμβάνουμε.



Εικόνα 7 [7]

Αντιθέτως, στα θερμιδόμετρα που βασίζονται στην αρχή της ροής θερμότητας, που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία, οι δύο κυψελίδες τοποθετούνται σε κοινό φούρνο πάνω σε έναν κοινό μεταλλικό δίσκο με καλή θερμική επαφή. Τα δοκίμια υποβάλλονται σε κοινό θερμοκρασιακό πρόγραμμα και μετράται η διαφορά θερμοκρασίας τους, η οποία μετατρέπεται σε διαφορά ροής θερμότητας. Στο τέλος της μέτρησης παίρνουμε ένα θερμόγραμμα της ροής θερμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και τον χρόνο.

Στο θερμόγραμμα του DSC μπορούμε να έχουμε ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές και σκαλοπάτια, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Συνήθως ακολουθείται η σύμβαση κατά την οποία σε ένα θερμόγραμμα οι ενδόθερμες διεργασίες παρουσιάζονται με αύξηση προς τα πάνω, ενώ οι εξώθερμες με αύξηση προς τα κάτω. Έτσι, η τήξη ενός υλικού, που είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, εμφανίζεται στο θερμόγραμμα ως μια κορυφή προς τα πάνω. Αντίστοιχα, η κρυστάλλωση, που είναι μια εξώθερμη διαδικασία, εμφανίζεται στο θερμόγραμμα ως μια κορυφή προς τα κάτω. Η υαλώδης μετάβαση παρατηρείται ως αλλαγή ροής θερμότητας υπό μορφή βήματος.



Εικόνα 8 [8]

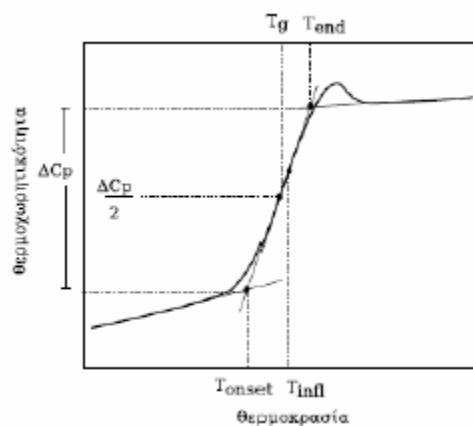
Από τις κορυφές κρυστάλλωσης και τήξης μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες για την θερμοκρασία τήξης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενθαλπία τήξης και ενθαλπία κρυστάλλωσης. Αναλυτικότερα, η θερμοκρασία του μεγίστου των κορυφών τήξης/κρυστάλλωσης δίνει την θερμοκρασία τήξης (κρυστάλλωσης) του υλικού υπό μελέτη στην μετάβαση αυτήν. Αν θέσουμε δύο άκρα στην εκκίνηση και λήξη της μετάβασης της τήξης/κρυστάλλωσης στην κορυφή και τραβήξουμε τη γραμμή αναφοράς (baseline) ενώνοντας τα δύο σημεία, μπορούμε να υπολογίσουμε το εμβαδόν που περιλαμβάνεται μέσα στην κορυφή και δίνει την ενθαλπία τήξης/κρυστάλλωσης του υλικού υπό μελέτη. Το αποτέλεσμα έχει ένα σφάλμα που μπορεί να προσδιορίσει κανείς εφαρμόζοντας

διαφορετικές μεθόδους για τον προσδιορισμό της γραμμής αναφοράς. Επιπλέον, αν γνωρίζουμε την ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης σύμφωνα με την σχέση:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

Όπου ΔH : ενθαλπία τήξης του υπό μελέτη υλικού.

Επιπρόσθετα, στην υαλώδη μετάβαση έχουμε αύξηση της θερμοχωρητικότητας του δείγματος, λόγω της αύξησης της μοριακής κινητικότητας, γιατί το υλικό υπό μελέτη έχει αλλάξει από την υαλώδη κατάσταση στην ιξωδοελαστική. Αν θέσουμε τα σημεία εκκίνησης και λήξης της μετάβασης, μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.



Εικόνα 9

Αναλυτικότερα, φέρνοντας εφαπτομενικές γραμμές σε σχέση με τα σημεία που επιλέξαμε, θερμοκρασία εκκίνησης και λήξης, και μια εφαπτομενική γραμμή πάνω στο σκαλοπάτι, μπορούμε να πάρουμε το ΔC_p . Στο παραπάνω σχήμα εμφανίζεται η μέθοδος όπου η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υπολογίζεται από το μισό του ΔC_p .

2.3 Διαμορφωμένη Θερμιδομετρία Σάρωσης (MDSC)

Στο DSC παίρνουμε πληροφορία για την ροή θερμότητας. Αυτή σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση, εξαρτάται από δύο παραμέτρους:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Το πρώτο τμήμα δηλώνει αλλαγές στη θερμοχωρητικότητα του δείγματος, με C_p : θερμοχωρητικότητα του υλικού υπό μελέτη και $\frac{dT}{dt}$: ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Το

δεύτερο τμήμα δηλώνει αλλαγές λόγω διεργασιών με κινητικό χαρακτήρα στο υλικό υπό μελέτη με $f(T, t) = \frac{dH(T,t)}{dt}$: ροή θερμότητας ως συνάρτηση του χρόνου σε μία απόλυτη θερμοκρασία.

Στη Διαμορφωμένη Θερμιδομετρία Σάρωσης (MDSC) κατά τη διάρκεια της ψύξης και θέρμανσης υπερτίθεται μια ημιτονοειδής διαμόρφωση πάνω στον γραμμικό ρυθμό αλλαγής της θερμοκρασίας, δηλαδή η διαμόρφωση είναι ένας μεταβαλλόμενος ημιτονοειδής ρυθμός. Ο λόγος που είναι σημαντική αυτή η ημιτονοειδής διαμόρφωση οφείλεται στο γεγονός ότι βοηθά στον διαχωρισμό των φαινομένων που ακολουθούν ή όχι την αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης, δηλαδή τελικώς έχουμε δύο σήματα που αντιστοιχούν στα δύο τμήματα της παραπάνω σχέσης και που αν αθροιστούν θα μας δώσουν το σήμα μιας απλής μέτρησης DSC.

Τέλος, με το MDSC η συνολική ροή θερμότητας χωρίζεται στην αντιστρεπτή (reversing) και μη αντιστρεπτή (non-reversing) συνιστώσα. Η αντιστρεπτή συνιστώσα δηλώνει φαινόμενα που είναι αντιστρεπτά στην περίοδο διαμόρφωσης και εξαρτώνται από τον ρυθμό θέρμανσης. Τέτοια φαινόμενα είναι η ειδική θερμότητα του υλικού που έχει να κάνει με μεγάλης κλίμακας ταλαντωτικές κινήσεις των δομικών στοιχείων του υλικού αλλά και με αντιστρεπτές αλλαγές φάσης [8]. Η υαλώδης μετάβαση είναι μια τέτοια μεταβολή. Αντιθέτως, η μη αντιστρεπτή συνιστώσα δηλώνει τα φαινόμενα που είναι μη αντιστρεπτά στην περίοδο διαμόρφωσης και δεν εξαρτώνται από τον ρυθμό θέρμανσης, αλλά από την θερμοκρασία και τον χρόνο, όπως οι κρυσταλλώσεις των πολυμερών κτλ.

Εδώ αξίζει να σχολιαστεί ότι το MDSC βοηθά στον διαχωρισμό φαινομένων που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα ή σε πολύ κοντινές θερμοκρασίες. Έτσι, μπορούμε να γνωρίζουμε το φαινόμενο που μας δίνει το κάθε σήμα που βλέπουμε σε μια απλή μέτρηση DSC. Επίσης, η περίοδος μιας MDSC μέτρησης εξαρτάται κάθε φορά από το θερμοκρασιακό κομμάτι που επιθυμούμε να αναλύσουμε. Αν το θερμοκρασιακό κομμάτι στο οποίο παρατηρείται μια μεταβολή είναι πολύ στενό, θα πρέπει να βάλουμε μικρή περίοδο, γιατί επιθυμούμε να έχουμε αρκετούς κύκλους διαμόρφωσης μέσα στο θερμοκρασιακό διάστημα. Αν η περίοδος σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ μεγάλη θα έχουμε λίγους κύκλους και δεν θα έχουμε ικανοποιητικό αριθμό κύκλων του ημιτονοειδή ρυθμού. Έτσι, αναλόγως το θερμοκρασιακό εύρος, ρυθμίζουμε την περίοδο της διαμόρφωσης.

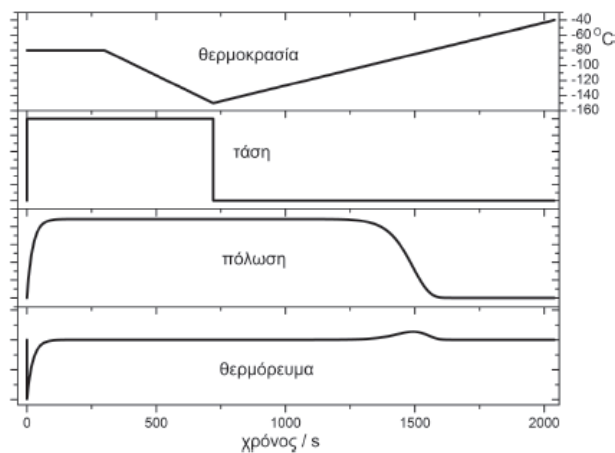
2.4 Θερμορεύματα Αποπόλωσης (TSDC)

Η τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης ή θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC) είναι μια διηλεκτρική τεχνική στο πεδίο της θερμοκρασίας, με συχνότητες της τάξης των mHz που την κάνουν να έχει μεγάλη διακριτική ικανότητα. Είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική γιατί η διέγερση με το ηλεκτρικό πεδίο γίνεται σε διαφορετική χρονική στιγμή από την καταγραφή της απόκρισης μέσω των ρευμάτων αποπόλωσης. Έτσι, είναι θεωρητικά απαλλαγμένο από φαινόμενα ωμικής αγωγιμότητας.

Στο TSDC, το υλικό υπό μελέτη τοποθετείται ανάμεσα σε δύο οπλισμούς πυκνωτή και ψύχεται και θερμαίνεται σε μια θερμοκρασία αρκετά υψηλή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των μηχανισμών να είναι της τάξης των λεπτών ή μικρότερος. Τότε εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο της

τάξης των μερικών kV/mm για χρόνο t_p πολύ μεγαλύτερο από τον χρόνο αποκατάστασης των μηχανισμών. Διατηρώντας την εφαρμογή του πεδίου, ο πυκνωτής ψύχεται με σταθερό ρυθμό σε μια θερμοκρασία αρκετά χαμηλή ώστε οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων να είναι μεγαλύτεροι από την κλίμακα χρόνου του πειράματος. Φτάνοντας εκεί, το πεδίο αφαιρείται και η πόλωση είναι πρακτικά παγωμένη. Ο πυκνωτής βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρόμετρου και θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό b . Καθώς οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων μικραίνουν, αυτά αποπολώνονται λόγω θερμικών κινήσεων. Ο πυκνωτής εκφορτίζεται και το ηλεκτρόμετρο καταγράφει το θερμόρευμα αποπόλωσης. Τελικά, λαμβάνουμε το θερμόγραμμα, το οποίο είναι συναρτήσεως της θερμοκρασίας, με τον κάθε μηχανισμό να απεικονίζεται σαν μια κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών που ενεργοποιείται.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται μια μέτρηση TSDC.



Εικόνα 10 [8]

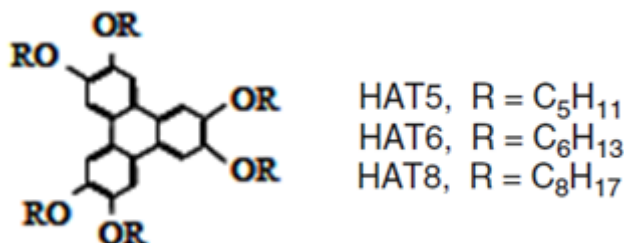
Κεφάλαιο 3

3.1 Εισαγωγή

Τα υλικά δόθηκαν με σκοπό την μελέτη τους με την τεχνική TSDC, ώστε να βρεθεί η απόκριση τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης και διαφορετικές τάσεις. Η τεχνική DSC επίσης χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιούνται οι μεταβάσεις στα υλικά. Η τεχνική MDSC χρησιμοποιήθηκε στην περαιτέρω μελέτη της υαλώδους μετάβασης των υλικών.

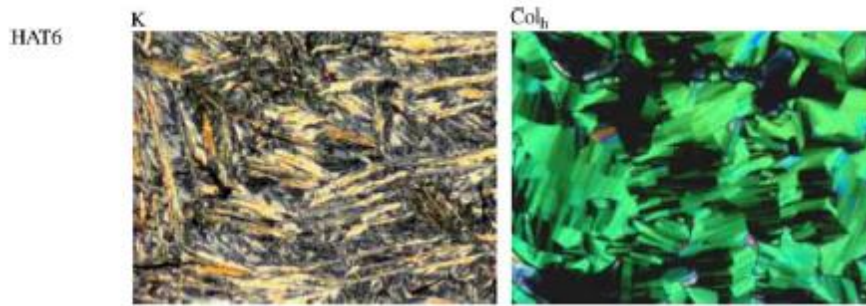
3.2 Υλικά που μελετήθηκαν

Τα υλικά που μελετήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των δυσκοτικών υγρών κρυστάλλων και η επιστημονική τους ονομασία είναι εξάκις(αλκυλό)τριφαινυλένια (hexakis (alkyloxy) triphenylene). Μελετήθηκαν τρεις τύποι αυτών των δυσκοτικών υγρών κρυστάλλων, οι οποίοι είχαν κοινό πυρήνα αλλά διέφεραν στις πλευρικές αλκυλικές αλυσίδες. Τα δείγματα ήταν τα εξάκις (πεντυλοξύ) τριφαινυλένιο (hexakis (pentyloxy) triphenylene-HAT5), εξάκις (εξυλοξύ) τριφαινυλένιο (hexakis (hexyloxy) triphenylene-HAT6) και εξάκις (όκτα) τριφαινυλένιο (hexakis(octa)triphenylene-HAT8). Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζουμε την χημική δομή των δειγμάτων μαζί με τον χημικό τύπο των πλευρικών αλυσίδων.



Εικόνα 11 [2]

Οι Yildirim κ.ά. μελέτησαν τις θερμοκρασίες αλλαγών φάσης του HAT6 με πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο και βρήκαν ότι τα υλικά αυτά έχουν τρεις φάσεις: την ισοτροπική φάση, την κρυσταλλική φάση και την εξαγωνική μεσοφάση σε στήλες Col_h . Παρακάτω δίνονται οι εικόνες που πήρε από πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο [9].



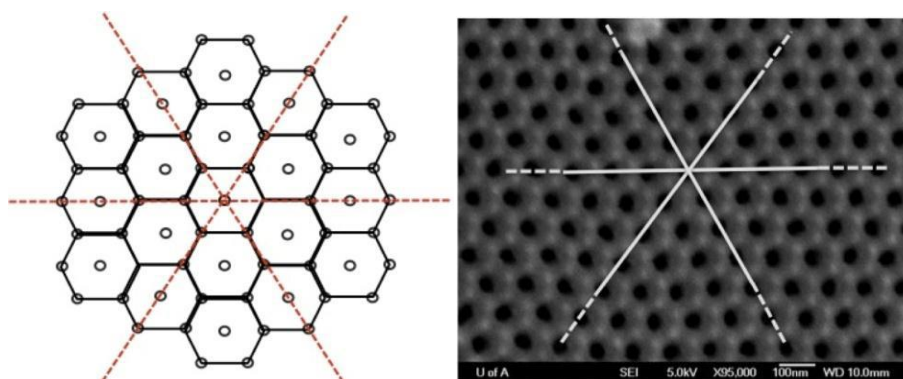
Εικόνα 12 [9]

Πέραν από τα HATn, μελετήθηκε το HAT6 το οποίο είχε περιοριστεί μέσα σε νανοπόρους ανοδικού οξειδίου αλουμινίου (anodic aluminium oxide-AAO) διαμέτρου 80nm, 40nm 25nm.

Η τεχνική της ανοδίωσης είχε χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον από το 1923 για την προστασία και διακόσμηση επιφανειών αλουμινίου [10]. Η απλή τεχνική ανοδίωσης δίνει πόρους οι οποίοι είναι χωρίς τάξη. Έτσι, οι Masuda κ.ά. σκέφτηκαν την δύο βημάτων τεχνική ανοδίωσης, η οποία δίνει δομές πόρων με υψηλή εξαγωνική τάξη (hexagonally ordered nanopores), ρυθμίζοντας κατάλληλα τις παραμέτρους ανοδίωσης, όπως το pH του ηλεκτρολύτη, την τάση ανοδίωσης και την διάρκεια της ανοδίωσης [11, 12]. Επομένως, οι AAO πόροι πλέον χαρακτηρίζονταν από εξαιρετικά ελεγχόμενη διάμετρο, συγκεκριμένη περιοδικότητα και πυκνότητα πόρων, οι οποίοι ήταν παράλληλοι μεταξύ τους και αναπτύσσονταν κάθετα στην επιφάνεια του προτύπου αλουμινίου [12]. Το AAO υπό μορφή μεμβράνης παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης επιφάνειας, της υψηλής ποροσιμότητας, της ανθεκτικότητας και της βιοσυμβατότητας του.

Οι AAO με την εξαγωνική τάξη στους νανοπόρους χρησιμοποιούνται παραπάνω από μια δεκαετία για την ανάπτυξη ποικίλων λειτουργικών νανοδομών όπως αισθητήρες στην νανοκλίμακα, δίκτυα υπολογιστών, μεταφορείς φαρμάκου (drug delivery), βιοαίσθηση, μνήμες κ.ά. [12, 13].

Επομένως, αν λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι δημιουργούν εξαγωνικές στήλες, που επιτρέπουν την διέλευση ηλεκτρονίων ή σπών κατά τον άξονα κατεύθυνσης των πυρήνων των δισκοτικών κρυστάλλων, παρουσιάζει ενδιαφέρον να διαπιστώσει κανείς αν βοηθάει ή όχι ο περιορισμός των δισκοτικών αυτών υλικών μέσα στους νανοπόρους στην καλύτερη ηλεκτρική απόκριση τους.



Εικόνα 13 [12]

3.3 Προετοιμασία των δειγμάτων

Τα δείγματα HAT5, HAT6, HAT8 ήταν σε 'κέρινη' κατάσταση στη θερμοκρασία δωματίου με την υφή τους να διαφέρει ελαφρώς ανάμεσα στα HATn. Το χρώμα τους ήταν λευκό και μη διαπερατό στο φως. Τα δείγματα στους νανοπόρους ήταν σε μορφή πολύ λεπτού φιλμ, περίπου 0.075mm, όπως υπολογίστηκε από το φιλμ HAT6 περιορισμένο σε 80nm πόρους. Μαζί με τα φιλμ ΑΑΟ δείγματα, δόθηκε ένας πίνακας με το ποσοστό κάλυψης των νανοπόρων με το HAT6. Αυτή την πληροφορία την χρησιμοποιήσαμε για να κανονικοποιήσουμε τις μετρήσεις TSDC. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας:

| Μέγεθος πόρου (nm) | Μάζα _{HAT6} (mg) | Μάζα _{Al+HAT6} (mg) | Ποσοστό κάλυψης πόρων από HAT6 (%) |
|--------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 80 | 2.5 | 19.87 | 12.6 |
| 40 | 2.9 | 37.15 | 7.8 |
| 25 | 2.2 | 26.72 | 8.2 |

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων τόσο με την τεχνική DSC, όσο με την τεχνική TSDC επεξεργαστήκαμε τα δείγματα για να είναι κατάλληλα για μέτρηση. Παρακάτω αναλύουμε την επεξεργασία αναλυτικά.

3.3.1 DSC

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη με την τεχνική DSC ήταν τα HATn. Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα δείγματα είναι υγροκρυσταλλικά και άρα στις υψηλές θερμοκρασίες (υγροκρυσταλλική και ισοτροπική φάση) είναι ρευστά. Για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα lid και pan. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε το T-zero low mass aluminium pan και το T-zero aluminium hermetic lid. Γενικά, η ποσότητα που τοποθετείται μέσα στην κυψελίδα ποικίλει ανάλογα με το υλικό υπό μελέτη και την απόκριση του. Για ρευστά δείγματα, μικρές ποσότητες της τάξης των 3-4mg είναι αρκετές.

Για τον υπολογισμό της μάζας του δείγματος μέσα στην κυψελίδα ζυγίστηκε πρώτα μόνο το pan και τοποθετήθηκε το δείγμα μέσα στο pan. Έπειτα, θερμάνθηκε πάνω σε θερμική πλάκα το pan με το υλικό, σε θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία τήξης του κάθε υλικού, θερμοκρασίες γνωστές από τον πίνακα που είχε δοθεί μαζί με τα δείγματα [Παράρτημα Γ.1] και από την βιβλιογραφία.

Στην συνέχεια, μετρήθηκε η μάζα (είχε μηδενιστεί η ζυγαριά σε σχέση με το βάρος του pan), τοποθετήθηκε το lid, ασφαλίστηκε και μετρήθηκε η ολική μάζα της κυψελίδας. Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε σε όλα τα δείγματα. Στο παρακάτω πίνακα δίνονται οι μάζες των δειγμάτων και

κυψελίδων. Αν και μας ενδιαφέρει μόνο η μάζα του δείγματος δίνεται όλη η πληροφορία για πληρότητα.

| Κυψελίδα | Μάζα ran (mg) | Μάζα δείγματος (mg) | Ολική μάζα κυψελίδας (mg) |
|----------|---------------|---------------------|---------------------------|
| HAT5 | 19.15 | 3.32 | 32.83 |
| HAT6 | 19.41 | 3.19 | 32.83 |
| HAT8 | 18.90 | 3.11 | 32.28 |

Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι το υλικό τήχθηκε πριν ζυγιστεί, ώστε να αφαιρεθεί ο πιθανός εγκλωβισμένος αέρας και να βεβαιωθούμε ότι η κυψελίδα είναι κατάλληλη για μέτρηση.

Το σφάλμα των μαζών είναι ± 0.01 mg από τις τελικές διακυμάνσεις του οργάνου, αν και η ζυγαριά στην οποία μετρήθηκαν οι κυψελίδες ήταν ακριβείας.

3.3.2 TSDC

Για την τεχνική TSDC απαιτείται το δείγμα να τοποθετηθεί ανάμεσα στους σπλισμούς ενός πυκνωτή. Έτσι, αφού λειάνθηκαν και καθαρίστηκαν κατάλληλα οι σπλισμοί, οι οποίοι είναι από ορείχαλκο. Η διαδικασία για τα και σε φιλμ AAO δείγματα ήταν διαφορετική.

3.3.2.1 HATn

Καθώς ο ένας σπλισμός (ο μεγαλύτερος σε μέγεθος) τοποθετείται πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, τοποθετείται κατάλληλη ποσότητα από το δείγμα υπό μελέτη και όταν το υλικό ξεπεράσει κατά λίγο τη θερμοκρασία τήξης, προστίθενται silica spacers που καθορίζουν το πάχος του πυκνωτή σταθερό στα 50μm. Έπειτα, τοποθετείται ο άλλος σπλισμός (ο μικρότερος σε μέγεθος) και απομακρύνεται ο πυκνωτής από την θερμαινόμενη πλάκα για να κρυώσει. Σκοπός της κατασκευής του πυκνωτή ήταν το υλικό να είναι αρκετό ώστε να έχουμε έναν πλήρως καλυμμένο πυκνωτή ίδιου πάχους, χωρίς αέρα εγκλωβισμένο μέσα στον όγκο του υπό μελέτη υλικού.

3.3.2.2 Περιορισμένο HAT6 σε AAO

Για τα περιορισμένα στους πόρους HAT6 δείγματα, το υλικό ήταν ήδη έτοιμο να τοποθετηθεί σε καθαρούς σπλισμούς για τον σχηματισμό πυκνωτή, αφού ήδη ήταν σε μορφή φιλμ. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα σε 80nm πόρους, πριν την δημιουργία του πυκνωτή ήταν σπασμένο και για αυτό ο πυκνωτής δεν ήταν πλήρως γεμάτος με το υλικό υπό μελέτη. Αυτό αύξησε τον βαθμό θορύβου στον πυκνωτή αυτόν, αλλά δεν επηρέασε σημαντικά την συμπεριφορά του δείγματος, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω στα πειραματικά αποτελέσματα.

Οι πυκνωτές που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνική αυτή δίνονται στο Παράρτημα Γ.3. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που οι πυκνωτές με το περιορισμένο σε νανοπόρους υλικό δεν υπέστην θερμική επεξεργασία πριν την μέτρηση, όπως τα HATn, μετά το πείραμα τα ηλεκτρόδια είχαν κολλήσει με το υλικό, άρα το υλικό μέσα στους πόρους διέφευγε σε έναν βαθμό στα ηλεκτρόδια.

3.4 Πειραματικές μετρήσεις και αποτελέσματα

3.4.1 Πειραματικές μετρήσεις

3.4.1.1 Πρωτόκολλο μέτρησης DSC

Στην τεχνική DSC όλα τα υλικά μετρήθηκαν ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο μετρήσεων. Το υλικό από την θερμοκρασία των 40°C θερμάνθηκε σε μια θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία τήξης (μετάβαση από υγροκρυσταλλική σε ισοτροπική φάση), για να αφαιρεθεί η προϊστορία του υλικού, και το υλικό ψύχθηκε σε μια πολύ χαμηλή θερμοκρασία -150°C . Έπειτα, η κυψελίδα θερμάνθηκε μέχρι την μεγαλύτερη θερμοκρασία που είχε θερμανθεί πιο πριν (για να αφαιρεθεί η προϊστορία) και ψύχθηκε πίσω στην αρχική θερμοκρασία του πειράματος, 40°C . Τα HATn έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης, λόγω των διαφορετικών πλευρικών αλυσίδων. Έτσι, ενδεικτικά, η DSC μέτρηση του HAT6 ήταν ως εξής:

$$40^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} -150^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} 40^{\circ}\text{C}$$

Τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων DSC που θα παρουσιαστούν παρακάτω θα είναι από την ψύξη των κυψελίδων (π.χ. $120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} -150^{\circ}\text{C}$ για το HAT6) και από την θέρμανση των κυψελίδων (π.χ. $-150^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} 120^{\circ}\text{C}$ για το HAT6). Θεωρώντας πρώτο κύκλο θέρμανσης τη διαγραφή της προϊστορίας από το υλικό, θα παρουσιαστούν έπειτα οι μετρήσεις του πρώτου κύκλου ψύξης και δεύτερου κύκλου θέρμανσης.

Οι παραπάνω ρυθμοί θέρμανσης και τήξης είναι ίδιοι για όλες τις κυψελίδες με τα HATn και η επιλογή τους έγινε με βάση τους ρυθμούς που υπήρχαν στις μετρήσεις TSDC, καθώς πρώτα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις με την τεχνική TSDC. Έτσι, έχουμε τους ίδιους ρυθμούς και στις TSDC μετρήσεις. Δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με άλλους ρυθμούς. Στο Παράρτημα Γ.2 δίνονται αναλυτικά οι θερμοκρασίες για όλα τα δείγματα αναλυτικά σε πίνακα.

3.4.1.2 Πρωτόκολλο μέτρησης MDSC

Στη μέτρηση MDSC ακολουθήσαμε ίδια διαδικασία με την τυπική μέτρηση MDSC. Η διαφοροποίηση ήταν ότι κατά την διάρκεια του κύκλου θέρμανσης (π.χ. $-150^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} 40^{\circ}\text{C}$

για HAT6) είχαμε βάλει το μηχάνημα να κάνει modulation. Επίσης, η περίοδος διαμόρφωσης είχε ρυθμιστεί 40sec και το πλάτος της διαμόρφωσης είχε ρυθμιστεί 0.318.

Επειδή μας ενδιέφεραν μόνο οι χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να μελετήσουμε την υαλώδη μετάβαση, η τελική θερμοκρασία ήταν $40^{\circ}C$. Ενδεικτικά, δίνουμε παρακάτω την MDSC μέτρηση του HAT6:

$$40^{\circ}C \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} 120^{\circ}C \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} -150^{\circ}C \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} 40^{\circ}C$$

Ομοίως, για το HAT5.

3.4.1.3 Πρωτόκολλο μέτρησης TSDC

Για τις μετρήσεις με την τεχνική του TSDC είχαμε ολική πόλωση (global polarisation) και τμηματική πόλωση (fractional polarisation). Στην ολική πόλωση, το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται από μια θερμοκρασία έως την T_{min} κατά την διάρκεια της ψύξης, ενώ στην τμηματική πόλωση το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μόνο για ένα μικρό θερμοκρασιακό εύρος κατά την διάρκεια της ψύξης. Στην τεχνική TSDC, όπως ήδη έχει αναφερθεί παραπάνω, στο δείγμα υπό μελέτη δεν εφαρμόζεται πεδίο κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Η θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει η εφαρμογή της πόλωσης καλείται θερμοκρασία πόλωσης, $T_{polarisation}$, και η θερμοκρασία στην οποία αφαιρείται καλείται θερμοκρασία αποπόλωσης, $T_{depolarisation}$.

Έτσι, σε όλες τις μετρήσεις TSDC, ο κάθε πυκνωτής θερμάνθηκε με ρυθμό $3\beta\alpha\theta\mu\acute{o}/\text{min}$ και ψύχθηκε με ρυθμό $10\beta\alpha\theta\mu\acute{o}/\text{min}$. Το πρωτόκολλο μετρήσεων δίνεται παρακάτω:

$$25^{\circ}C \xrightarrow{\text{τυχαίος ρυθμός από το μηχάνημα}} T_{\max} \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} T_{\min} \xrightarrow{3\text{degree}/\text{min}} T_{\max} \xrightarrow{10\text{degree}/\text{min}} 25^{\circ}C$$

Στην περίπτωση της ολικής πόλωσης το υλικό πολώθηκε σε μια θερμοκρασία, $T_{polarisation}$. Αυτή είχε επιλεγεί κατάλληλα ώστε κάθε φορά να έχουμε την εκκίνηση της πόλωσης σε διαφορετική φάση του υπό μελέτη υλικού (ισοτροπική, υγροκρυσταλλική και κρυσταλλική). Έτσι, για κάθε πυκνωτή είχαμε τρεις διαφορετικές $T_{polarisation}$. Στην τμηματική πόλωση το εύρος των θερμοκρασιών επιλέγεται ανάλογα με την θερμοκρασιακή περιοχή που επιθυμούμε να μελετήσουμε. Ο λόγος που μελετάται ένα υλικό μέσω της τμηματικής πόλωσης οφείλεται στο γεγονός ότι στην ολική πόλωση το υλικό πολώνεται ενώ ψύχεται συνεχόμενα, άρα διατηρώντας την πόλωση περνάμε από διαφορετικές φάσεις του υλικού. Με την τμηματική πόλωση μπορούμε να πολώσουμε το υπό μελέτη υλικό σε μια φάση και άρα να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της ολικής και τμηματικής πόλωσης.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειώσουμε ότι το υλικό στην θερμοκρασία $T_{polarisation}$ στην ολική πόλωση, παρέμεινε σταθερό για 5 λεπτά στη θερμοκρασία αυτή με το ηλεκτρικό πεδίο να εφαρμόζεται και μετά διατηρώντας την πόλωση κατά τη διάρκεια της ψύξης του πυκνωτή. Στην τμηματική πόλωση, όταν φτάσαμε στην $T_{polarisation}$, ο πολωτής παρέμεινε σταθερός στην θερμοκρασία αυτή για 2 λεπτά με το ηλεκτρικό πεδίο να εφαρμόζεται, και μετά κατά την διάρκεια της ψύξης το ηλεκτρικό πεδίο διατηρούνταν έως την τελική θερμοκρασία αποπόλωσης.

Οι τάσεις πόλωσης που εφαρμόστηκαν ήταν 50V και 100V.

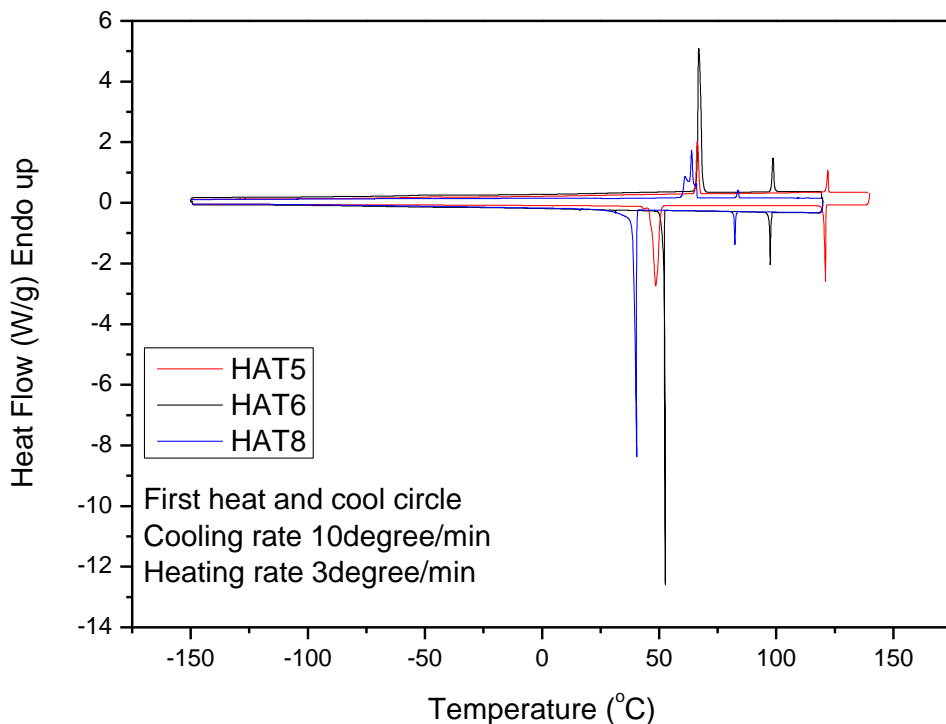
Στο Παράρτημα Γ.4 δίνονται αναλυτικά όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τις θερμοκρασίες πόλωσης και αποπόλωσης και με τα πεδία που εφαρμόστηκαν.

3.4.2 Αποτελέσματα

Χρονικά, οι μετρήσεις ξεκινήσαν με την τεχνική TSDC. Παρόλο που είχαν δοθεί οι θερμοκρασίες των μεταβάσεων από το DSC, μετρήσεις DSC πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση των θερμοκρασιών όπου παρατηρούνται μεταβάσεις φάσεων και την παρατήρηση της υαλώδους μετάβασης. Έτσι, παρόλο που πειραματικώς οι μετρήσεις με την τεχνική DSC ακολούθησαν αυτές της τεχνικής TSDC, εδώ θα παρουσιαστούν με αντίθετη σειρά για να είναι πιο κατανοητά τα αποτελέσματα.

3.4.2.1 DSC

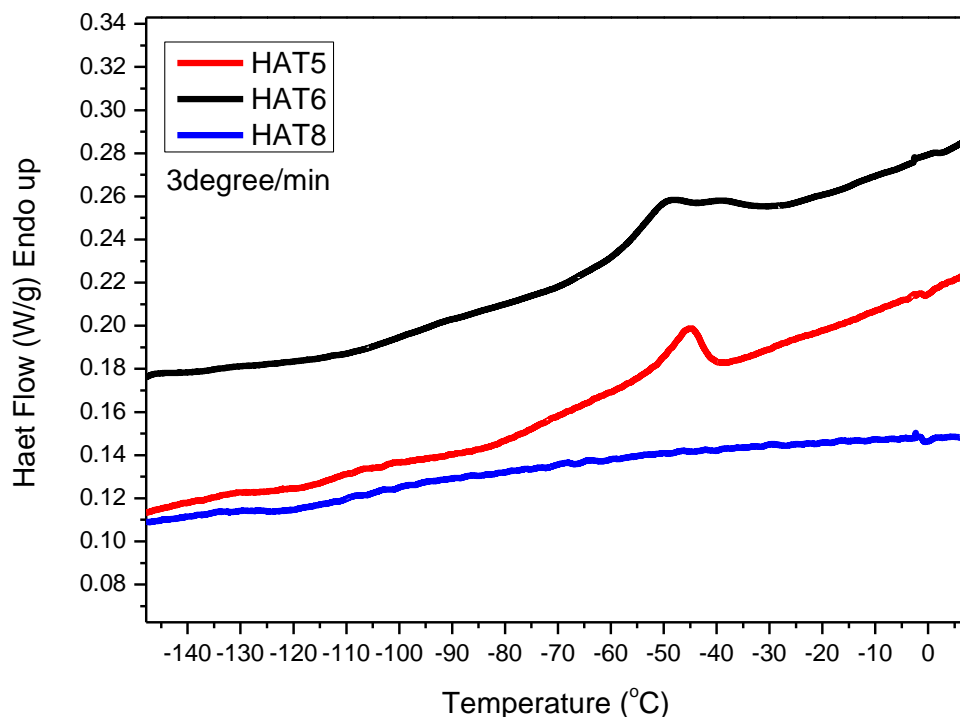
Παρακάτω δίνεται το συγκριτικό θερμόγραμμα όλων των υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ο άξονας ροής θερμότητας είναι κανονικοποιημένος ως προς την μάζα του δοκιμίου [W/g], με τις ενδόθερμες μεταβάσεις να είναι προς τα πάνω και τις εξώθερμες προς τα κάτω.



Σχήμα 1

Εστιάζοντας στις αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν υαλώδη μετάβαση κοντά στους -100°C . Τα HAT6 και HAT5 δίνουν ένα δεύτερο σήμα σε υψηλότερες θερμοκρασίες με μορφή καμπύλης, το HAT6 περίπου στους -49°C και το HAT5 στους -45°C , με το HAT6 να δίνει την πιο μεγάλη καμπύλη. Το HAT8 δεν δίνει την δεύτερη αυτή κορυφή.

Για να ερευνήσουμε την υαλώδη μετάβαση, πραγματοποιήσαμε MDSC μετρήσεις ώστε να καταλάβουμε αν η καμπύλη που εμφανίζεται οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση ή όχι. Αυτές οι μετρήσεις θα παρουσιαστούν παρακάτω. Για αυτόν τον λόγο η ανάλυση της υαλώδους μετάβασης θα γίνει στην παρουσίαση των MDSC αποτελεσμάτων.

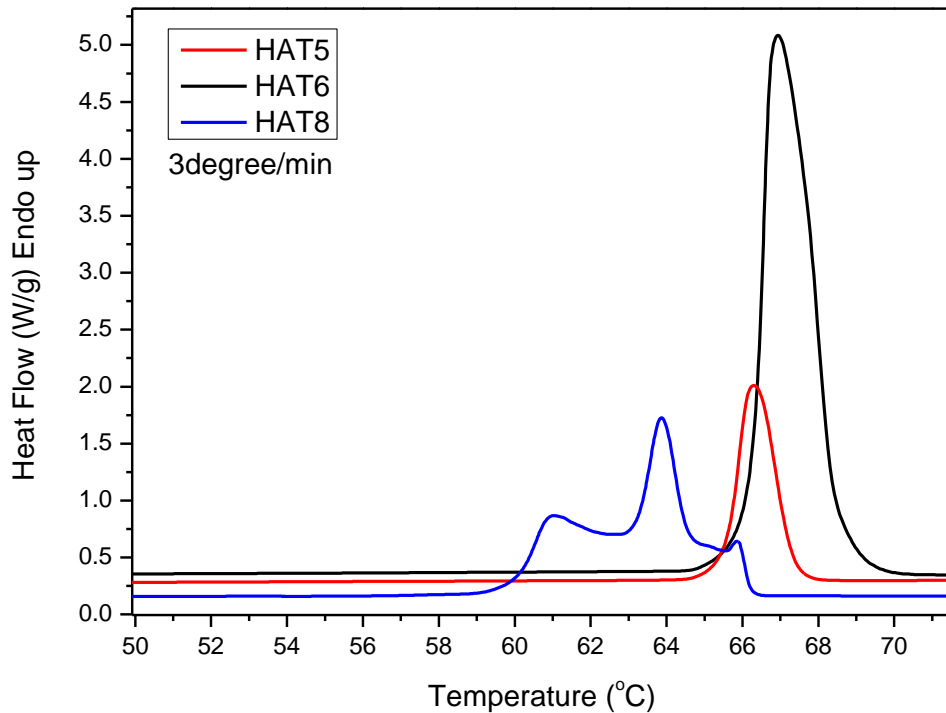


Σχήμα 2

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ο Yildirim παρατήρησε υαλώδη μετάβαση στο HAT6 κοντά στους -90°C η οποία οφειλόταν στην κίνηση των πλευρικών αλυσίδων [9]. Όμως, σύμφωνα με τον Glösen είναι δυνατή η κίνηση μέσα στις εξαγωνικές κολώνες μεταξύ των κέντρων των δίσκων, είτε να απομακρύνεται η μία από την άλλη είτε να στρέφεται η μια σε σχέση με την άλλη [14]. Κάτι τέτοιο αναφέρει και ο Yildirim, δηλαδή ότι μια υαλώδους μετάβαση μπορεί να οφείλεται στις στήλες των δισκοτικών υγρών κρυστάλλων [9]. Έως και σήμερα, δεν είναι πλήρως γνωστή η συμπεριφορά των υγρών κρυστάλλων όσο αφορά την υαλώδη μετάβαση, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εξήγηση του φαινομένου αυτού.

Στην πρώτη μετάβαση (κρυσταλλική σε υγροκρυσταλλική, K-LC) παρατηρούμε ότι τα δείγματα (HAT6 και HAT5) που δώσανε δεύτερο σήμα μετά την υαλώδη μετάβαση, δίνουν μια κορυφή, ενώ το HAT8 δίνει πολλές κορυφές. Το γεγονός ότι το HAT8 δίνει πολλαπλές κορυφές μετάβασης πολύ κοντά η μια στην άλλη υποδεικνύει ότι έχουμε διαφορετικού τύπου δομές οι

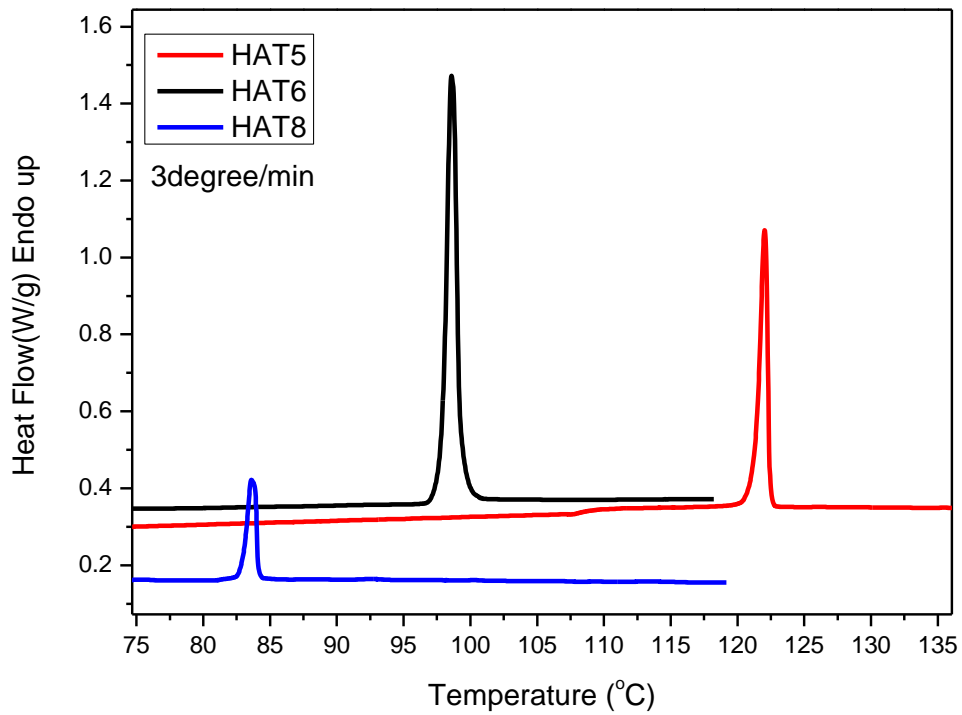
οποίες διαφέρουν αρκετά θερμοδυναμικά ώστε να μην εμφανίζονται ως μια κορυφή μετάβασης. Επίσης, μια άλλη εξήγηση για αυτή την συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς τήκονται οι κρύσταλλοι που υπάρχουν στην κρυσταλλική φάση, σχηματίζουν νέους κρυστάλλους οι οποίοι έπειτα να τήκονται δίνοντας νέες κορυφές μετάβασης.



Σχήμα 3

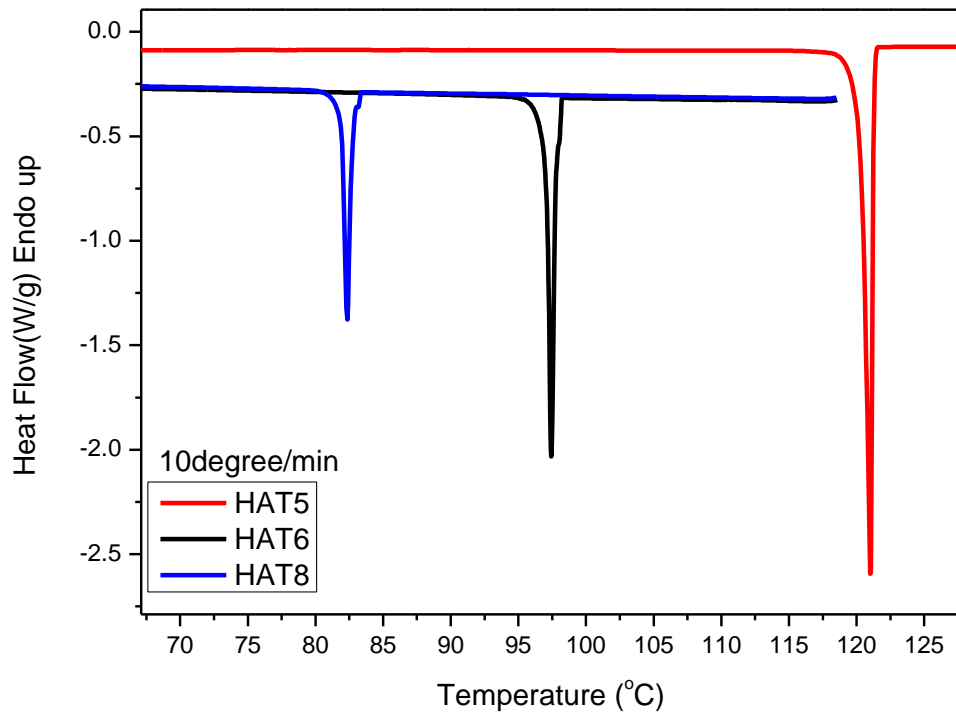
Στη δεύτερη μετάβαση (υγροκρυσταλλική σε ισότροπη, LC-I) παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα δίνουν μια κορυφή. Η κορυφή αυτή μας δείχνει την τήξη όλων των υγροκρυσταλλικών περιοχών.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι στο HAT5 η μετάβαση πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από το HAT6 και HAT8. Μάλιστα, παρατηρούμε ότι το HAT8 είναι το πρώτο που δίνει την μετάβαση και ακολουθείται από το HAT6 και HAT5. Αυτό μας υποδεικνύει ότι το HAT8 είναι ένα λιγότερο σταθερό υλικό από ότι το HAT6 και το HAT5. Αν λάβουμε υπόψη το γεγονός ότι το HAT8 έχει τις μεγαλύτερες σε μήκος αλκυλικές αλυσίδες και το HAT5 τις μικρότερες, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος των αλκυλικών αλυσίδων επηρεάζει σημαντικά το πόσο μεγάλη ή μικρή θα είναι η μεσοφάση του υγροκρυσταλλικού υλικού και του πόσο σταθερό θα είναι θερμικά.



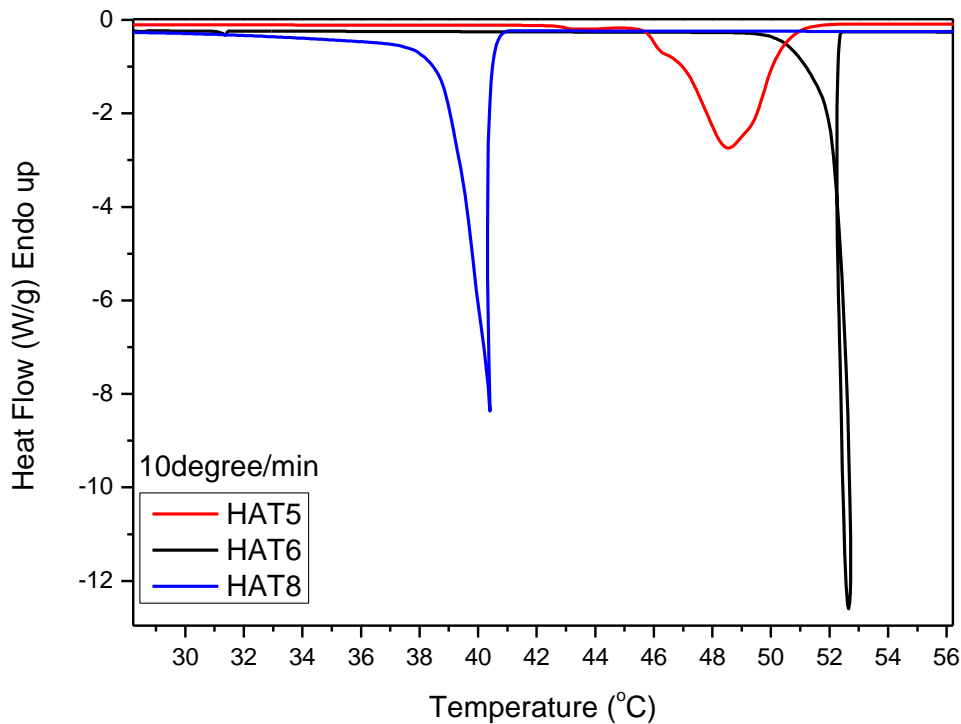
Σχήμα 4

Στην ψύξη παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα δίνουν κορυφές στη μετάβαση από ισότροπη σε υγροκρυσταλλική φάση (I-LC). Πάλι το HAT5 παρουσιάζει πρώτο την κορυφή αυτή, ακολουθούμενο από τα HAT6 και HAT8 σε σειρά.



Σχήμα 5

Στην ψύξη στη μετάβαση από υγροκρυσταλλική σε κρυσταλλική φάση (LC-K) παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα δίνουν κορυφές με το HAT5 να έχει ένδειξη για πολλαπλές κορυφές που συμπίπτουν δίνοντας μια κορυφή.



Σχήμα 6

Στο Παράρτημα Γ.5 υπάρχει σχολιασμός πάνω στην κορυφή του HAT6 στο Σχήμα 6, καθώς παρουσίασε μια περίεργη συμπεριφορά.

Οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης των μεταβάσεων υπολογίστηκαν με την βοήθεια του TA Universal Analysis προγράμματος και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Στο Παράρτημα Γ.6 δίνονται και οι ενθαλπίες της κάθε μετάβασης.

| Δείγμα | T_{m1} [°C] | T_{m2} [°C] | T_{c1} [°C] | T_{c2} [°C] |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| HAT5 | 66 | 122 | 121 | 49 |
| HAT6 | 67 | 99 | 97 | 53 |
| HAT8 | 64 | 84 | 82 | 40 |

Όπου:

T_{m1} : θερμοκρασία μετάβασης από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την θέρμανση

T_{m2} : θερμοκρασία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην ισοτροπική φάση κατά την θέρμανση

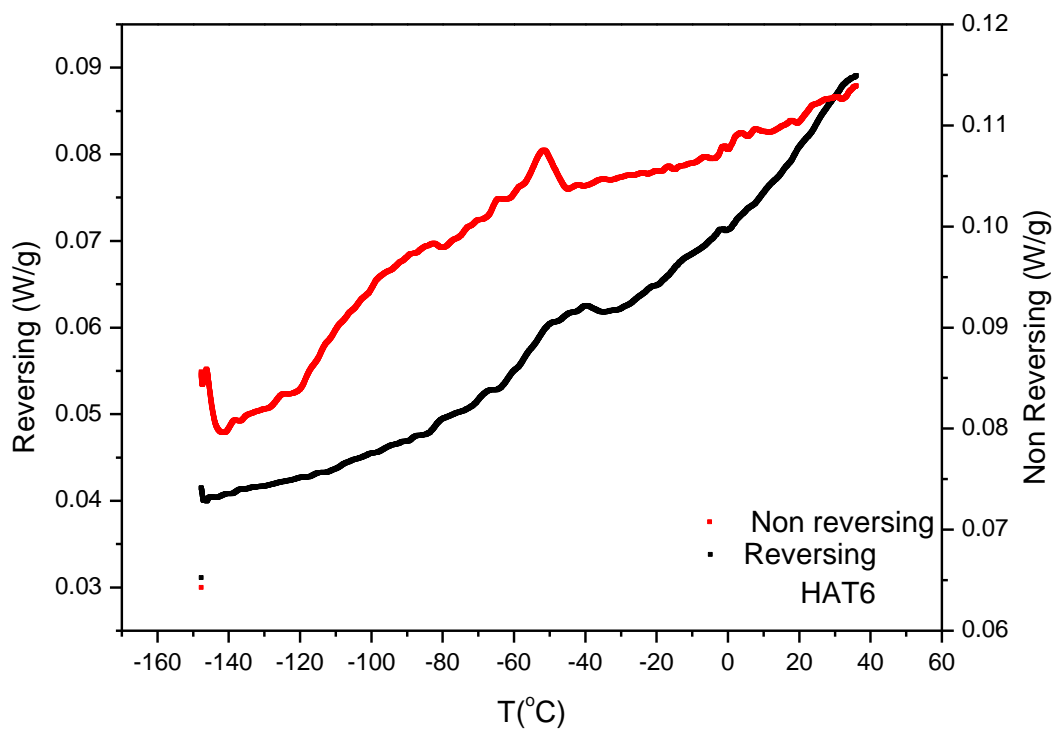
T_{c1} : θερμοκρασία μετάβασης από την ισοτροπική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

T_{c2} : θερμοκρασία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

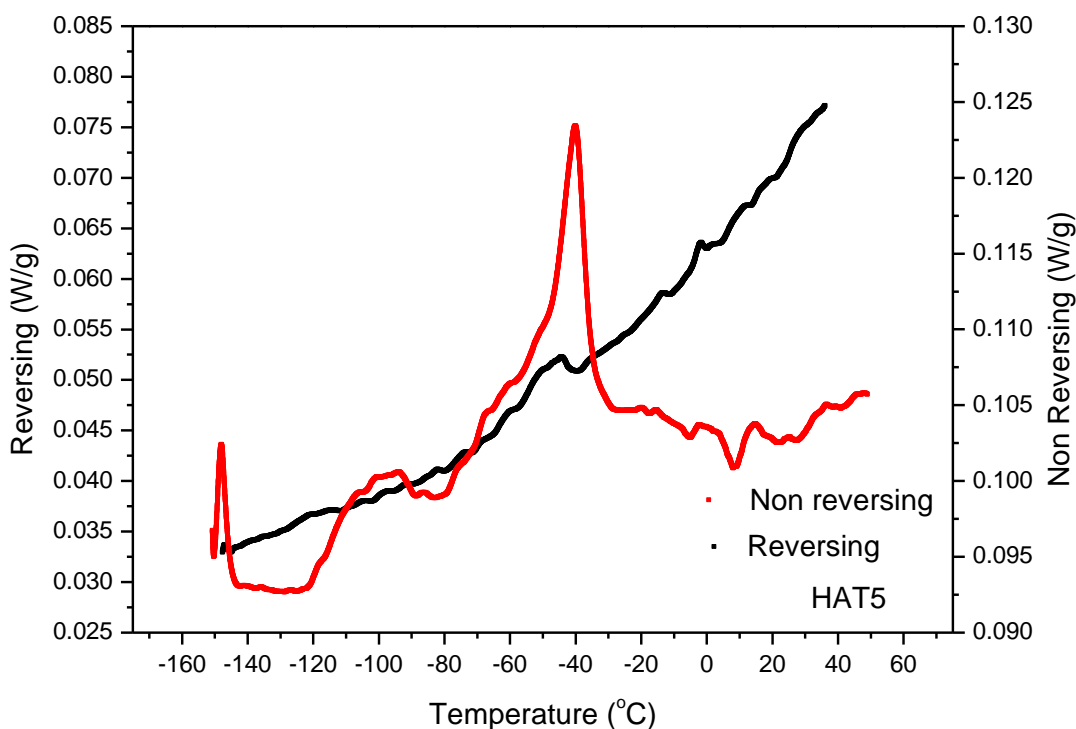
3.4.2.2 MDSC

Αναφέραμε στα αποτελέσματα του DSC ότι παρουσίαζε ενδιαφέρον να αναλυθεί το σήμα κοντά στην υαλώδη μετάβαση που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC, χρησιμοποιώντας την τεχνική MDSC. Αυτό οφειλόταν στο ότι στα αποτελέσματα των DSC μετρήσεων δεν ήταν δυνατή η αναγνώριση της υαλώδους μετάβασης, με αποτέλεσμα να μην γνωρίζουμε εάν είχαμε δύο υαλώδεις μεταβάσεις ή την ύπαρξη μιας υαλώδους μετάβασης η οποία πραγματοποιείται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Παρακάτω δίνονται οι μετρήσεις MDSC των κυψελίδων HAT5 και HAT6, όπου εμφανίζεται η αντιστρεπτή (μαύρη γραμμή) και μη αντιστρεπτή (κόκκινη γραμμή) συνιστώσα.



Σχήμα 7



Σχήμα 8

Παρατηρούμε ότι και στα δύο δείγματα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου -100°C , έχουμε έντονη την συμβολή στο τελικό σήμα από την μη αντιστρεπτή συνιστώσα. Αντιθέτως, κοντά στους -50°C για το HAT6 και -45°C για το HAT5, έχουμε συμβολή και από τις δύο συνιστώσες, αντιστρεπτή και μη αντιστρεπτή, με το HAT5 να έχει εντονότερη την συμβολή της μη αντιστρεπτής συνιστώσας. Αυτό υποδεικνύει ότι το τμήμα στους -100°C στην DSC μέτρηση δεν οφείλεται σε φαινόμενα που έχουν να κάνουν με την υαλώδη μετάβαση, αλλά σε φαινόμενα που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τον χρόνο. Το σήμα στους -50°C για το HAT6 και -45°C για το HAT5 δεν μπορούμε με βεβαιότητα να πούμε ότι οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση καθώς έχουμε συμβολή και από τη μη αντιστρεπτή συνιστώσα και αν παρατηρήσει κανείς καλύτερα θα δει ότι το σήμα της αντιστρεπτής συνιστώσας δεν είναι βηματική, αλλά πιο πολύ σαν μια κορυφή. Επομένως, δεν μπορεί να βγει έναν καθαρό συμπέρασμα για την υαλώδη μετάβαση των υπό μελέτη υλικών, HAT5 και HAT6. Προφανώς, για τον λόγο αυτό δεν γίνανε υπολογισμοί της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σε κανένα δείγμα HATn.

3.4.2.3 TSDC

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική TSDC ήταν πολλές. Για λόγους συγκριτικούς και ευκολίας στην ανάγνωση θα παρουσιαστούν δύο ομάδες αποτελεσμάτων. Στην μία θα είναι όλα τα HATn όπου θα συγκρίνονται ως προς την θερμοκρασία $T_{\text{polarisation}}$ και στην άλλη

ομάδα αποτελεσμάτων θα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του καθαρού HAT6 σε σχέση με τα περιορισμένα σε AAO HAT6. Τέλος, θα δοθούν τα αποτελέσματα των τμηματικών πολώσεων.

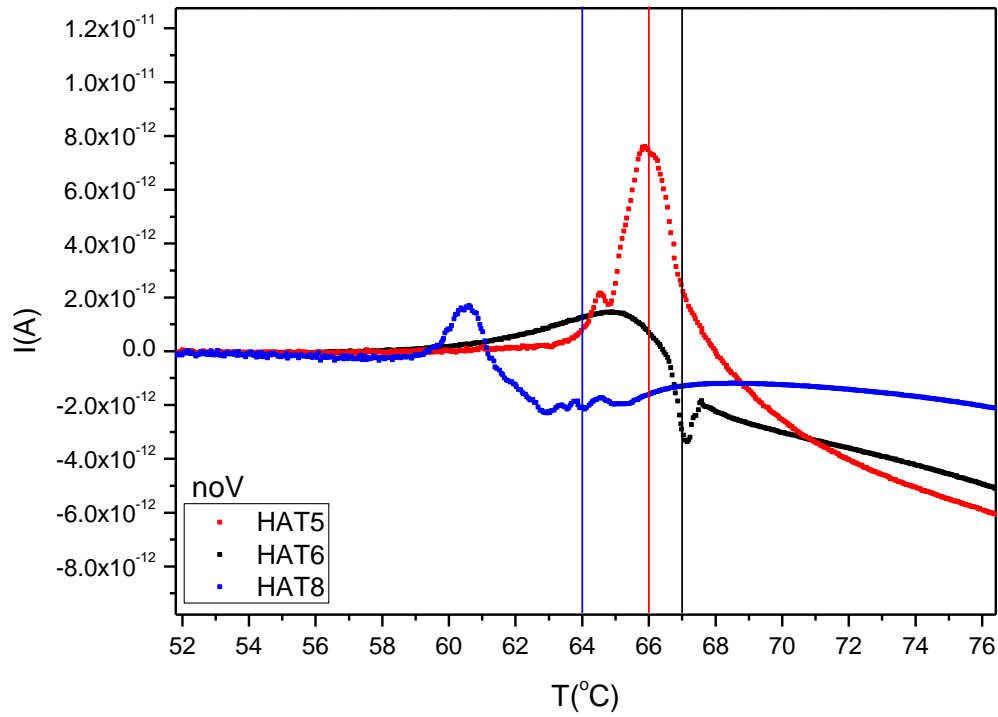
Πριν από τις μετρήσεις αυτές θα δοθούν οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την εφαρμογή κάποιου πεδίου σε κάποια θερμοκρασία. Αυτές οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πάντα πρώτα, πριν τις μετρήσεις με εφαρμογή κάποιου πεδίου για να χρησιμοποιηθούν ως baseline για τις άλλες μετρήσεις.

Σε αυτό το σημείο θα ήταν καλό να τονιστεί ότι όλες οι μετρήσεις TSDC με πεδίο έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την διάμετρο του πυκνωτή και το πεδίο που εφαρμόστηκε. Στις μετρήσεις χωρίς πεδίο η κανονικοποίηση ήταν μόνο ως προς τη διάμετρο των πυκνωτών. Στις μετρήσεις σε φιλμ AAO η κανονικοποίηση ήταν ως προς τη διάμετρο και το πεδίο.

3.4.2.3.1 Μετρήσεις χωρίς εφαρμογή πεδίου

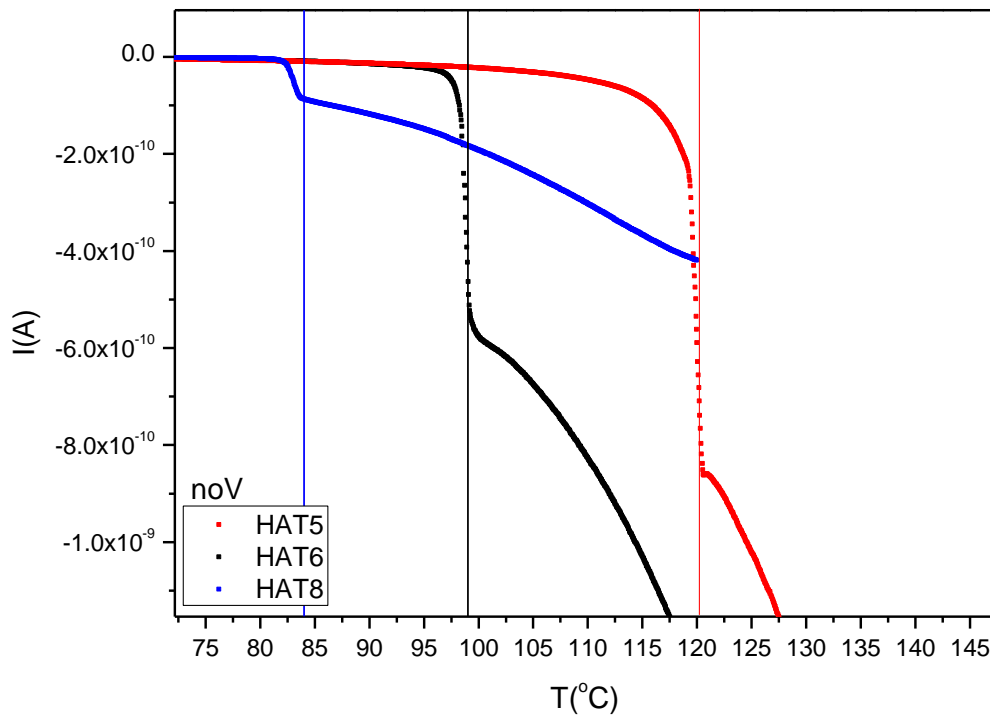
Παρατηρούμε ότι αν εστιάσουμε κοντά στις θερμοκρασίες που είχαμε βρει κατά την θέρμανση των κυψελίδων στο DSC, η τεχνική TSDC δίνει σήμα στις ίδιες θερμοκρασίες ακόμα και αν δεν πολώσουμε τους πυκνωτές. Αυτό είναι κάτι μη συνηθισμένο για την τεχνική αυτή που βασίζεται στην αποπόλωση περιοχών που έχουν πολωθεί κατά την ψύξη. Οι κάθετες γραμμές υποδεικνύουν την θερμοκρασία μετάβασης που βρέθηκαν στο DSC.

Παρακάτω είναι το θερμόγραμμα στη μετάβαση από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική περιοχή φάσεων κατά την θέρμανση.



Σχήμα 9

Παρακάτω είναι το θερμόγραμμα στη μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην ισότροπη περιοχή φάσεων κατά την θέρμανση.



Σχήμα 10

Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην ψύξη, όμως τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται εδώ, αφού άλλωστε μας ενδιαφέρουν τα αποτελέσματα στη θέρμανση και όχι στην ψύξη στο TSDC.

Παρατηρούμε ότι στην μετάβαση από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική περιοχή έχουμε την παρουσία κορυφών ή 'συντονισμών', ενώ στην μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην ισότροπη περιοχή έχουμε την απότομη μείωση του ρεύματος. Αυτό υποδεικνύει ότι στην μετάβαση από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική περιοχή, η μικρή αύξηση της κινητικότητας των δομών που είχαν σχηματιστεί στην ψύξη επιτρέπει σε πιθανά φορτία που είχαν εγκλωβιστεί μέσα στον όγκο του υπό μελέτη υλικού να απελευθερωθούν. Αντίστοιχα, η μεγάλη μείωση του σήματος στη μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην ισότροπη φάση υποδεικνύει την κατάρρευση των εξαγωνικών στηλών και τα μόρια πλέον δεν σχηματίζουν δομές με κάποια τάξη.

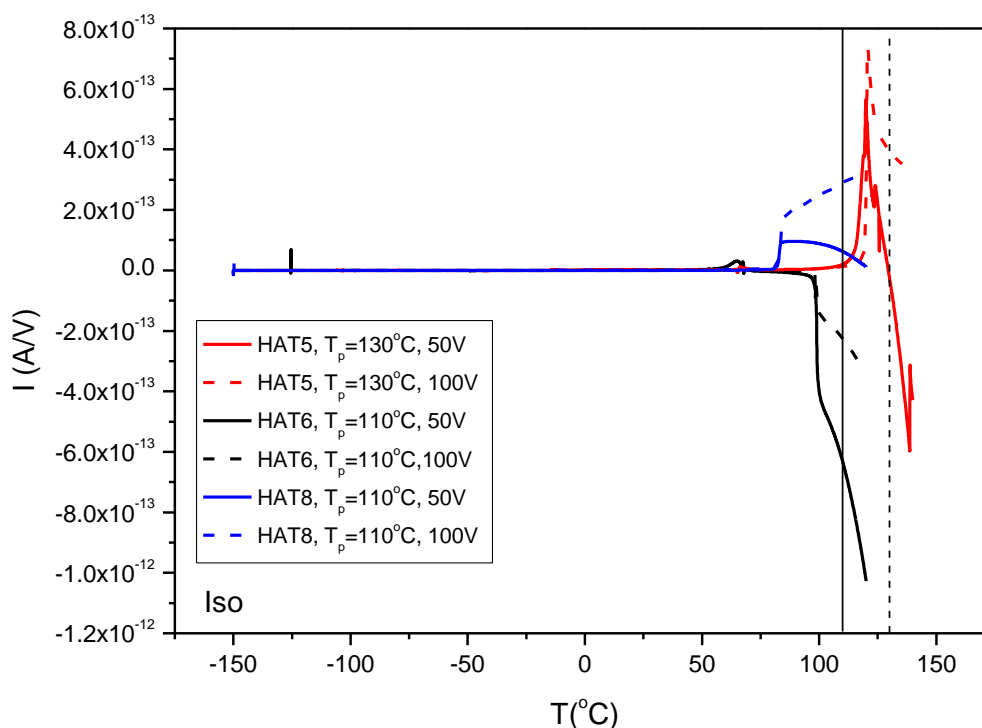
3.4.2.3.2 Μετρήσεις καθαρού HAT5, HAT6 και HAT8 με εφαρμογή πεδίου

Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι συγκριτικές μετρήσεις των καθαρών HATn, οι οποίες είναι χωρισμένες ανάλογα με την φάση στην οποία είναι το υλικό όταν ξεκινάει η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στην περίπτωση της ολικής πόλωσης.

3.4.2.3.2.1 Πόλωση στην ισοτροπική φάση

Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους 110°C (HAT6, HAT8) και με διακεκομμένη η θερμοκρασία πόλωσης στους 130°C (HAT5). Τα υλικά είχαν διαφορετική θερμοκρασία εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου λόγω του ότι έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες αλλαγής φάσης από την υγροκρυσταλλική στην ισοτροπική.

Το συνολικό θερμόγραμμα δίνεται παρακάτω:

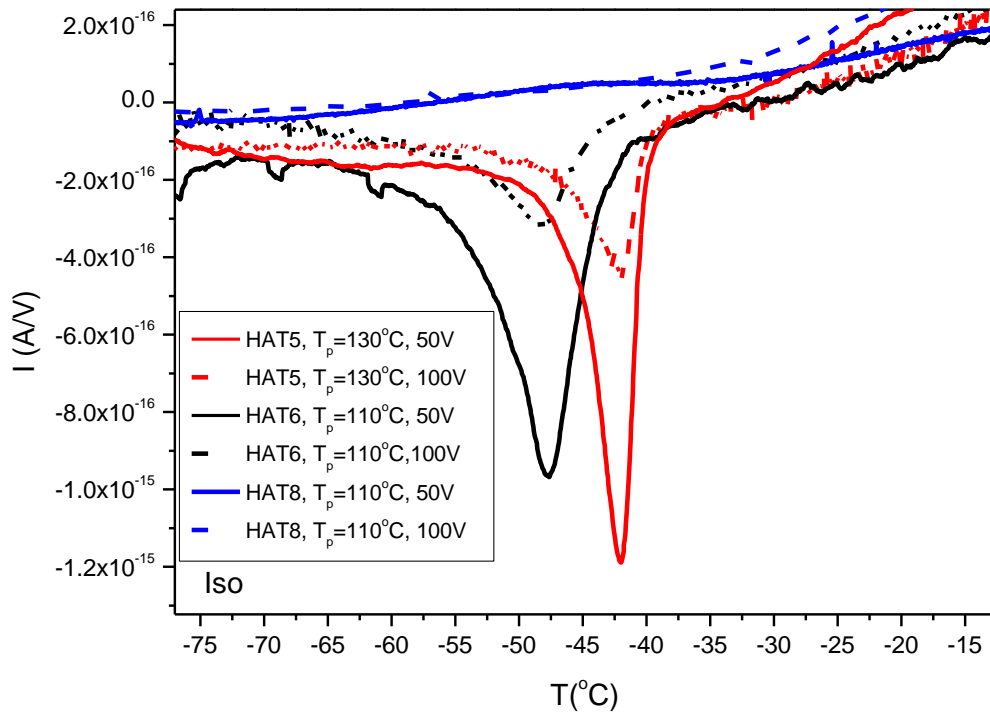


Σχήμα 11

Εστιάζοντας στις αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε την παρουσία αρνητικών κορυφών περίπου στους -42°C για το HAT5 και -48°C για το HAT6. Το HAT8 δεν εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά στις θερμοκρασίες αυτές. Αν συγκρίνουμε τις μετρήσεις του TSDC με τις μετρήσεις του DSC και MDSC, όπου τα HAT6 και HAT5 δώσανε μια κορυφή, ενώ το HAT8 δεν έδωσε, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι το σήμα που παίρνουμε στις TSDC μετρήσεις σχετίζεται με το σήμα που παρατηρείται στο DSC.

Οι αρνητικές αυτές κορυφές ρεύματος αποπόλωσης εμφανίζονται σε κάθε μέτρηση ολικής πόλωσης, όπως θα φανεί στα παρακάτω αποτελέσματα, ακόμα και αν πολώσουμε στην υγροκρυσταλλική ή κρυσταλλική φάση.

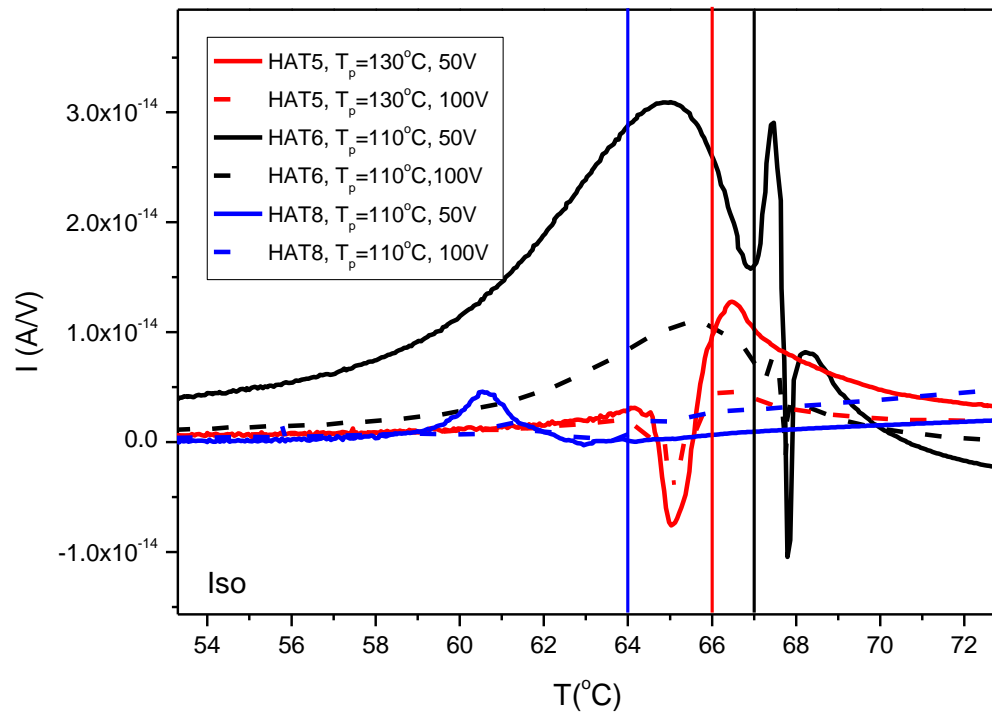
Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι τα πειραματικά σημεία έχουν υποστεί επεξεργασία με smoothing ώστε να είναι πιο καθαρά στην ανάγνωση λόγω του θορύβου.



Σχήμα 12

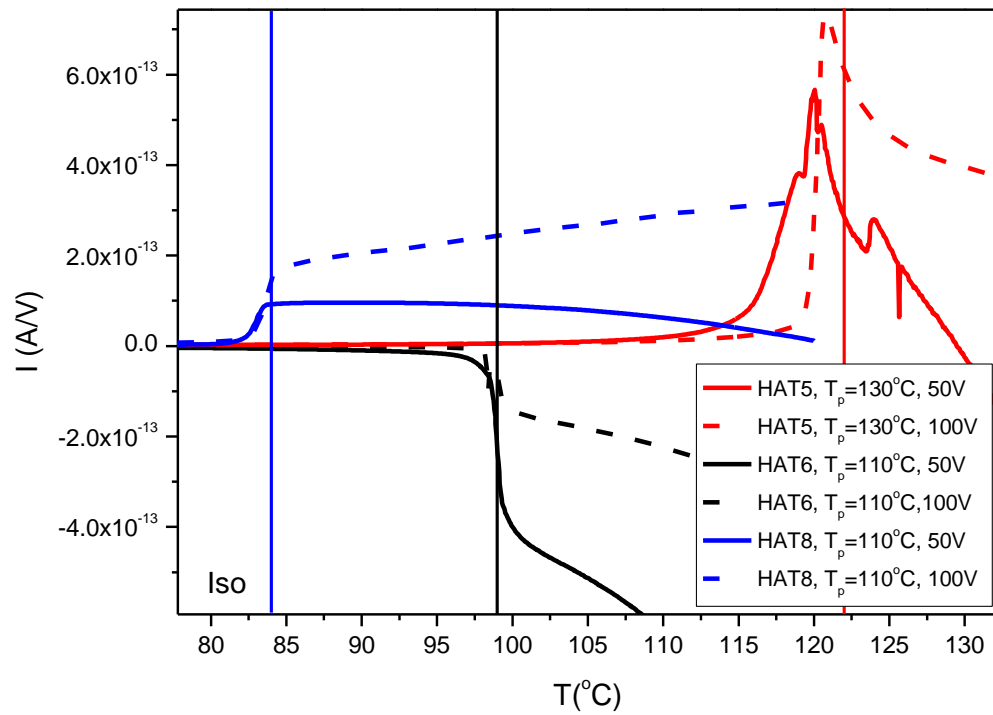
Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση (κρυσταλλική σε υγροκρυσταλλική) παρατηρούμε ότι τα HAT6 και HAT5 δίνουν έναν συντονισμό, ο οποίος δεν είναι εμφανής στο HAT8, το οποίο δίνει μια κορυφή που ακολουθείται από αύξηση του ρεύματος αποπόλωσης. Οι συνεχόμενες γραμμές δείχνουν τις θερμοκρασίες μετάβασης του κάθε υλικού από τις μετρήσεις DSC.

Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ένταση του πεδίου σε όλα τα HATn έχουμε μείωση του ρεύματος αποπόλωσης. Επίσης, παρατηρείται ότι η συμπεριφορά της πρώτης κορυφής για τα HAT6 και HAT5 είναι ίδια με αυτή στις αρνητικές θερμοκρασίες με την αρνητική κορυφή ρεύματος αποπόλωσης, με την μείωση του σήματος με αύξηση του πεδίου.



Σχήμα 13

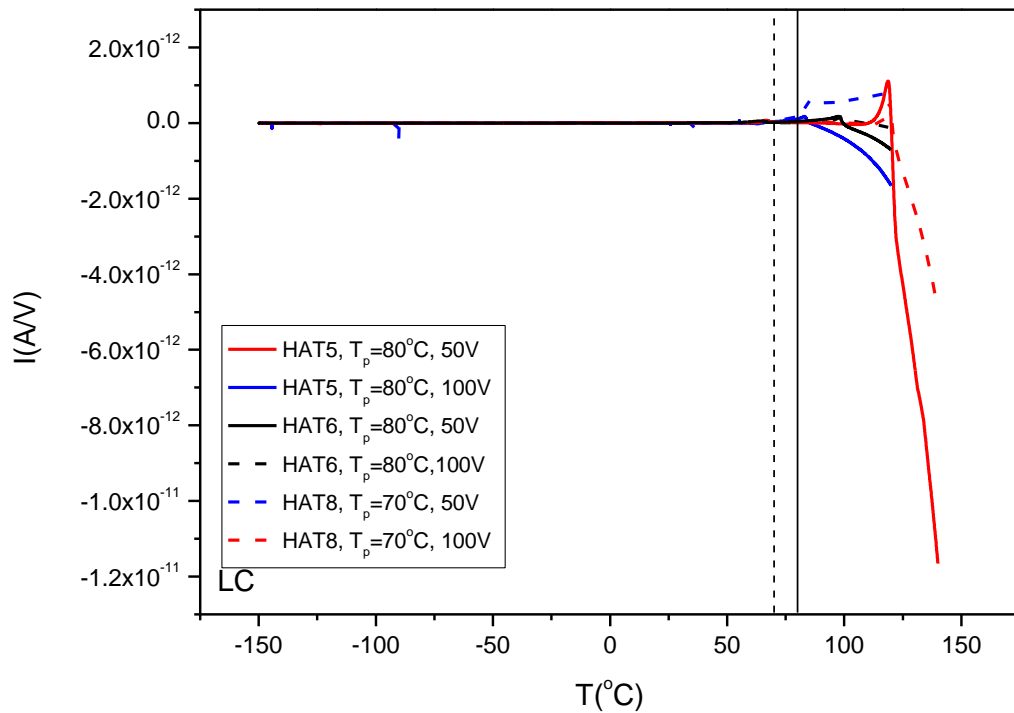
Εστιάζοντας στη δεύτερη μετάβαση (υγροκρυσταλλική σε ισότροπη) παρατηρούμε ότι το HAT8 και HAT6 έχουν μια βηματική αλλαγή στο ρεύμα (αύξηση και μείωση αντίστοιχα). Το HAT5 αυξάνεται απότομα και έπειτα μειώνεται με μια κορυφή. Σε όλα τα δείγματα έχουμε αύξηση του σήματος με την αύξηση της πόλωσης. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η μέτρηση χωρίς πεδίο σε όλα τα δείγματα έδινε απότομη μείωση του σήματος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι μόνο το HAT6 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, ενώ τα HAT5 και HAT8 διαφέρουν.



Σχήμα 14

3.4.2.3.2.2 Πόλωση στην υγροκρυσταλλική φάση

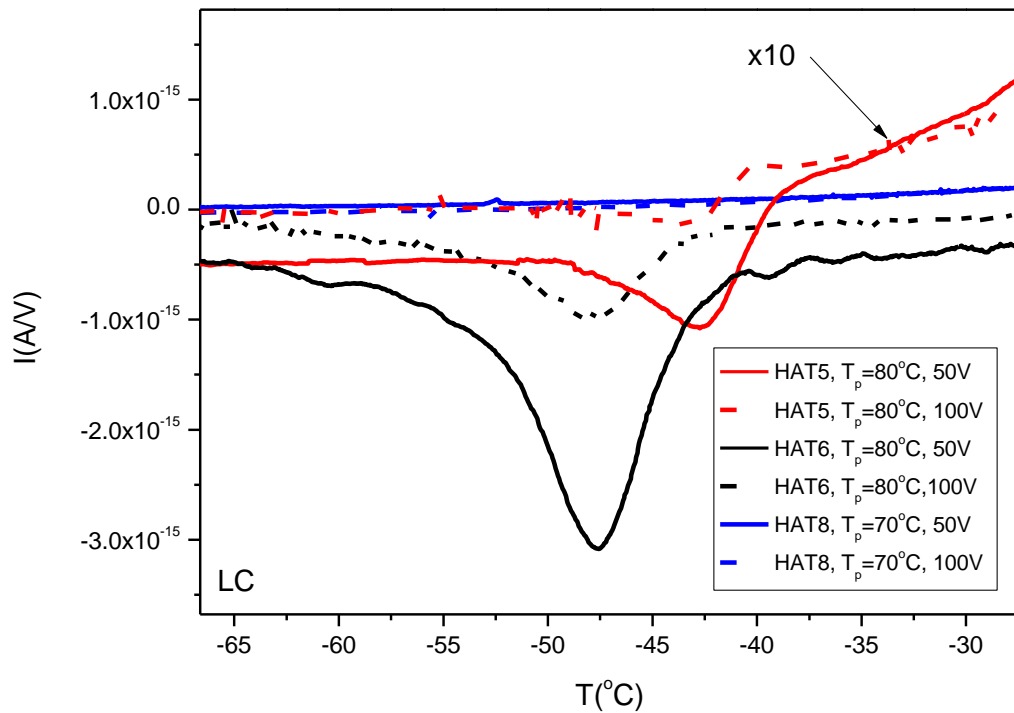
Οι συνολικές μετρήσεις δίνονται παρακάτω. Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους 80°C (HAT6 και HAT5) και με διακεκομμένη η θερμοκρασία πόλωσης στους 70°C (HAT8). Η διαφορά στη θερμοκρασία πόλωσης οφείλεται και πάλι στις διαφορετικές θερμοκρασίες μεταβάσεων.



Σχήμα 15

Εστιάζοντας στις αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε ότι τα HAT6 και HAT5 δίνουν μια αρνητική κορυφή ρεύματος, ενώ το HAT8 δεν δίνει κάποια κορυφή. Αυτό είχε παρατηρηθεί και στην ολική πόλωση στην ισοτροπική φάση.

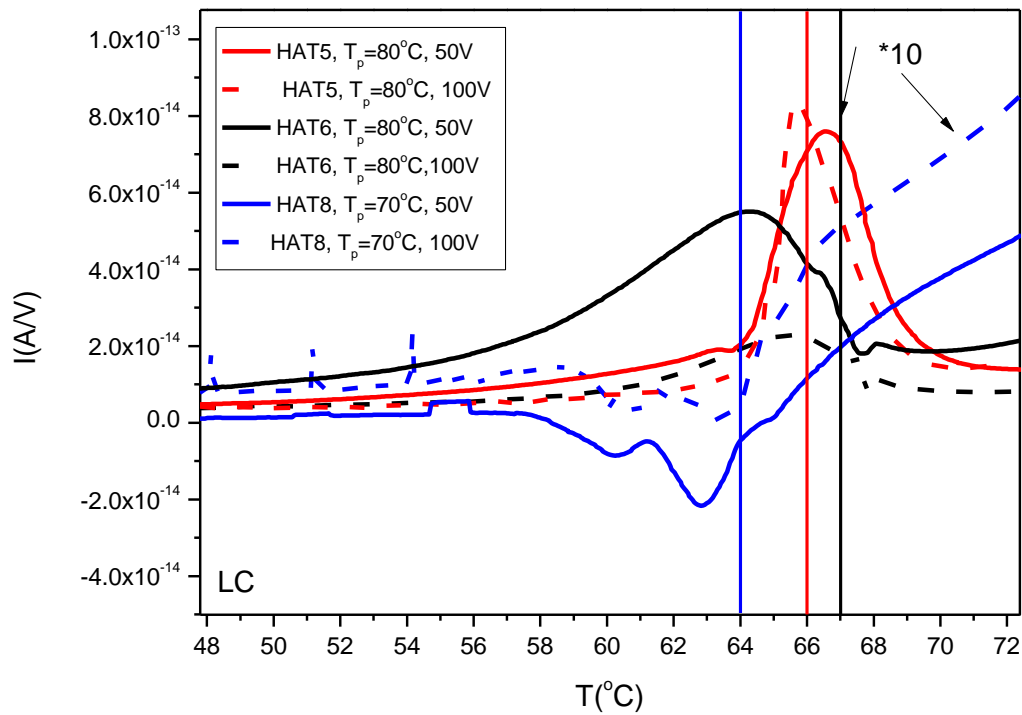
Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι επειδή τα πειραματικά σημεία του HAT5 ήταν κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερη, για αυτό τα πολλαπλασιάσαμε με έναν παράγοντα 10, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Όλα τα σημεία έχουν υποστεί smoothing για να είναι πιο εύκολα στην ανάγνωση.



Σχήμα 16

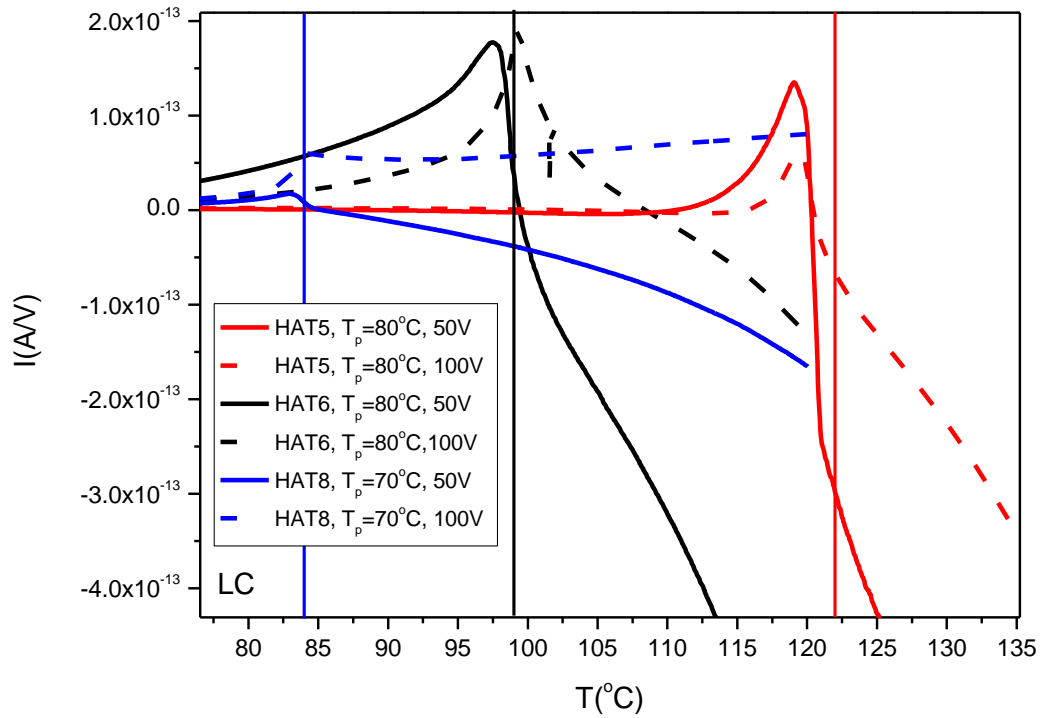
Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση παρατηρούμε ότι τα HAT6 και HAT5 δίνουν κορυφές. Το HAT6 δίνει έναν συντονισμό, μετά την κορυφή που δεν δίνουν τα άλλα δείγματα. Το HAT8 δίνει ένα αδύνατο σήμα ρεύματος, αν και στην θερμοκρασία μετάβασης παρατηρείται μια αλλαγή.

Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι τα πειραματικά σημεία των HAT5 και HAT8 ήταν πολύ μικρότερα σε τάξη μεγέθους από το HAT6 και για αυτό πολλαπλασιάστηκαν με έναν παράγοντα 10 για να είναι εύκολα στην ανάγνωση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17

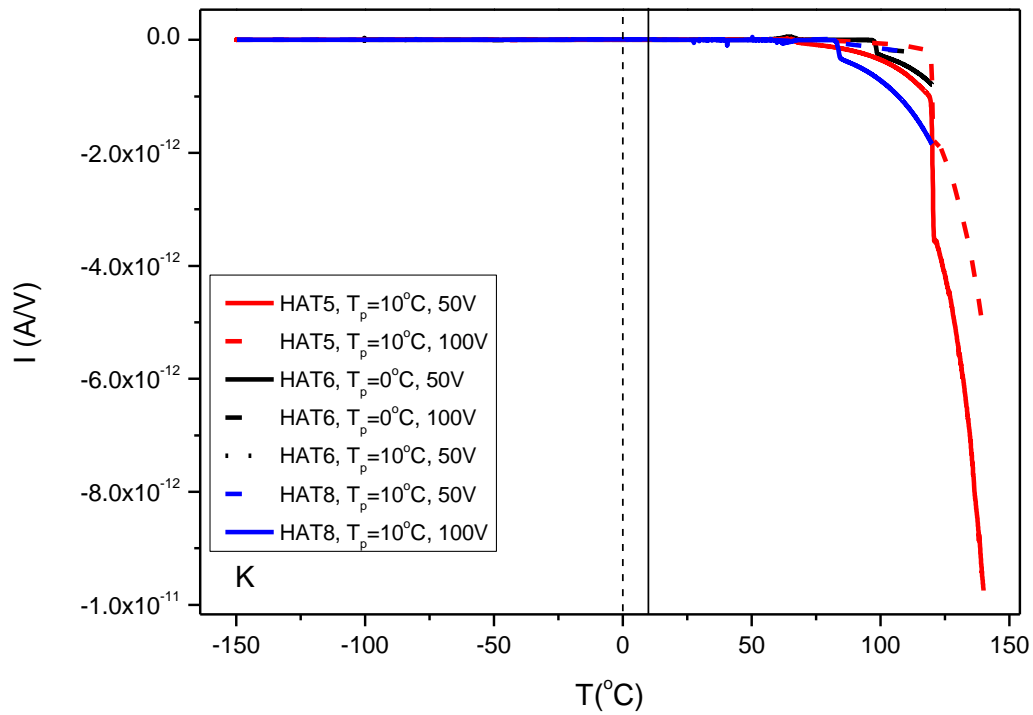
Εστιάζοντας στη δεύτερη μετάβαση τα HAT6 και HAT5 παρουσιάζουν μια παρόμοια συμπεριφορά, με την ύπαρξη κορυφής και μείωση του ρεύματος. Στο HAT8 το ρεύμα διαφέρει στις δύο πολώσεις. Στα 50V μειώνεται, ενώ στα 100V αυξάνεται. Είναι αξιοσημείωτο το ότι παρόλο που έχουμε μετρήσεις που δεν είχαμε εφαρμογή πεδίου στην ισοτροπική φάση, έχουμε σήμα το οποίο διαφέρει από τις μετρήσεις χωρίς ηλεκτρικό πεδίο. Τέλος, τα HAT6 και HAT5 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στη μετάβαση.



Σχήμα 18

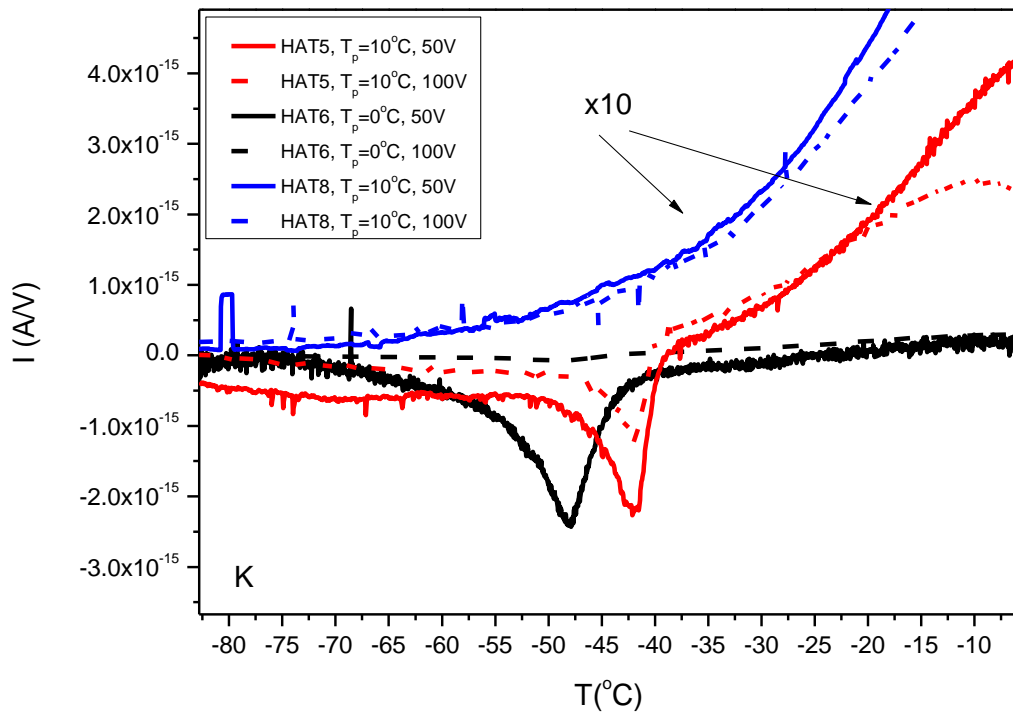
3.4.2.3.2.3 Πόλωση στην κρυσταλλική φάση

Οι συνολικές μετρήσεις δίνονται παρακάτω. Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους 10°C (HAT5 και HAT8) και με διακεκομμένη η θερμοκρασία πόλωσης στους 0°C (HAT6).



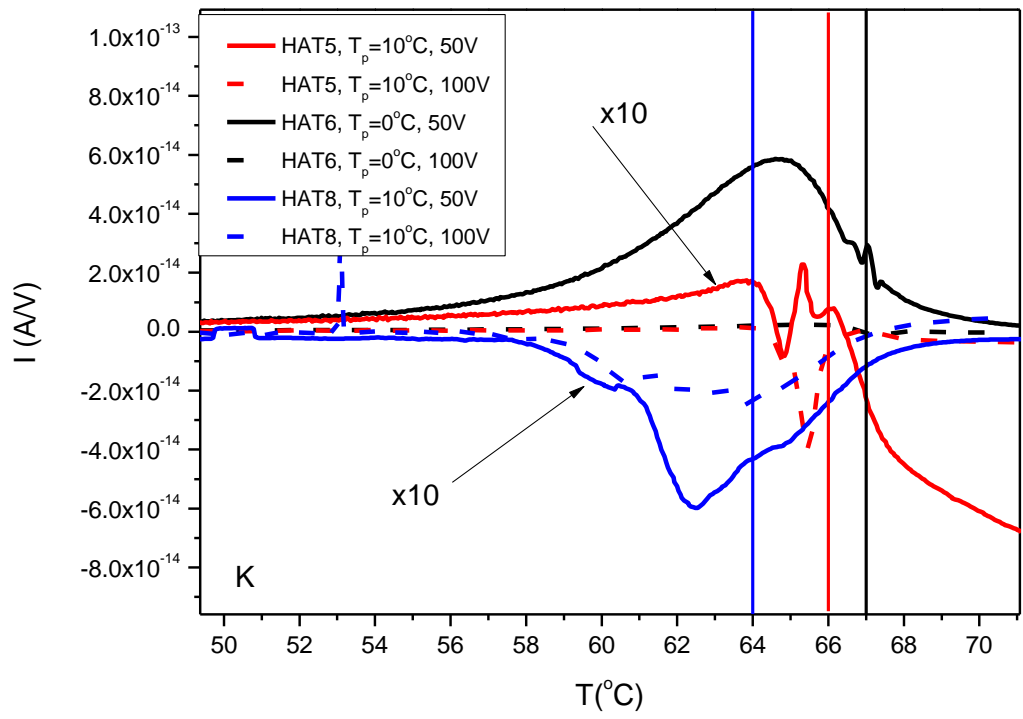
Σχήμα 19

Εστιάζοντας στις αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε την ύπαρξη αρνητικής κορυφής στα HAT6 και HAT5. Το HAT8 δεν δίνει αρνητική κορυφή ρεύματος, αποτέλεσμα που συμπίπτει με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Στο HAT5 οι δύο κορυφές ταυτίζονται ασχέτως με την πόλωση, ενώ στο HAT6 με την αύξηση της πόλωσης έχουμε μεγάλη μείωση του ρεύματος αποπόλωσης. Οι μετρήσεις του HAT5 και HAT8 πολλαπλασιάστηκαν με έναν παράγοντα 10 για να είναι πιο εύκολες στην ανάγνωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.



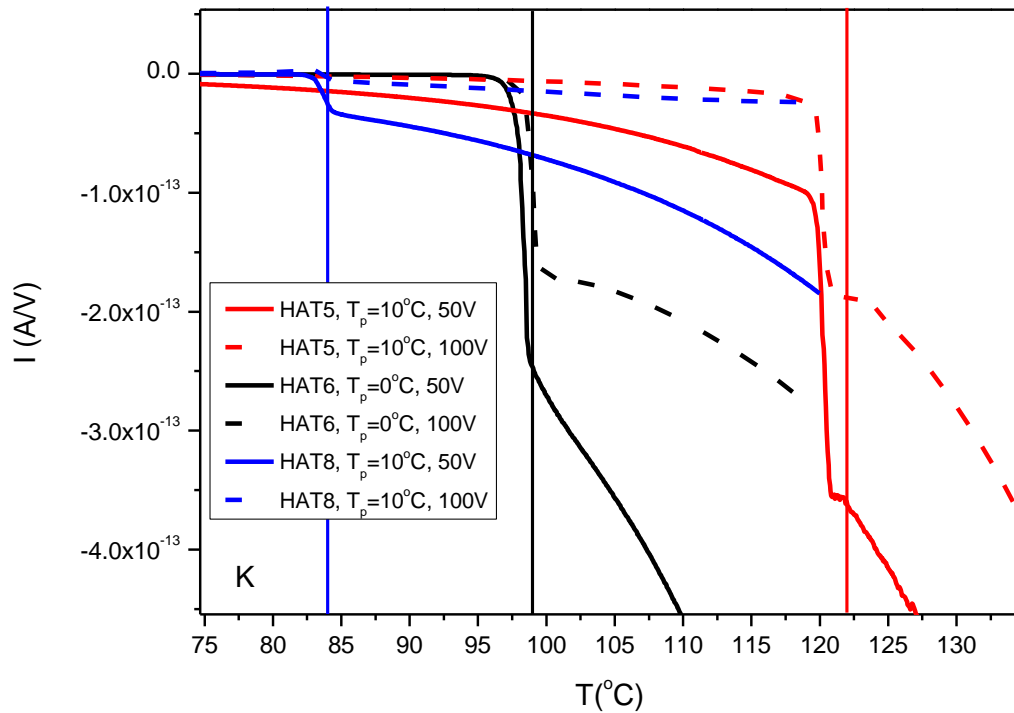
Σχήμα 20

Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα δίνουν σήμα που ταυτίζεται με τα αποτελέσματα του DSC. Κι εδώ παρατηρείται ξανά ότι η αύξηση του πεδίου οδηγεί με μικρότερο σήμα. Οι μετρήσεις του HAT5 και HAT8 πολλαπλασιάστηκαν με έναν παράγοντα 10 για να είναι πιο εύκολες στην ανάγνωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. Πρέπει να τονιστεί εδώ το γεγονός ότι τα δείγματα είχαν πολωθεί σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που παρουσιάζονται στο Σχήμα 21, αλλά παρόλα αυτά έχουμε απόκριση. Βέβαια, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι ακόμα και χωρίς την εφαρμογή κάποιου πεδίου, τα δείγματα δίνουν σήμα στην μετάβαση από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση.



Σχήμα 21

Εστιάζοντας στη δεύτερη μετάβαση παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα έχουμε μια βηματική μείωση του ρεύματος, η οποία ταυτίζεται με τα αποτελέσματα του DSC. Το σήμα είναι παρόμοιο με αυτό στις μετρήσεις χωρίς την εφαρμογή πεδίου.



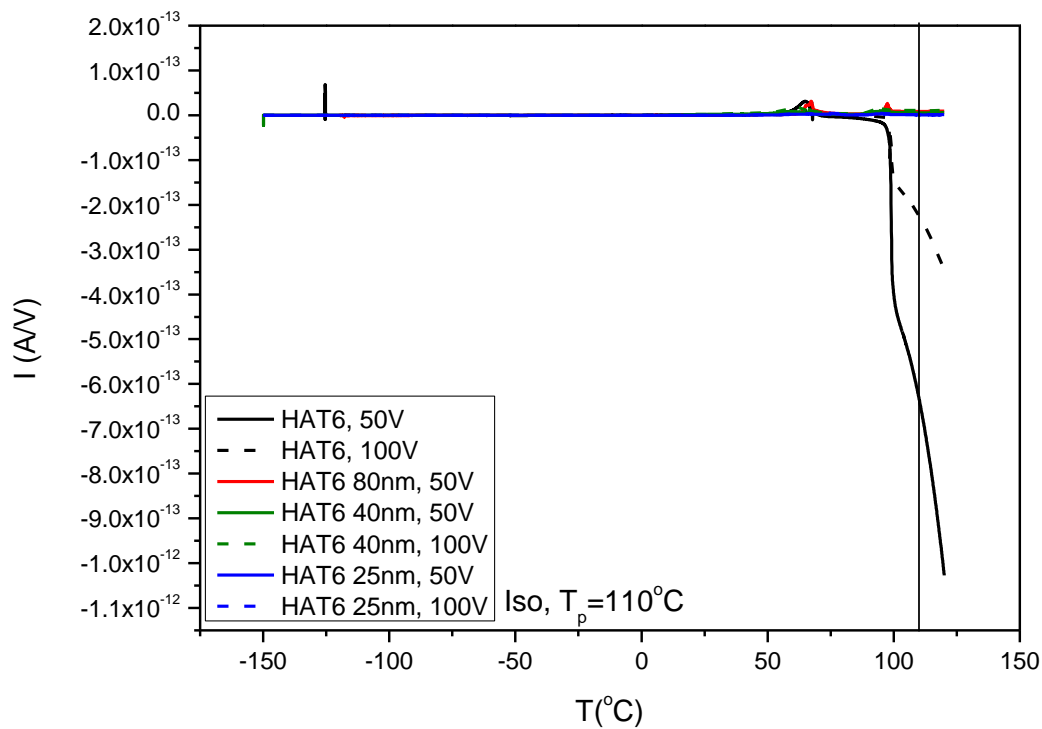
Σχήμα 22

3.4.2.3.3 HAT6 και περιορισμένο HAT6 σε πόρους AAO 80,40 και 25nm

Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι συγκριτικές μετρήσεις του καθαρού HAT6 σε σύγκριση με το περιορισμένο HAT6 σε πόρους AAO 80,40 και 25nm, οι οποίες είναι χωρισμένες ανάλογα με την φάση στην οποία είναι το υλικό όταν ξεκινάει η εφαρμογή της πόλωσης στην περίπτωση της ολικής πόλωσης.

3.4.2.3.3.1 Πόλωση σε ισοτροπική περιοχή

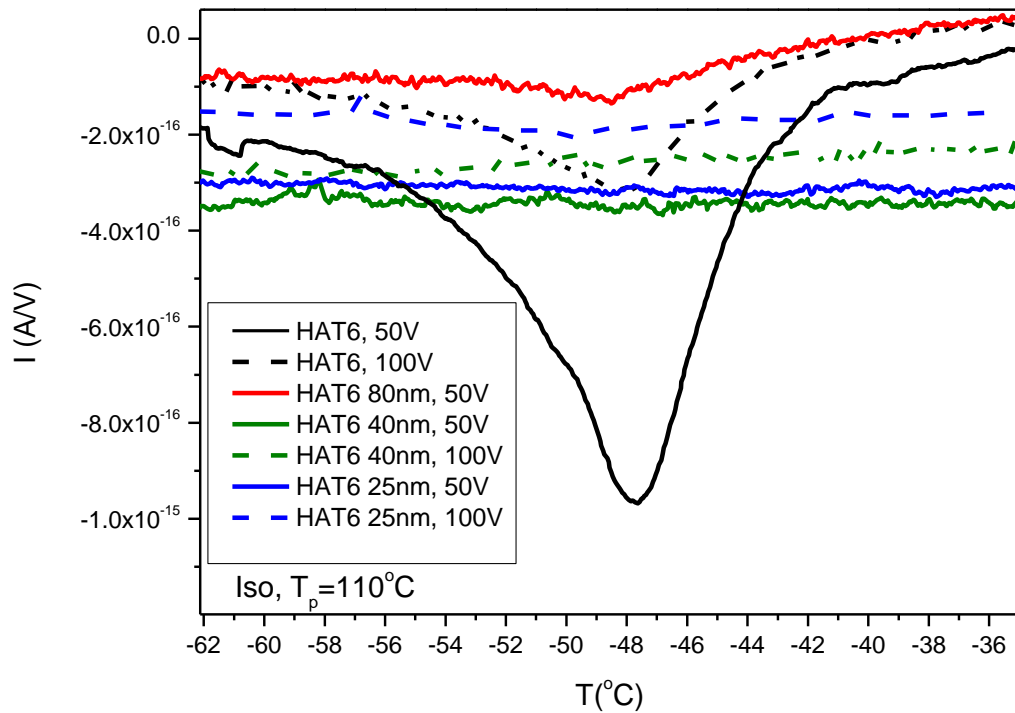
Οι συνολικές μετρήσεις δίνονται παρακάτω. Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους 110°C .



Σχήμα 23

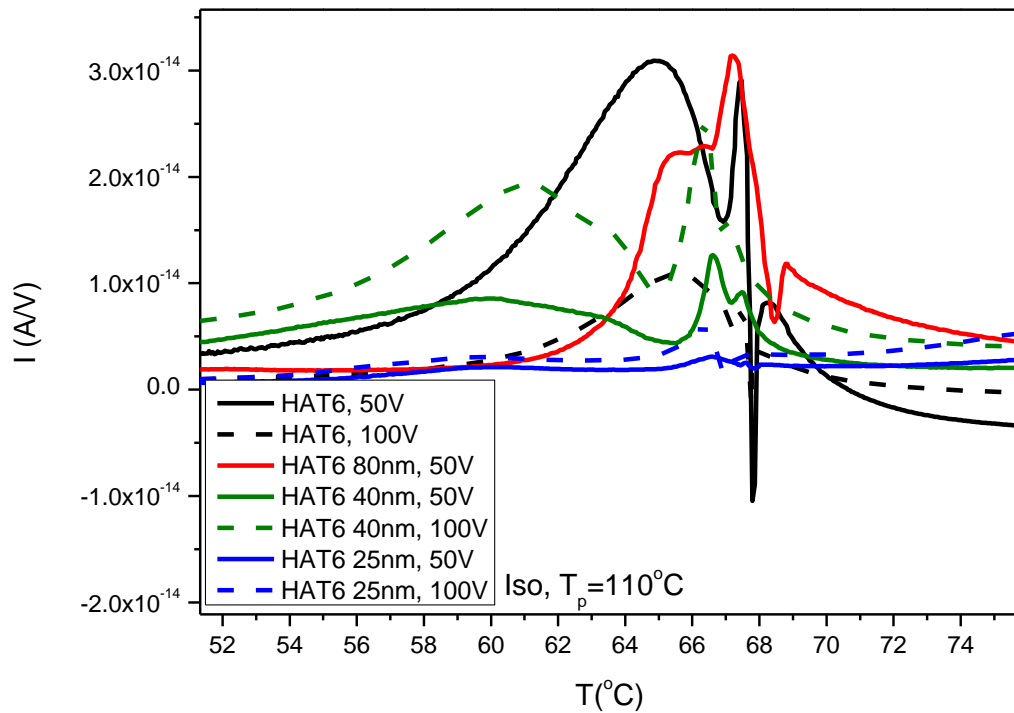
Εστιάζοντας σε αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε ξανά την αρνητική κορυφή ρευμάτων αποπόλωσης για το HAT6, όμως με την αύξηση του περιορισμού, τα περιορισμένα δείγματα δεν δίνουν την κορυφή αυτήν. Μόνο το δείγμα σε πόρους 80nm δίνει ένα μικρό σήμα. Αυτό μας υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός που μας δίνει την ανάποδη κορυφή ρευμάτων αποπόλωσης στις αρνητικές αυτές θερμοκρασίες, περιορίζεται με τον περιορισμό και καταπιέζεται πλήρως με την αύξηση του περιορισμού.

Έχουμε κάνει smoothing στα πειραματικά σημεία.



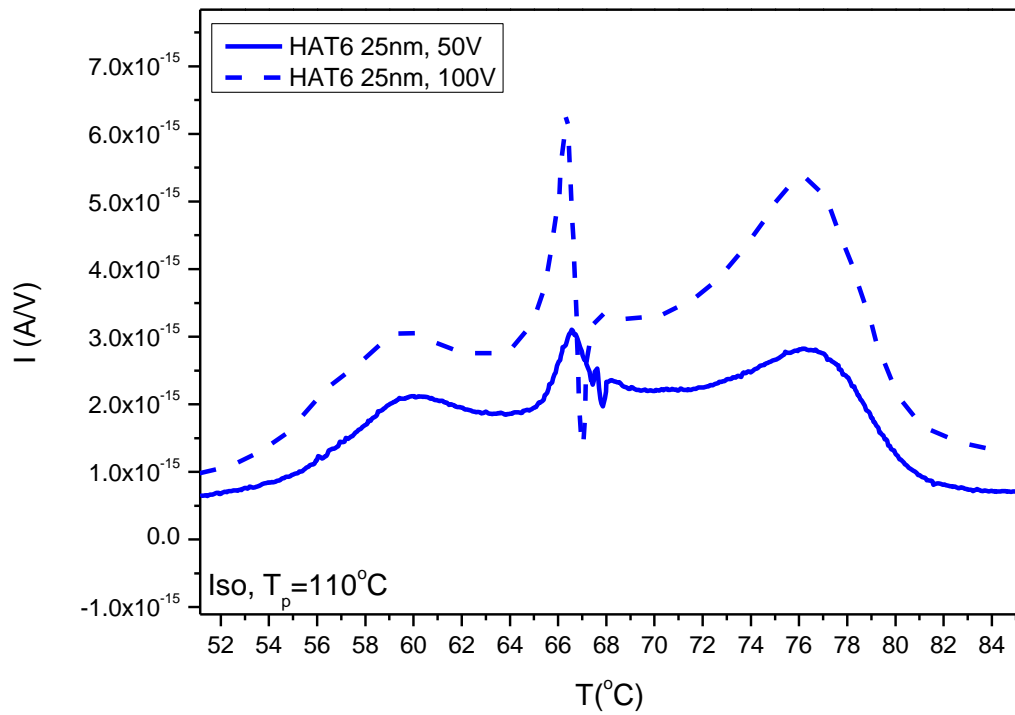
Σχήμα 24

Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση παρατηρούμε τις κορυφές μεταβάσεων. Είναι άξιο προσοχής το γεγονός ότι το HAT6 με την αύξηση του πεδίου έχει μείωση του σήματος, ενώ στο περιορισμένο HAT6 το σήμα αυξάνεται (HAT6 25 και 40nm). Τέλος, παρατηρούμε ότι παρόλο που περιορίσαμε το HAT6, όλα τα δείγματα δίνουν στις ίδιες θερμοκρασίες τον συντονισμό, που θεωρούμε ότι είναι η αλλαγή φάσης.



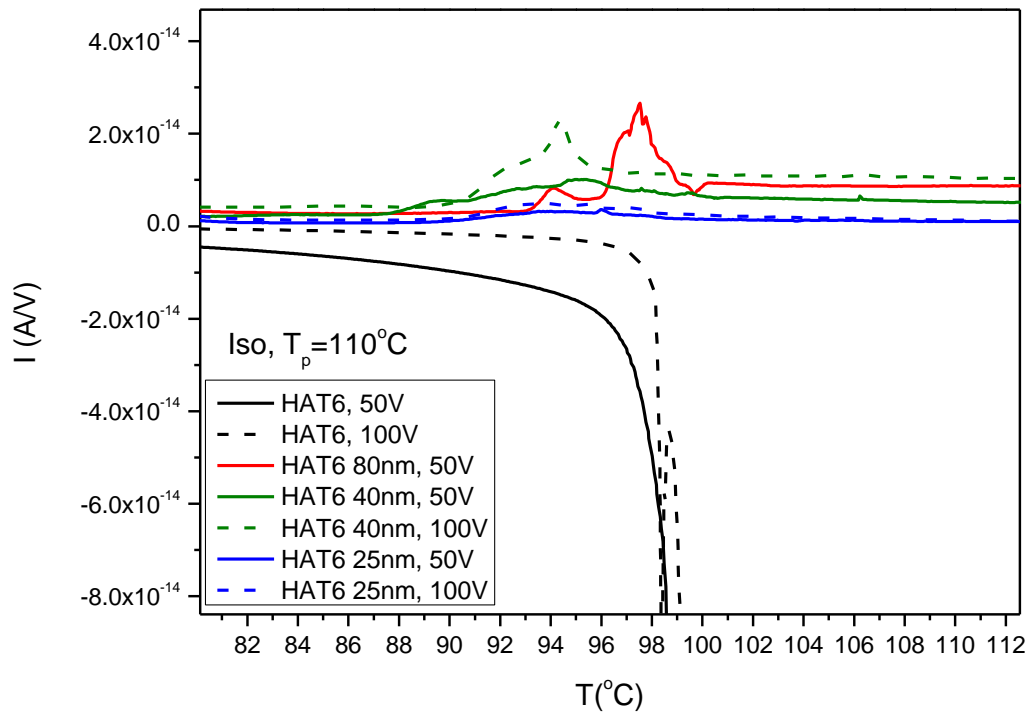
Σχήμα 25

Είναι αξιοσημείωτο ότι το HAT6 σε 25nm δίνει για τάση 100V δύο κορυφές, πριν και μετά, την θερμοκρασία μετάβασης. Η Krause παρατήρησε ότι σε DSC μετρήσεις δισκοτικού υγρού κρυστάλλου, παρόμοιο με αυτόν που μελετάται εδώ, περιορισμένος μέσα σε AAO νανοπόρους είχε διαχωρισμό της κορυφής αλλαγής φάσης καθώς αυξανόταν ο περιορισμός, δηλαδή μειωνόταν η διάμετρος των πόρων [15]. Το αποτέλεσμα των μετρήσεων επιβεβαιώνουν το αποτέλεσμα της Krause.



Σχήμα 26

Εστιάζοντας στη δεύτερη μετάβαση παρατηρούμε ότι παρόλο που το HAT6 δίνει απότομη πτώση του ρεύματος αποπόλωσης, τα περιορισμένα σε AAO νανοπόρους δείγματα διατηρούν σταθερό το ρεύμα αποπόλωσης.

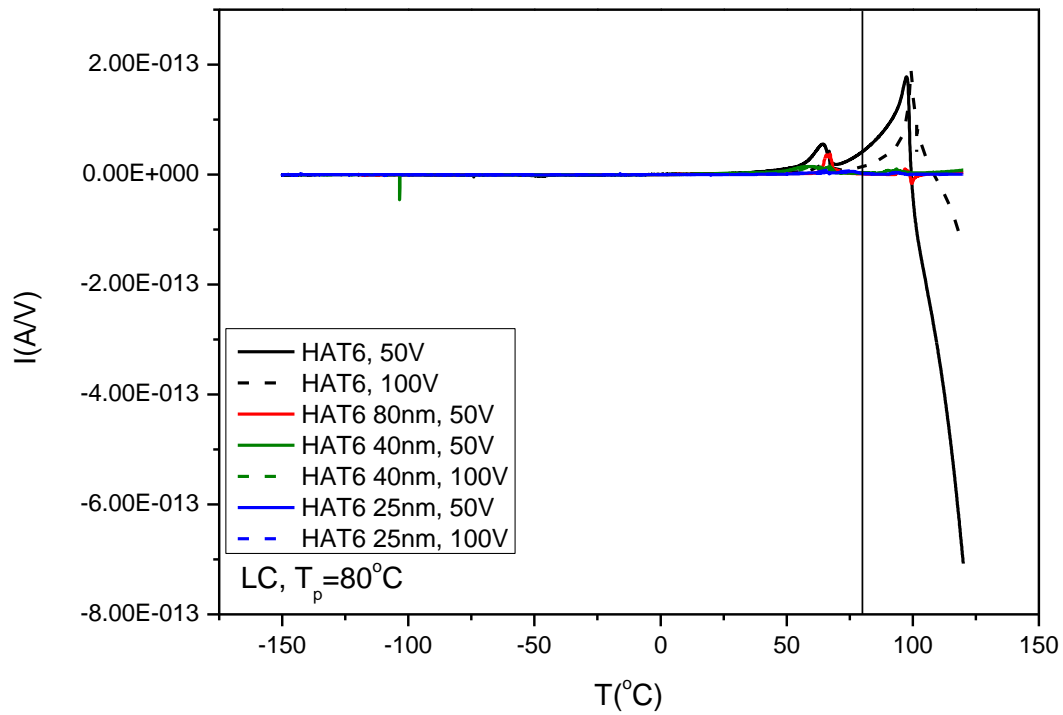


Σχήμα 27

Η διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων στους νανοπόρους σε σχέση με το καθαρό υλικό, μελετήθηκε με την κατασκευή πυκνωτή HAT6 με πολυιμίδιο ως σπλισμούς Παράρτημα Γ.3 και Γ.4. Το πολυιμίδιο είναι γνωστό ότι μπλοκάρει τη διέλευση φορτίων και άρα να επηρεάσει το σήμα που μπορούμε να πάρουμε από το υλικό. Το αποτέλεσμα που πήραμε από τον πυκνωτή πολυιμιδίου ήταν ίδιο με αυτό στα περιορισμένα σε νανοπόρους δείγματα, δηλαδή το σήμα στην ισοτροπική φάση διατηρούνταν σταθερό. Έτσι, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι οι ΑΑΟ νανοπόροι μπλοκάρουν το σήμα που παίρνουμε από το υλικό όπως το πολυιμίδιο.

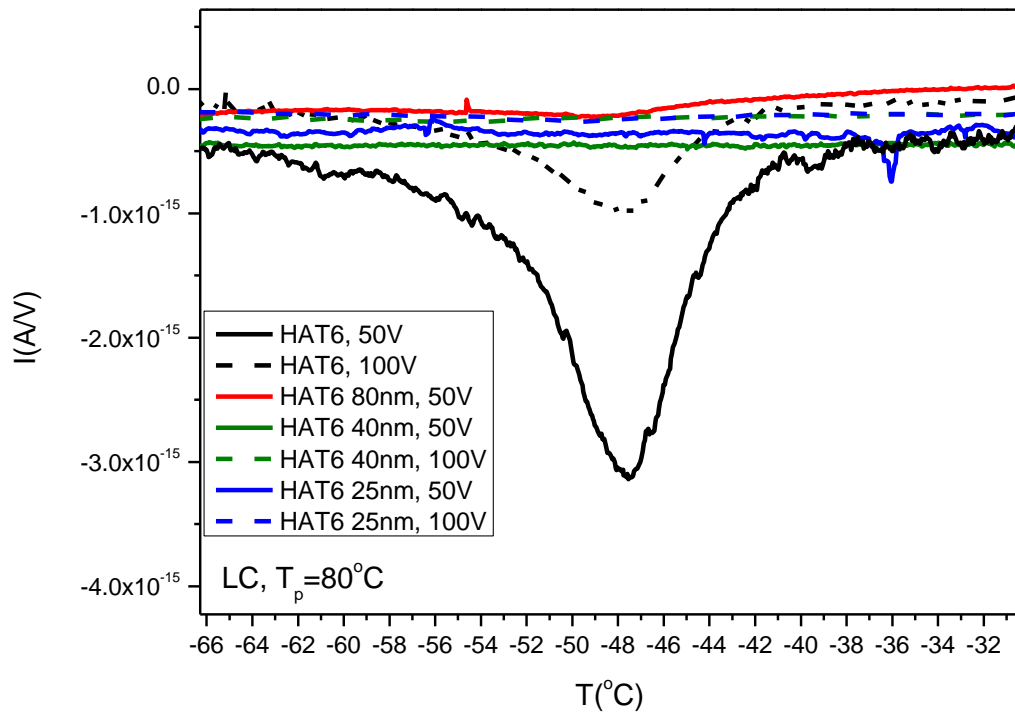
3.4.2.3.3.2 Πόλωση σε υγροκρυσταλλική περιοχή

Οι συνολικές μετρήσεις δίνονται παρακάτω. Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους $80^{\circ}C$.



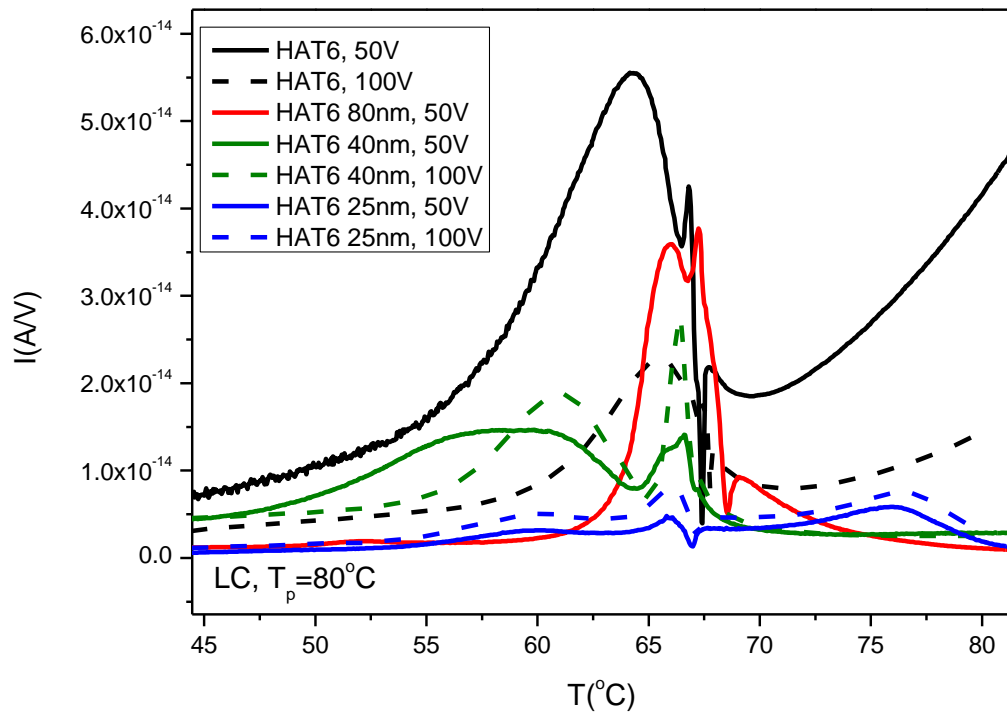
Σχήμα 28

Εστιάζοντας σε αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε την αρνητική κορυφή ρεύματος η οποία εμφανίζεται μόνο στο HAT6 και αμυδρά στο HAT6 80nm. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ίδιο με αυτό όταν πολώσουμε στην ισοτροπική φάση, όπως στο Σχήμα 24.



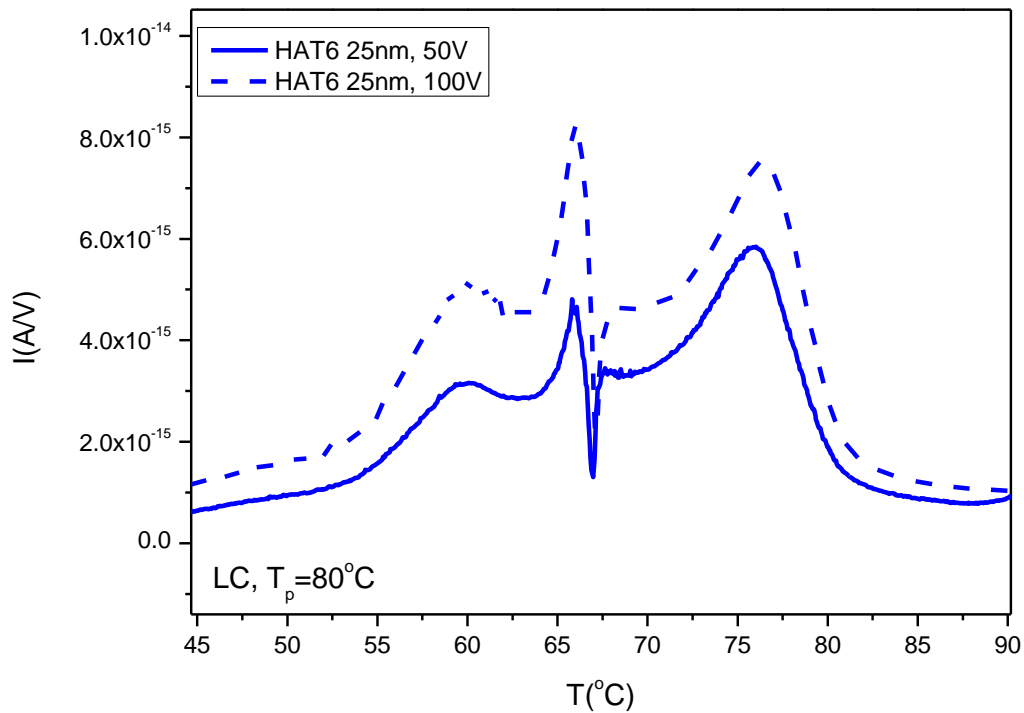
Σχήμα 29

Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά με όταν πολώσουμε στην ισοτροπική περιοχή. Το σήμα των περιορισμένων HAT6 και πάλι αυξάνεται με την αύξηση του πεδίου (HAT6 40 και 25nm), σε αντίθεση με το HAT6 και η εμφάνιση των διπλών κορυφών στο HAT6 25nm είναι πιο εμφανής.



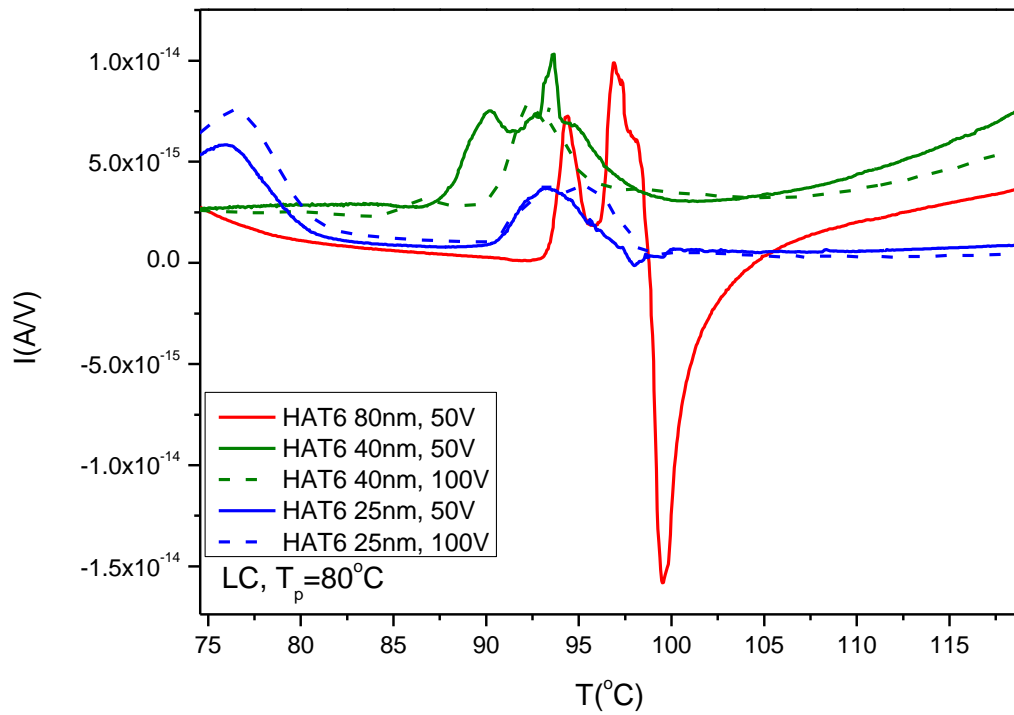
Σχήμα 30

Παρακάτω δίνονται οι μετρήσεις μόνο με το HAT6 25nm για να είναι πιο ευδιάκριτη η διάσπαση αυτή. Τα αποτελέσματα και πάλι συμφωνούν με αυτά τις βιβλιογραφίας [15].



Σχήμα 31

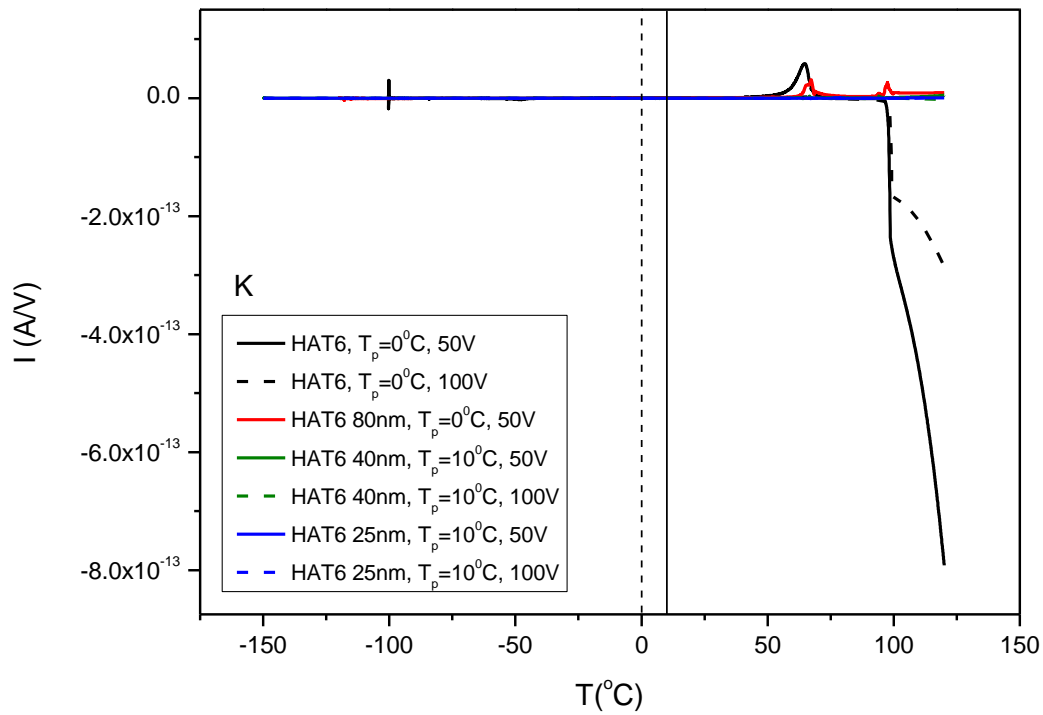
Εστιάζοντας στη δεύτερη μετάβαση παρόλο που το δοκίμιο δεν είχε πολωθεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μετάβαση ενώ θα έπρεπε να μοιάζει με την μέτρηση χωρίς πεδίο. Η μέτρηση με το HAT6 δεν δίνεται εδώ, διότι η κλίμακα της ήταν πολύ μεγαλύτερη και δεν θα προσέφερε κάποια περαιτέρω πληροφορία. Υπενθυμίζουμε ότι στο HAT6 το σήμα αυξανόταν σε μια κορυφή και μετά μειωνόταν (η μέτρηση αυτή υπάρχει και παραπάνω στις συγκριτικές γραφικές των HATn). Τα περιορισμένα HAT6 δίνουν παρόμοιο σήμα μεταξύ τους και στο τέλος είτε σταθεροποιούνται (HAT6 25nm) είτε αυξάνονται ελαφρώς (HAT6 80 και 40nm). Αυτό παρατηρήθηκε και όταν πολώσαμε στην ισοτροπική φάση και το αποτέλεσμα συμφωνεί με τον πυκνωτή HAT6 με πολυμίδιο.



Σχήμα 32

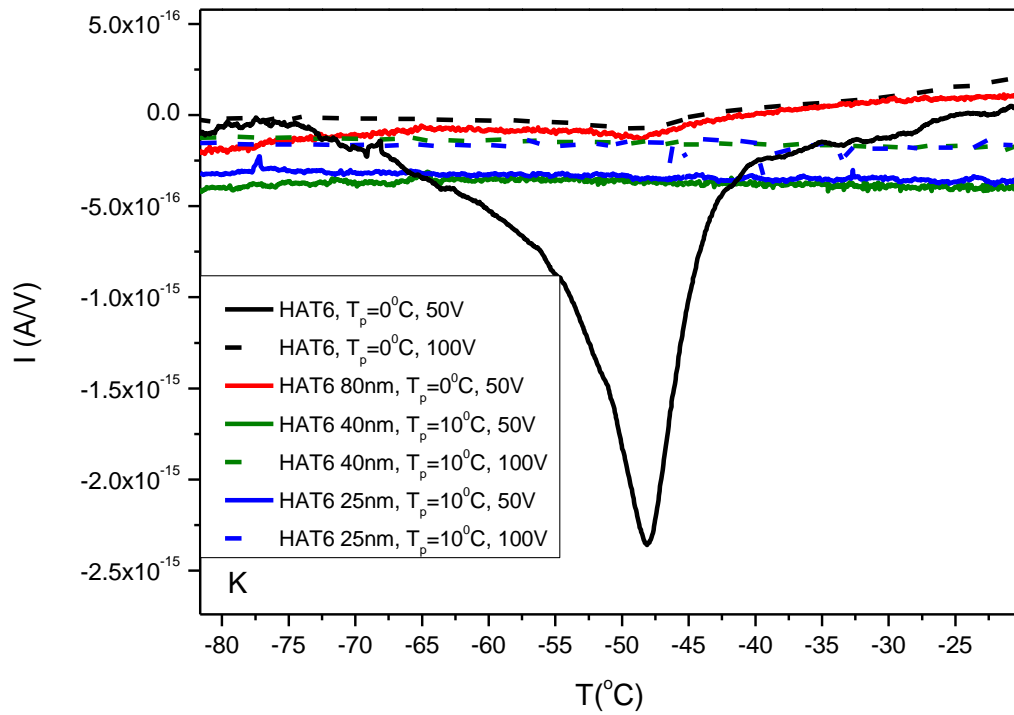
3.4.2.3.3 Πόλωση σε κρυσταλλική περιοχή

Οι συνολικές μετρήσεις δίνονται παρακάτω. Με συνεχόμενη μαύρη γραμμή δηλώνεται η θερμοκρασία πόλωσης στους 10°C και με διακεκομμένη μαύρη γραμμή η θερμοκρασία πόλωσης στους 0°C .



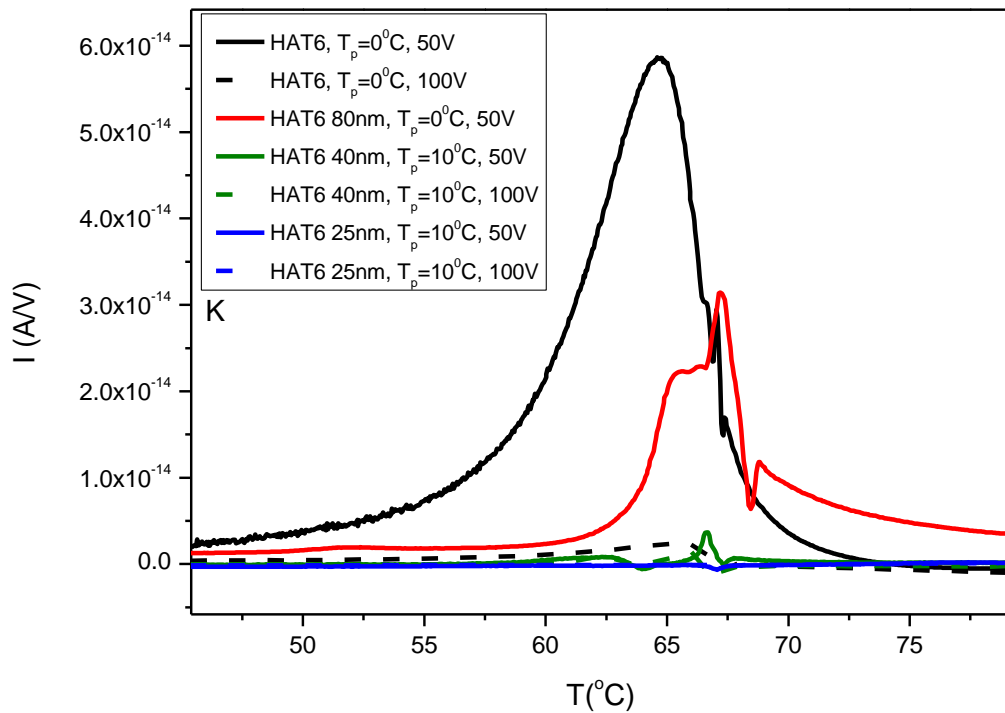
Σχήμα 33

Εστιάζοντας σε αρνητικές θερμοκρασίες παρατηρούμε την αρνητική κορυφή ρεύματος η οποία εμφανίζεται μόνο στο HAT6 και αμυδρά στο HAT6 80nm. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ίδιο με αυτό όταν πολώσουμε στην ισοτροπική και υγροκρυσταλλική φάση, όπως στα Σχήματα 24 και 29.



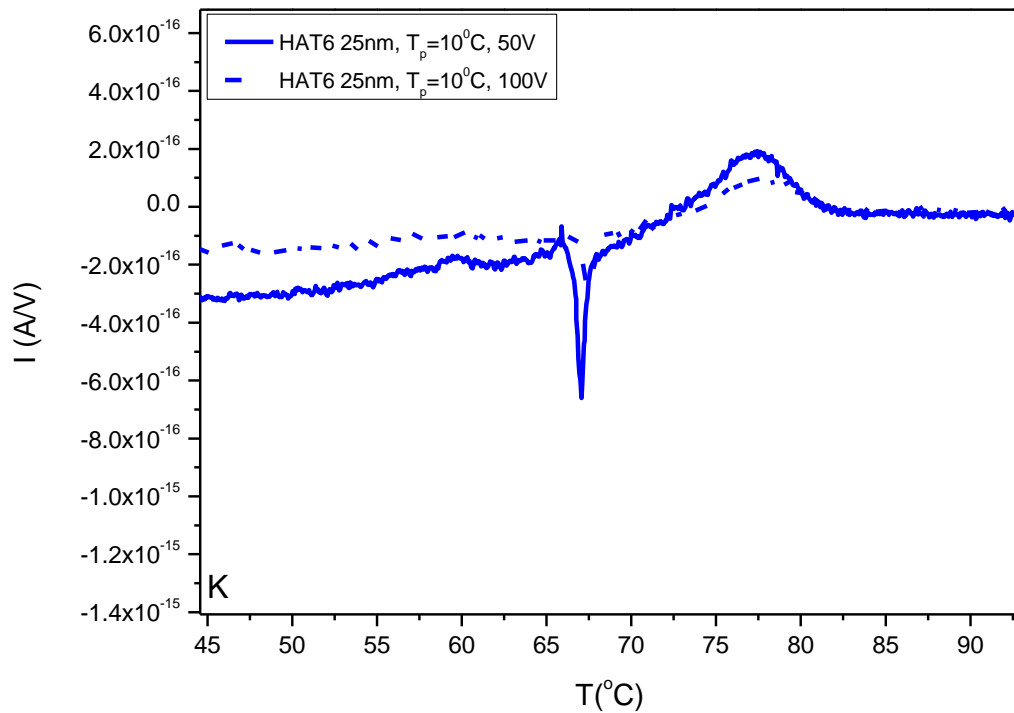
Σχήμα 34

Εστιάζοντας στην πρώτη μετάβαση παρόλο που το δοκίμιο δεν είχε πολωθεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μετάβαση ενώ θα έπρεπε να μοιάζει με την μέτρηση χωρίς πεδίο. Βέβαια, το σήμα είναι πολύ μικρότερο ειδικά στα πολύ περιορισμένα δείγματα (40 και 25nm).



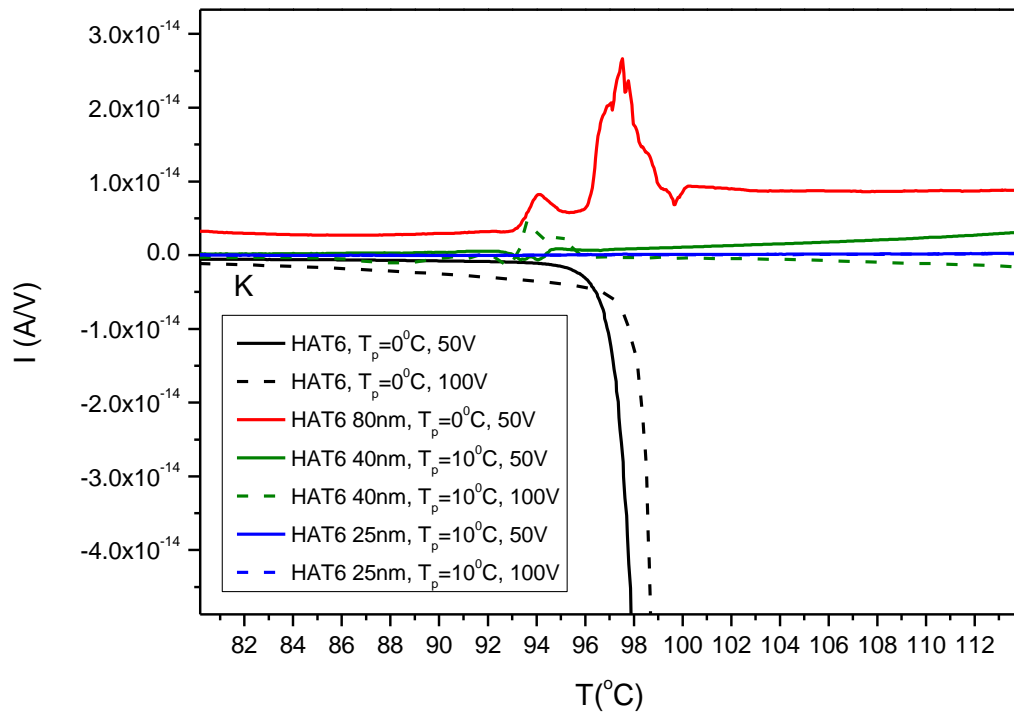
Σχήμα 35

Παρακάτω δίνονται οι μετρήσεις μόνο με το HAT6 25nm για να είναι πιο ευδιάκριτη η διάσπαση των κορυφών. Παρατηρούμε ότι η μικρή θερμοκρασία πόλωσης μειώνει αισθητά το σήμα της κορυφής, αλλά αμυδρά φαίνεται η ύπαρξη της διπλής κορυφής. Τα αποτελέσματα και πάλι συμφωνούν με αυτά τις βιβλιογραφίας [15].



Σχήμα 36

Εστιάζοντας στην δεύτερη μετάβαση παρόλο που το δοκίμιο είχε πολωθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μετάβαση. Η μέτρηση με το HAT6 είναι παρόμοια με αυτή χωρίς πεδίο, δηλαδή έχουμε της απότομη μείωση του σήματος. Τα περιορισμένα HAT6 δίνουν παρόμοιο σήμα μεταξύ τους και στο τέλος σταθεροποιούνται. Αυτό παρατηρήθηκε και όταν πολώσαμε στην ισοτροπική φάση και το αποτέλεσμα συμφωνεί με τον πυκνωτή HAT6 με πολυιμίδιο.



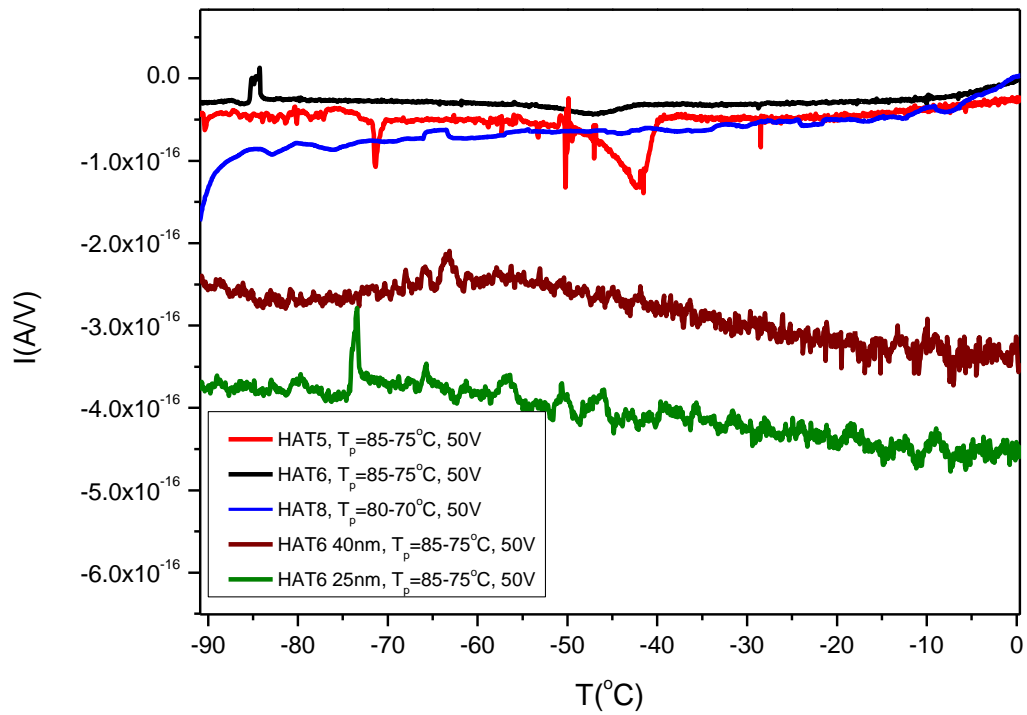
Σχήμα 37

3.4.2.3.4 Τμηματικές πολώσεις

3.4.2.3.4.1 HAT5, HAT6, HAT8 HAT6 40nm και HAT6 25nm πόλωση 50V στην υγροκρυσταλλική φάση

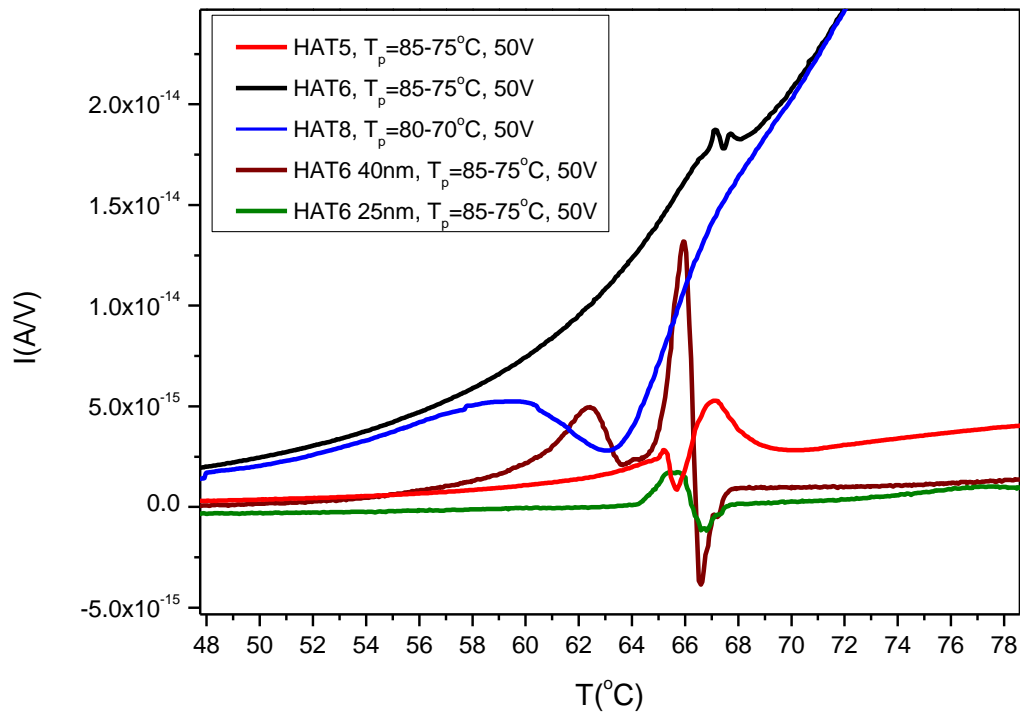
Από τα παραπάνω αποτελέσματα είχαμε μια εικόνα της συμπεριφοράς των δειγμάτων στην ολική πόλωση. Ενδιαφέρον είχε να παρατηρήσει κανείς τα αποτελέσματα μιας τμηματικής πόλωσης, ώστε να παρατηρηθούν πιθανές διαφορές στους δύο τρόπους πόλωσης στα δισκοτικά υγροκρυσταλλικά δείγματα που είχαν δοθεί για μελέτη. Τα δείγματα που πολώθηκαν ήταν τα HAT5, HAT6, HAT8 και τα περιορισμένα σε φιλμ AAO HAT6 40nm και HAT6 25nm.

Εστιάζοντας στις αρνητικές θερμοκρασίες, τα HAT5 και HAT6 δίνουν την αρνητική κορυφή και τα άλλα δείγματα δεν την δίνουν όπως έχει παρατηρηθεί και στην ολική πόλωση.



Σχήμα 38

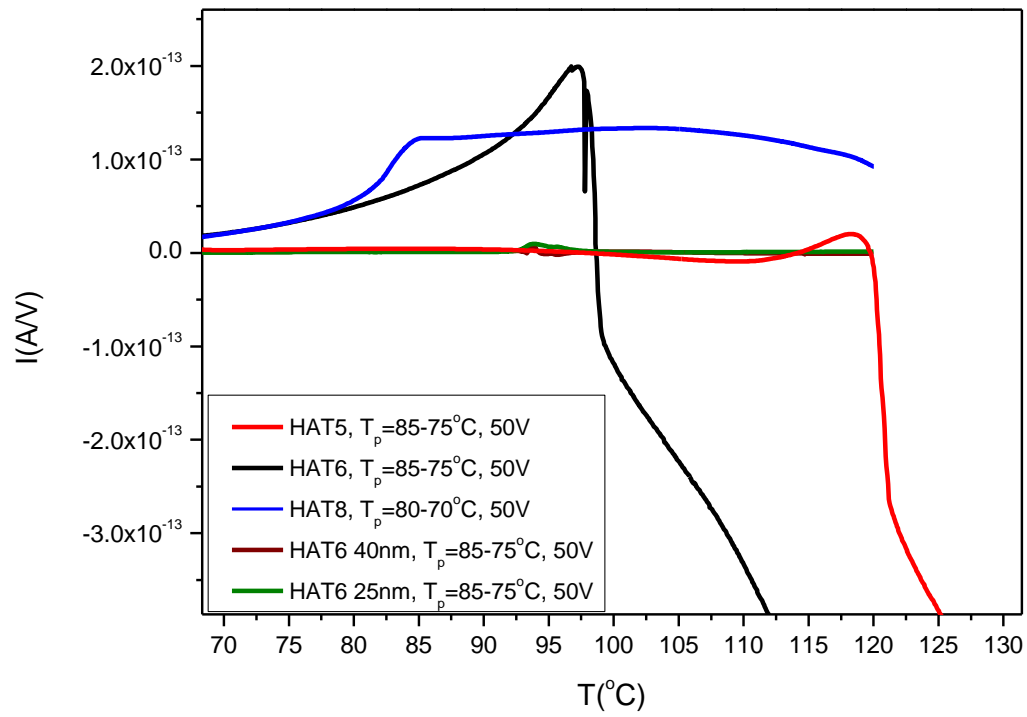
Στην πρώτη μετάβαση (κρυσταλλική σε υγροκρυσταλλική φάση) παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα δίνουν σήμα ανάλογο με αυτό στην ολική πόλωση. Το μόνο που διαφέρει είναι το HAT6, το οποίο δίνει τον συντονισμό, αλλά έπειτα αυξάνεται συνεχόμενα μέχρι την δεύτερη μετάβαση (υγροκρυσταλλική σε ισοτροπική φάση).



Σχήμα 39

Στη δεύτερη μετάβαση (υγροκρυσταλλική σε ισοτροπική φάση) παρατηρούμε ότι το HAT6 δίνει μια κορυφή και στη θερμοκρασία μετάβασης το σήμα μειώνεται κάτι που είχε παρατηρηθεί και στην ολική πόλωση. Στο HAT5 το σήμα είναι ανάλογο με την ολική πόλωση όταν πολώσουμε στην υγροκρυσταλλική περιοχή, όπως και στο HAT8. Τα δείγματα σε περιορισμό επίσης παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά με την ολική πόλωση, όταν πολώσουμε στην υγροκρυσταλλική περιοχή.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ακόμα και σε περιοχές που δεν έχει εφαρμοστεί πεδίο έχουμε απόκριση κάτι βέβαια που είχε παρατηρηθεί και στην ολική πόλωση, π.χ. όταν πολώναμε στην κρυσταλλική φάση και είχαμε ρεύματα αποπόλωσης στην υγροκρυσταλλική φάση.



Σχήμα 40

Κεφάλαιο 3

Συμπεράσματα

Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν μόρια δισκοτικών υγρών κρυστάλλων με βάση τα τριφαινυλένια, τα εξάκις(αλκυλό)τριφαινυλένια. Τα δείγματα ήταν τα HAT5, HAT6 και HAT8 και HAT6 περιορισμένο σε νανοπόρους AAO 80,40 και 25nm. Η μελέτη των υλικών έγινε με τις τεχνικές DSC, MDSC και TSDC και σκοπός ήταν να μελετηθεί η συμπεριφορά των δειγμάτων με την τεχνική TSDC.

Αρχικά, από τα αποτελέσματα συμπεράναμε ότι είναι εφικτή η μελέτη των δισκοτικών υγρών κρυστάλλων με την τεχνική TSDC, καθώς οι είναι δυνατή η παρατήρηση των αλλαγών φάσεων. Επίσης, οι θερμοκρασίες μεταβάσεων που βρέθηκαν με την τεχνική TSDC, χωρίς αλλά και με την εφαρμογή πεδίου, είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που βρέθηκαν με την τεχνική DSC. Ακόμα και οι μετρήσεις του HAT6 περιορισμένο σε νανοπόρους AAO 80,40 και 25nm δίνουν πολύ καλή συμφωνία στις θερμοκρασίες μεταβάσεων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των MDSC μετρήσεων δείχνουν ότι το σήμα στο DSC κοντά στους -100°C (HAT5, HAT6 και HAT8) που παραπέμπει σε υαλώδη μετάβαση, δεν είναι, αν και στην βιβλιογραφία [9] έχει βρεθεί υαλώδη μετάβαση σε αυτή τη θερμοκρασία. Για την δεύτερη κορυφή περίπου στους -45°C (HAT5 και HAT6) δεν μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα αν οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση λόγω της μεγάλης συμβολής της μη αντιστρεπτούς συνιστώσας. Επομένως, θεωρούμε ότι το σήμα σε αυτές τις θερμοκρασίες δεν οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση.

Έπειτα, για τα HAT5 και HAT6 παρατηρήθηκε αρνητική κορυφή στα TSDC αποτελέσματα στην περιοχή θερμοκρασιών γύρω από τους -45°C , όπου καταγράφηκε σήμα και με την τεχνική DSC. Δεν καταγράφηκε σήμα στους -100°C . Στα δοκίμια υπό μεγάλο περιορισμό (40, 25nm) δεν παρατηρήθηκε η αρνητική κορυφή στους -45°C . Επιπρόσθετα, με την μείωση της τάσης πόλωσης, έχουμε μείωση των ρευμάτων αποπόλωσης στα HAT5, HAT6 και HAT8, ενώ στα δοκίμια υπό περιορισμό σε πόρους παρατηρείται αύξηση του ρεύματος αποπόλωσης. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ρεύμα αποπόλωσης ακόμα και αν δεν έχουμε πολώσει στην περιοχή θερμοκρασιών των μεταβάσεων για όλα τα δείγματα.

Επίσης, στο HAT6 υπό μεγάλο περιορισμό (25nm) παρατηρήθηκε σπάσιμο των κορυφών μεταβάσεων από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική, κάτι που είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [15].

Τέλος, επιβεβαιώθηκε ότι τα φιλμ ανοδικού οξειδίου αλουμινίου (AAO) λειτουργούν ως blocking ηλεκτρόδια.

Παράρτημα Α

Διαχωρισμός υγρών κρυστάλλων ανάλογα με τις μεσοφάσεις τους

Οι υγροί κρύσταλλοι έχουν θερμοδυναμικά σταθερές υγροκρυσταλλικές μεσοφάσεις, αρκετά διαφορετικές μεταξύ τους ως προς τη δομή και ιδιότητες, ώστε να μπορούν να χαρακτηριστούν ως ξεχωριστές φάσεις από μόνες τους. Ο όρος μεσοφάσεις είναι συντομογραφία του τίτλου μεσομορφικές φάσεις που δόθηκε από τον Friedel το 1922 και τα όρισε ως φάσεις με μικροσκοπικές δομές μεταξύ στερεών και συνηθισμένων ιστροπικών ρευστών [3].

Όλοι οι τρεις τύποι μεσοφάσεων των υγρών κρυστάλλων (πλαστικοί, υγροί και condis κρύσταλλοι) έχουν κάποιο βαθμό μακράς εμβέλειας τάξης, παρόμοια με αυτή την στερεών κρυστάλλων και όπως τα ιστροπικά ρευστά έχουν κάποιο βαθμό κινητικότητας πέραν από τις ταλαντωτικές κινήσεις [3].

Οι διαφορές των μεσοφάσεων αυτών δίνονται παρακάτω [4]:

1. Οι υγροί και condis κρύσταλλοι παρουσιάζουν διπλοθλαστικότητα ενώ οι πλαστικοί κρύσταλλοι όχι. Αυτό οφείλεται στη συμμετρία των μορίων μέσα στον κρύσταλλο.
2. Οι τύποι μεσογενικής ομάδας είναι διαφορετικοί. Στους υγρούς κρυστάλλους οι μεσογενικές ομάδες αποτελούνται από μόρια τύπου ράβδου (rod), σανίδας (board) και δίσκου (disc). Στους πλαστικούς κρυστάλλους αποτελούνται από τύπου κοντά σε σφαιρικό. Στους condis κρυστάλλους αποτελούνται από περιστρεφόμενα ισομερή που διατηρούν τις αλυσίδες σε μεγάλο βαθμό παράλληλες.
3. Αν και είναι προφανές, μια άλλη διαφορά είναι το ότι οι υγροί κρύσταλλοι έχουν το χαρακτηριστικό ότι είναι 'ρευστοί', οι πλαστικοί είναι 'πλαστικοί' ενώ οι condis είναι 'στερεοί'.
4. Σχετικά με τον βαθμό ευθυγράμμισης, οι υγροί κρύσταλλοι έχουν μικρό και είναι της τάξης των 2-5J/(Kmol), οι πλαστικοί κρύσταλλοι έχουν σταθερό και είναι της τάξης των 7-14J/(Kmol) για τα μόρια και οι condis κρύσταλλοι είναι της τάξης 7-12J/(Kmol) για κάθε περιστρεφόμενο δεσμό.
5. Οι υγροί και πλαστικοί κρύσταλλοι είναι 100% κρυσταλλικοί ενώ οι condis κρύσταλλοι παρουσιάζουν περιορισμένη κρυσταλλικότητα για μακρομόρια.
6. Οι υγροί και condis κρύσταλλοι αποτελούνται είτε από μικρά είτε από μεγάλα μόρια, ενώ οι πλαστικοί κρύσταλλοι αποτελούνται μόνο από μικρά μόρια.
7. Αναφορικά με την τάξη, οι υγροί κρύσταλλοι δεν παρουσιάζουν τάξη θέσης, ενώ οι πλαστικοί και condis κρύσταλλοι παρουσιάζουν τάξη θέσης.
8. Αναφορικά με τον προσανατολισμό, οι υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν μερική τάξη προσανατολισμού, οι πλαστικοί κρύσταλλοι δεν παρουσιάζουν τάξη προσανατολισμού και οι condis κρύσταλλοι παρουσιάζουν τάξη προσανατολισμού.
9. Αναφορικά με τη διαμόρφωση, οι υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν πλήρη αταξία διαμόρφωσης όπως στην τήξη, οι πλαστικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν πλήρη αταξία διαμόρφωσης παρόμοια με αυτή στην τήξη και οι condis κρύσταλλοι παρουσιάζουν μερική ή πλήρης αταξία διαμόρφωσης.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τον Wunderlich πολλές φορές οι condis κρύσταλλοι θεωρούνται εσφαλμένα υγροί κρύσταλλοι και ότι οι τρεις αυτές φάσεις μπορούν να σχηματίσουν αντίστοιχες υαλώδεις φάσεις [3].

Παράρτημα Β

Διαχωρισμός ανάλογα με την τοποθεσία και αλληλουχία των υγρών κρυστάλλων στην κύρια ή/και πλευρική αλυσίδα

Τα μόρια των υγρών κρυστάλλων μπορούν να φτιαχτούν από μια ποικιλία δομικών στοιχείων. Υπάρχουν δύο κατηγορίες υγροκρυσταλλικών πολυμερών. Οι κυρίας αλυσίδας όπου η υγροκρυσταλλική ή μεσογενική ομάδα εντάσσεται στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και οι πλευρικής αλυσίδας όπου η ομάδα προσαρτάται στην κύρια αλυσίδα ως πλευρική αλυσίδα (με ή χωρίς εύκαμπτη αλυσίδα να μεσολαβεί).

Παρακάτω δίνονται οι κατηγορίες των υγρών κρυστάλλων ως προς την δομή τους, οι οποίες ορίζονται από ελληνικά γράμματα, ώστε να μην υπάρχει σύγχυση με τους λατινικούς χαρακτήρες (σε κεφαλαία) που χρησιμοποιούνται στις σημαντικές φάσεις.

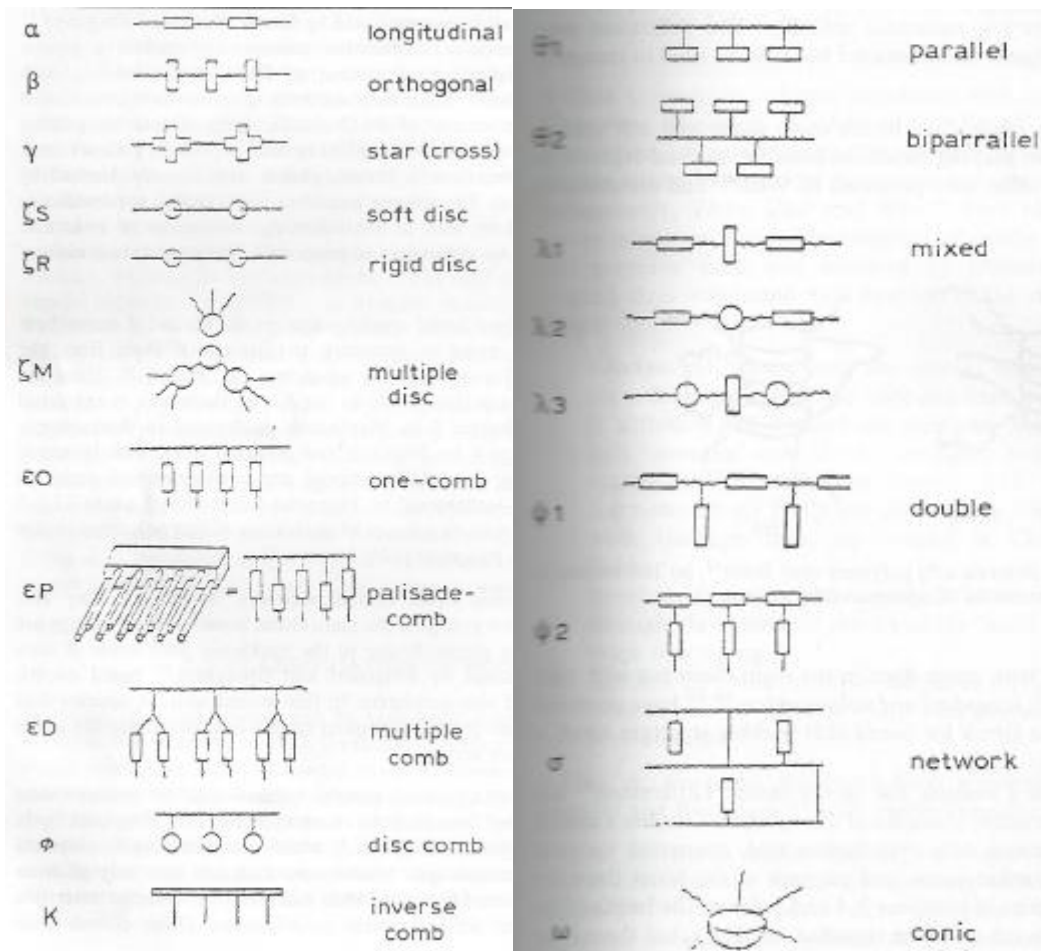
- Κατηγορία *α*, διαμήκη (longitudinal) υγροκρυσταλλικά πολυμερή ή αλλιώς κυρίας αλυσίδας πολυμερή.
- Κατηγορία *β*, ορθογώνια (orthogonal) υγροκρυσταλλικά πολυμερή. Όπως στην κατηγορία *α*, έχουν επίσης υγροκρυσταλλικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα, ωστόσο αυτές οι ομάδες είναι περίπου κάθετες στην κύρια αλυσίδα (backbone).
- Κατηγορία *γ*, τύπου αστέρα (star) PLCs. Τετραμελή (four-member stars) τύπου αστέρα, που είναι σταυροί. Σε διαχωρισμό από τους πολυεστέρες της κατηγορίας *β*, οι οποίοι είναι μονοτροπικοί, πολυμερή στην κατηγορία *γ* είναι εναντιοτροπικοί. Μονοτροπικά υλικά μπορούν μόνο να πάνε από ασταθείς σε ευσταθείς τροποποιήσεις, ενώ οι εναντιοτροπικές υφίστανται αναστρέψιμες μεταβάσεις ανάμεσα σε διαφορετικές ευσταθείς τροποποιήσεις.
- Κατηγορία *ζ*, δισκοτικά (discotic) πολυμερή. Αυτά τα μόρια δείχνουν μικρή μοριακή κινητικότητα. Τρεις υποκατηγορίες υπάρχουν:
 - Υποκατηγορία *ζS*, με έναν δίσκο στην κύρια αλυσίδα και άκαμπτες αλυσίδες ανάμεσα τους. Δύο δομές στοίβαξης είναι δυνατές εδώ και αναμένεται να συνυπάρχουν μεταξύ τους σύμφωνα με τον Wenz.
 - Υποκατηγορία *ζR*, είναι αντίστοιχη με τους μονούς δίσκους στην κύρια αλυσίδα αλλά αυτή τη φορά υπάρχουν άκαμπτες αλυσίδες που διαχωρίζουν. Οι Wendorff και Ringsdorf πρότειναν την σανιδική (sanidic) δομή στοίβαξης.
 - Υποκατηγορία *ζM*, με πολλαπλούς δίσκους στο κέντρο. Ο Lattermann είχε βρει δύο κατατοπιστικά παραδείγματα αυτής της υποκατηγορίας. Το ένα έχει κεντρικό πυρήνα, είτε ένα βενζόλιο είτε κυκλοεξανικό δακτύλιο, που συνδέεται μέσω εστερικών ομάδων με άλλους τρεις πυρήνες, και σε καθένα επί του τελευταίου υπάρχουν τρεις δεξυλοξικές αλυσίδες στις θέσεις 3,4 και 5. Με βάση το μήκος της αλυσίδας, αυτά τα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως MLCs, αλλά δεν υπάρχει βασικό εμπόδιο στο να φτιαχτούν τέτοια PLCs με υψηλό μοριακό βάρος.
- Κατηγορία *ε*, τύπου χτένας ή ε-σηματισμένες δομές (ε-shaped structures), με μεσογενική ομάδα στην πλευρική αλυσίδα. Οι Shibaev και Platé τα ανέπτυξαν με την εισαγωγή μιας εύκαμπτης αλυσίδας για το διαχωρισμό ανάμεσα στη κύρια αλυσίδα και το υγροκρυσταλλικό τμήμα. Οι Zhou, Zhu και Wen έδειξαν ότι τα εύκαμπτα τμήματα δεν είναι

αναγκαία. Αυτή η κατηγορία έχει τρεις υποκατηγορίες, σε σχέση με την λειτουργία της διάταξης των πλευρικών αλυσίδων.

- Υποκατηγορία εO, combs με μια σειρά πλευρικών αλυσίδων. Συνήθως υπάρχει μια εύκαμπτη ουρά πέραν από το μεσογενές. Κάποιες φορές υπάρχουν δύο ουρές που προεκτείνονται έξω από το μεσογενές.
- Υποκατηγορία εP, combs με λοφοσειρά (palisade) από πλευρικές αλυσίδες. Μια γραμμή που έχει τραβηχτεί από τα κέντρα βαρύτητας των υγροκρυσταλλικών ομάδων έχει την μορφή zigzag.
- Υποκατηγορία εD, με πολλαπλά μεσογενή τα οποία είναι διπλά ή ζευγαρωμένα.
- Κατηγορία φ, disc-comb δομές. Οι Kreuder και Ringsdorf τα σύνθεσαν με παράγωγα τριφαινυλενίων (triphenylene) ως δίσκους.
- Κατηγορία κ, inverse combs, δηλαδή, με άκαμπτες κύριες αλυσίδες και εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες.
- Κατηγορία θ, παράλληλες δομές, στις οποίες οι υγροκρυσταλλικές ομάδες βρίσκονται σε πλευρικές αλυσίδες και είναι προσανατολισμένες περίπου κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Κάποιος μπορεί να ξεχωρίσει δύο υποκατηγορίες, ανάλογα με την τοποθεσία των μεσογενικών ομάδων σε σχέση με την κύρια αλυσίδα, αφού μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών διαμορφώσεων είναι δύσκολες.
 - Υποκατηγορία θ1, ή απλώς παράλληλα.
 - Υποκατηγορία θ2, διπαράλληλες δομές. Αυτή η κατηγορία με νηματικές δομές βρέθηκαν από τους Hessel και Finkelmann και καλούνται διαξονικές (biaxial). Λόγω του ότι ο όρος διαξονικές δομές χρησιμοποιείται σε υγροκρυσταλλικά πεδία που έχουν να κάνουν με δομές σμηκτικών C φάσεων, δώθηκε μια νέα ονομασία.
- Κατηγορία λ, ανάμικτες δομές (mixed structures), όπου νηματογενή (nematoogens) διαφορετικών σχημάτων ή προσανατολισμού εμφανίζονται μαζί. Πολλές περιπτώσεις υπάρχουν που περιλαμβάνουν:
 - Υποκατηγορία λ1, στην οποία τα μεσογενή εναλλάσσονται μεταξύ διαμηκών και ορθογώνιων θέσεων σε σχέση με την κύρια αλυσίδα.
 - Υποκατηγορία λ2, με δισκοειδή και διαμήκη μεσογενή να εναλλάσσονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας.
 - Υποκατηγορία λ3, με δισκοειδή και ορθογώνια μεσογενή να εναλλάσσονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας.
- Κατηγορία ψ, διπλά ή συνδιασμένα PLCs (double or combined), με υγροκρυσταλλικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα και στις διακλαδώσεις. Δύο υποκατηγορίες είναι πιθανές, σε σχέση με την τοποθεσία των πλευρικών αλυσίδων σε σχέση με την κύρια αλυσίδα.
 - Υποκατηγορία ψ1, με τα διαχωριστικά να είναι συνδεδεμένα στα εύκαμπτα τμήματα της κύριας αλυσίδας.
 - Υποκατηγορία ψ2, με τα διαχωριστικά να είναι συνδεδεμένα στα μεσογενή της κύριας αλυσίδας.
- Κατηγορία σ, PLC δίκτυα (networks), με ελαστομερικές ιδιότητες, που βρέθηκαν πρώτα από τους Finkelmann, Kock και Rehage το 1981. Σημειώνουμε ότι τα ελαστομερή μπορούν να φτιαχτούν από τις κατηγορίες που αναφέρθηκαν παραπάνω συμπεριλαμβανομένου διαμήκη (κατηγορία α), μια σειράς combs (one-row combs- υποκατηγορία εO) και επίσης διπλά μόρια (double molecules- κατηγορία ψ). Για παράδειγμα, εφαρμόζοντας ακτινοβολία γ οι Shibaev, Plate και συνεργάτες πήρανε δίκτυα από εO combs. Στον πίνακα βλέπουμε ένα

παράδειγμα από ελαστομερή που φτιάχτηκαν από comb αλυσίδες. Οι Peter και Rätzsch πήραν δικτυώματα από διαμήκη PLCs που περιλάμβαναν διπλούς δεσμούς που μπορούν να αντιδράσουν στα εύκαμπτα διαχωριστικά στις κύριες αλυσίδες.

- Κατηγορία ω , κωνοειδή (conic) μόρια. Σε αντίθεση με τις κατηγορίες α - ψ οι οποίες μπορούν να είναι επίπεδες, ή σχεδόν δύο διαστάσεων, τα δικτυώματα είναι τυπικά τριών διαστάσεων, αλλά ένα επίπεδο κατηγορίας σ μόριο είναι πιθανό, τουλάχιστον κατά αρχή. Όμως, μόρια της κατηγορίας ω πρέπει να είναι τριών διαστάσεων. Η ύπαρξη τους προβλέφθηκε από τον Lin το 1982 και επιβεβαιώθηκε πειραματικά αρκετά χρόνια αργότερα. Τα ονόματα πυραμιδοειδή (pyramidic) και τύπου μπολ προτάθηκαν, αλλά τελικώς αποφασίστηκε η ονομασία κωνοειδή. Ο Lin πρόβλεψε ότι αυτά τα υλικά έχουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες.



Παράρτημα Γ

Πειραματικά δεδομένα

Γ.1 Πίνακας δεδομένων από Krause Christina

Μαζί με τα υπό μελέτη δείγματα δόθηκε και ένας πίνακας με τις μεταβάσεις φάσεων των δειγμάτων από μετρήσεις που είχαν πραγματοποιηθεί από την Krause με την τεχνική DSC.

| Δείγμα | Meso/Heat [°C] | Iso/Heat [°C] | Meso/Cool [°C] | Iso/Cool [°C] |
|--------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| HAT5 | 68.6 | 123 | 48.1 | 120.3 |
| HAT6 | 68.9 | 99.2 | 53.2 | 96.9 |
| HAT8 | 65.4 | 84.2 | 40.6 | 81.9 |

Γ.2 Πίνακας θερμοκρασιών σάρωσης από την τεχνική DSC

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται στοιχεία για τις κυψελίδες HAT5, HAT6 και HAT8 όσο αφορά τις θερμοκρασίες στην τεχνική DSC.

| Δείγμα | Αρχική T [°C] | T_{max} | T_{min} | T_{max} | Τελική T [°C] |
|--------|----------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| HAT5 | 40 | 140 | -150 | 140 | 40 |
| HAT6 | 40 | 120 | -150 | 120 | 40 |
| HAT8 | 40 | 120 | -150 | 120 | 40 |

Γ.3 Πίνακας πυκνωτών από την τεχνική TSDC

Οι πυκνωτές που χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνική TSDC δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

| Πυκνωτής | Ημέρα κατασκευής | Διάμετρος πυκνωτή (mm) |
|-----------|------------------|------------------------|
| HAT6 | 12/12/2013 | 15 |
| HAT6 80nm | 18/12/2013 | 5 |
| HAT6 80nm | 8/1/2014 | 5 |
| HAT6 | 23/1/2014 | 15 |
| HAT6 40nm | 10/02/2014 | 14 |
| HAT6 25nm | 17/02/2014 | 12 |
| HAT5 | 17/03/2014 | 15 |

| | | |
|----------------|------------|----|
| HAT8 | 24/03/2014 | 15 |
| HAT6 polyimide | 29/04/2014 | - |

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι δύο πυκνωτές HAT6 80nm ουσιαστικά είναι ο ίδιος πυκνωτής, δηλαδή ίδιο δείγμα και ίδια ηλεκτρόδια. Η διαφοροποίηση γίνεται διότι κατά την διάρκεια του πειράματος το πάνω ηλεκτρόδιο ξεκόλλησε από το δείγμα και καθαρίστηκε ξανά. Άρα θεωρούμε ότι έχουμε έναν νέο πυκνωτή. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που οι πυκνωτές με το περιορισμένο σε νανοπόρους υλικό δεν υπέστην θερμική επεξεργασία πριν την μέτρηση, όπως το HATn, μετά το πείραμα τα ηλεκτρόδια είχαν κολλήσει με το υλικό, άρα το υλικό μέσα στους πόρους διέφευγε σε έναν βαθμό στα ηλεκτρόδια. Επιπρόσθετα, ο δεύτερος πυκνωτής HAT6 κατασκευάστηκε με σκοπό να δούμε επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα του πρώτου πυκνωτή HAT6.

Ο πυκνωτής HAT6 polyimide δημιουργήθηκε με το υλικό να είναι τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο λεπτά φύλλα πολυιμιδίου με silica spacers (50μm) ως καθοριστές του πάχους. Τα δύο φύλλα πολυιμιδίου τοποθετήθηκαν έπειτα ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια ορείχαλκου. Τα αποτελέσματα αυτού του πυκνωτή δεν παρουσιάζονται στην εργασία.

Γ.4 Πίνακας με μετρήσεις τεχνικής TSDC

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται αναλυτικά όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική TSDC:

| Μέτρηση | Δείγμα | T _{polarisation} (°C) | T _{depolarisation} (°C) | E(V) | Ημέρα πειράματος | Εύρος θερμοκρασιών |
|---------|-----------|--------------------------------|----------------------------------|------|------------------|--------------------|
| 1 | HAT6 | 0 | 0 | 0 | 12/12/2013 | 120 έως 0 |
| 2 | HAT6 | 110 | -150 | 50 | 12/12/2013 | 120 έως -150 |
| 3 | HAT6 | 80 | -150 | 50 | 13/12/2013 | 120 έως -150 |
| 4 | HAT6 | 0 | -100 | 50 | 13/12/2013 | 120 έως -100 |
| 5 | HAT6 | 20 | 0 | 50 | 16/12/2013 | 120 έως -100 |
| 6 | HAT6 | 110 | -100 | 100 | 16/12/2013 | 120 έως -100 |
| 7 | HAT6 | 80 | -100 | 100 | 16/12/2013 | 120 έως -100 |
| 8 | HAT6 | 0 | -100 | 100 | 18/12/2013 | 120 έως -100 |
| 9 | HAT6 80nm | 0 | 0 | 0 | 18/12/2013 | 120 έως -150 |
| 10 | HAT6 80nm | 110 | -120 | 50 | 08/01/2014 | 120 έως -120 |
| 11 | HAT6 80nm | 80 | -120 | 50 | 08/01/2014 | 120 έως -120 |
| 12 | HAT6 80nm | 0 | -120 | 50 | 09/01/2014 | 120 έως -120 |
| 13 | HAT6 80nm | 20 | 0 | 50 | 09/01/2014 | 120 έως -120 |
| 14 | HAT6 | 10 | -150 | 50 | 03/02/2014 | 120 έως -150 |
| 15 | HAT6 | -70 | -150 | 50 | 03/02/2014 | 120 έως -150 |
| 16 | HAT6 | 85 | 75 | 50 | 04/02/2014 | 120 έως -150 |
| 17 | HAT6 | 110 | 71 | 50 | 05/02/2014 | 120 έως 71 |
| 18 | HAT6 40nm | 0 | 0 | 0 | 10/02/2014 | 120 έως -150 |
| 19 | HAT6 40nm | 110 | -150 | 50 | 10/02/2014 | 120 έως -150 |
| 20 | HAT6 40nm | 80 | -150 | 50 | 11/02/2014 | 120 έως -150 |

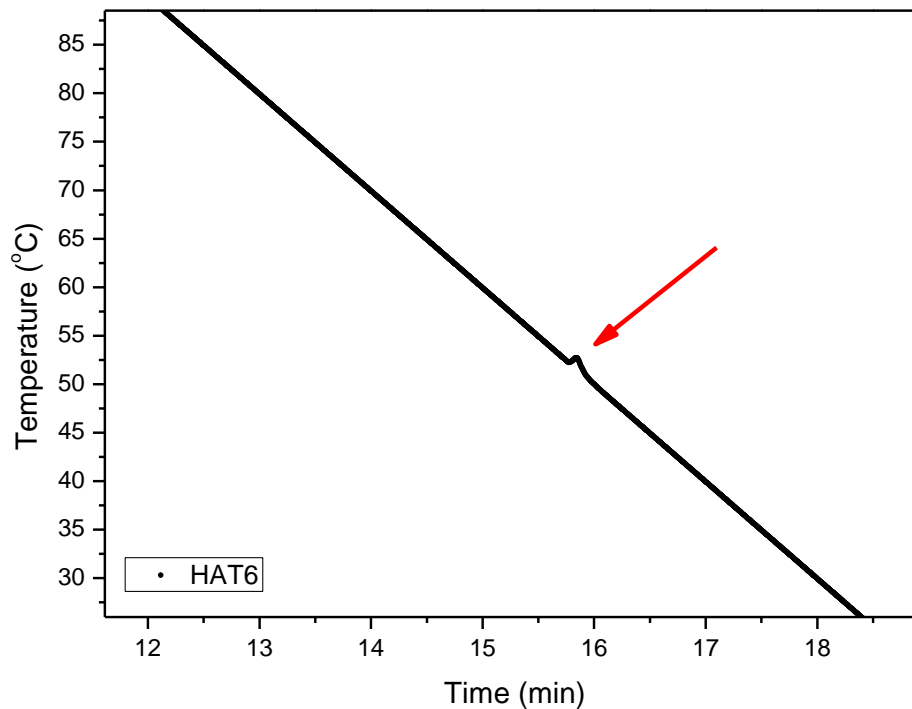
| | | | | | | |
|----|----------------|-----|------|-----|------------|--------------|
| 21 | HAT6 40nm | 10 | -150 | 50 | 11/02/2014 | 120 έως -150 |
| 22 | HAT6 40nm | 110 | -150 | 100 | 12/02/2014 | 120 έως -150 |
| 23 | HAT6 40nm | 80 | -150 | 100 | 12/02/2014 | 120 έως -150 |
| 24 | HAT6 40nm | 10 | -150 | 100 | 13/02/2014 | 120 έως -150 |
| 25 | HAT6 40nm | 85 | 75 | 50 | 13/02/2014 | 120 έως -150 |
| 26 | HAT6 25nm | 0 | 0 | 0 | 17/02/2014 | 120 έως -150 |
| 27 | HAT6 25nm | 110 | -150 | 50 | 17/02/2014 | 120 έως -150 |
| 28 | HAT6 25nm | 80 | -150 | 50 | 18/02/2014 | 120 έως -150 |
| 29 | HAT6 25nm | 10 | -150 | 50 | 19/02/2014 | 120 έως -150 |
| 30 | HAT6 25nm | 110 | -150 | 100 | 19/02/2014 | 120 έως -150 |
| 31 | HAT6 25nm | 80 | -150 | 100 | 20/02/2014 | 120 έως -150 |
| 32 | HAT6 25nm | 10 | -150 | 100 | 20/02/2014 | 120 έως -150 |
| 33 | HAT6 25nm | 85 | 75 | 50 | 21/02/2014 | 120 έως -150 |
| 34 | HAT5 | 0 | 0 | 0 | 17/03/2014 | 140 έως -150 |
| 35 | HAT5 | 130 | -150 | 50 | 17/03/2014 | 140 έως -150 |
| 36 | HAT5 | 80 | -150 | 50 | 18/03/2014 | 140 έως -150 |
| 37 | HAT5 | 10 | -150 | 50 | 19/03/2014 | 140 έως -150 |
| 38 | HAT5 | 130 | -150 | 100 | 19/03/2014 | 140 έως -150 |
| 39 | HAT5 | 80 | -150 | 100 | 20/03/2014 | 140 έως -150 |
| 40 | HAT5 | 10 | -150 | 100 | 20/03/2014 | 140 έως -150 |
| 41 | HAT5 | 85 | 75 | 50 | 21/03/2014 | 140 έως -150 |
| 42 | HAT8 | 0 | 0 | 0 | 24/03/2014 | 120 έως -150 |
| 43 | HAT8 | 110 | -150 | 50 | 24/03/2014 | 120 έως -150 |
| 44 | HAT8 | 70 | -150 | 50 | 31/03/2014 | 120 έως -150 |
| 45 | HAT8 | 10 | -150 | 50 | 03/04/2014 | 120 έως -150 |
| 46 | HAT8 | 110 | -150 | 100 | 03/04/2014 | 120 έως -150 |
| 47 | HAT8 | 70 | -150 | 100 | 07/04/2014 | 120 έως -150 |
| 48 | HAT8 | 10 | -150 | 100 | 07/04/2014 | 120 έως -150 |
| 49 | HAT8 | 80 | 70 | 50 | 09/04/2014 | 120 έως -150 |
| 50 | HAT6 polyimide | 0 | 0 | 0 | 29/04/2014 | 120 έως -150 |
| 51 | HAT6 polyimide | 110 | -150 | 100 | 29/04/2014 | 120 έως -150 |
| 52 | HAT6 polyimide | 80 | -120 | 100 | 30/04/2014 | 120 έως -120 |
| 53 | HAT6 polyimide | 0 | -120 | 100 | 30/04/2014 | 120 έως -120 |

Γ.5 Σχολιασμός κορυφής μετάβασης HAT6 κατά την ψύξη (κρυσταλλική σε υγροκρυσταλλική φάση)

Το HAT6, στη μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην ιστροπική φάση, παρουσίασε μια περίεργη συμπεριφορά. Αυτή κανονικά θεωρείται μια λάθος μέτρηση, καθώς δεν ακολουθεί την βάση της τεχνικής DSC που χρησιμοποιήθηκε εδώ. Για να γίνει αντιληπτό αυτό θα εξηγηθεί παρακάτω η αιτία που η μέτρηση δεν είναι σωστή.

Στη κορυφή αυτή παρατηρούμε ότι το σήμα επιστρέφει σε υψηλές θερμοκρασίες αντί να συνεχίσει το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που έχει επιβληθεί στο δείγμα κατά την ψύξη. Ο λόγος που παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο οφείλεται στο ότι το υλικό μέσα στην κυψελίδα ήταν πολύ και το υλικό απέβαλλε θερμότητα με αποτέλεσμα να μην ακολουθεί το πρόγραμμα ψύξης που του είχαμε επιβάλει. Για να επιβεβαιώσουμε αυτό, είδαμε τη θερμοκρασία σε σχέση με τον χρόνο και

παρατηρήσαμε ότι στην περιοχή εκείνη η θερμοκρασία αυξάνεται για ένα μικρό χρονικό διάστημα, παρόλο που το υλικό ψύχεται με σταθερό ρυθμό. Επειδή η τεχνική βασίζεται σε έναν σταθερό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας κατά την ψύξη, φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι η μέτρηση αυτή δεν είναι σωστή.



Γ.6 Πίνακας με θερμοκρασίες και ενθαλπίες μεταβάσεων από την τεχνική DSC

| Δείγμα | $T_{m1} [^{\circ}C]$ | $\Delta H_{m1} [\frac{J}{g}]$ | $T_{m2} [^{\circ}C]$ | $\Delta H_{m2} [\frac{J}{g}]$ | $T_{c1} [^{\circ}C]$ | $\Delta H_{c1} [\frac{J}{g}]$ | $T_{c2} [^{\circ}C]$ | $\Delta H_{c2} [\frac{J}{g}]$ |
|--------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| HAT5 | 66 | 42 | 122 | 11 | 121 | 12 | 49 | 45 |
| HAT6 | 67 | 50 | 99 | 6.9 | 97 | 7.0 | 53 | 53 |
| HAT8 | 64 | 81 | 84 | 4.5 | 82 | 4.4 | 40 | 67 |

Το σφάλμα των θερμοκρασιών και ενθαλπιών στην τήξη και κρυστάλλωση είναι $\pm 1^{\circ}C$. Για το HAT6 στην $\Delta H_{m2} [\frac{J}{g}]$ και $\Delta H_{c1} [\frac{J}{g}]$ το σφάλμα είναι $\pm 0.1^{\circ}C$.

Όπου:

T_{m1} : θερμοκρασία μετάβασης από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την θέρμανση

ΔH_{m1} : ενθαλπία μετάβασης από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την θέρμανση

T_{m2} : θερμοκρασία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην ισοτροπική φάση κατά την θέρμανση

ΔH_{m2} : ενθαλπία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην ισοτροπική φάση κατά την θέρμανση

T_{c1} : θερμοκρασία μετάβασης από την ισοτροπική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

ΔH_{c1} : ενθαλπία μετάβασης από την ισοτροπική στην υγροκρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

T_{c2} : θερμοκρασία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

ΔH_{c2} : ενθαλπία μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση κατά την ψύξη

Βιβλιογραφία

- [1] Bisoyi H. K., Kumar S. (2009), Discotic nematic liquid crystals: Science and technology, The Royal Society of Chemistry, Volume 39, Issue 1, pp. 264-285
- [2] Bushby R.J., Kelly S. M., O'Neill M., Liquid Crystalline Semiconductors, Springer, 2013
- [3] Collyer A.A., Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications, Elsevier Applied Science, 1992
- [4] Wunderlich B., Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer, 2005
- [5] Chandrasekhar S., Sadashiva B.K, Suresh K.A (1977), Liquid crystals of disc-like molecules, Pramana, Vol. 9, No. 5, pp. 471-480
- [6] Bushby R.J., Lozman O.R. (2002), Discotic liquid crystals 25 years on, Current Opinion in Colloid and Interfaces, Vol. 7, pp. 343-354
- [7] Κουτσομπής Σ., Μελέτη νανοσύνθετων πολυεστέρα –νανοσωλήνων άνθρακα, Διπλωματική Εργασία, 2012
- [8] Ραυτόπουλος Κ.Ν., Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, 2011
- [9] Yildirim Z., Wübbenhorst M., Mendes E., Picken S.J., Paraschiv I., Marcelis A.T.M., Zuilhof H., Sudhölter E.J.R. (2005), Multiple glass transitions in the plastic crystal phase of triphenylene derivatives, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, pp. 2622-2628
- [10] Li F., Zhang L., Metzger M. (1998), On the growth of highly ordered pores in anodised aluminium oxide, An American Chemical Society, Vol. 10, pp. 2470-2480
- [11] Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. (2011), Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development, Vol. 4, pp. 487-526
- [12] Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C, Pramanik S. (2011), Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment, Surface science, Vol. 605, Issue 3-4, pp. 441-449
- [13] Jani A.M.M., Anglin E.J., McInnes S.J.P., Losic D., Shapter J.G., Voelcker N.H. (2009), Nanoporous anodic aluminium oxide membranes with layered surface chemistry, The Royal Society of Chemistry, Issue 21, pp. 3062-3064
- [14] Glösen B., Kettner A., Kopitzke J., Wendorff J.H. (1998), On the character of the glass transition in columnar discotics, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 241, pp. 113-120
- [15] Krause C., Schönhals A. (2013), Phase transitions and molecular mobility of a discotic liquid crystal under nanoscale confinement, American Chemical Society, Vol. 117, pp. 19712-19720

Zheng W., Hu Y.T., Chiang C.Y., Ong C.W. (2010), Orientational packing of a confined discotic mesogen in the columnar phase, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 11, pp.943-955

Krause C., Yin H., Cerclier C., Morineau D., Wurm A., Schick C., Emmerling F., Schönhals A. (2012), Molecular dynamics of a discotic liquid crystal investigated by a combination of dielectric relaxation and specific heat spectroscopy, Vol. 8, pp. 11115-11122