



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ &**  
**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ (ΙΙΙ) ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ανάπτυξη, θερμιδομετρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός  
πιεζοηλεκτρικών σύνθετων υλικών πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) με  
διεσπαρμένα εγκλείσματα πιεζοηλεκτρικών μικροσωματίων  
φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) και νανοδισκίων γραφενίου  
(NGP)**

**Κολονέλου Ειρήνη**  
**Πτυχιούχος Φυσικός,**  
**Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών**

**Επιβλέπων Καθηγητής:**  
**Κυρίτσης Απόστολος (Αναπλ. Καθηγητής, ΣΕΜΦΕ)**

**ΑΘΗΝΑ 2020**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ &**  
**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ (ΙΙΙ) ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ανάπτυξη, θερμιδομετρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός**  
**πιεζοηλεκτρικών σύνθετων υλικών πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) με**  
**διεσπαρμένα εγκλείσματα πιεζοηλεκτρικών μικροσωματίων**  
**φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) και νανοδισκίων γραφενίου**  
**(NGP)**

**Κολονέλου Ειρήνη**  
**Πτυχιούχος Φυσικός,**  
**Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών**

**Τριμελής Επιτροπή:**  
**Κυρίτσης Απόστολος (Αναπλ. Καθηγητής, ΣΕΜΦΕ)**  
**Βουγιούκα Σταματίνα (Αναπλ. Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών**  
**Μηχανικών)**  
**Κοντού Ευαγγελία (Καθηγήτρια, ΣΕΜΦΕ)**

**ΑΘΗΝΑ 2020**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εν λόγω εργασία εντάσσεται στη γενικότερη έρευνα των νανοσύνθετων υλικών, τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ευρύτερης επιστημονικής κοινότητας (σε επίπεδο βασικής έρευνας και τεχνολογικής αξιοποίησης αυτών), καθώς είναι σε θέση να βελτιώσουν σημαντικά ποικίλες ιδιότητες της εκάστοτε μήτρας (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.ά.).

Συγκεκριμένα, στην εργασία μελετώνται νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας πολυβινυλικής αλκόολης (PVA) με διεσπαρμένα εγκλείσματα πιεζοηλεκτρικών μικροσωματίων φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) και νανοδισκίων γραφενίου (NGP), ως προς τις θερμικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πειραματικές διατάξεις που βρίσκονται στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ, καθώς και στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τμήματος Φυσικής του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του ΕΚΠΑ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Κυρίτση, για την ανάθεση της εργασίας αυτής, καθώς και για τη συνολική του καθοδήγηση. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή, κ. Αντώνη Παπαθανασίου για τη βοήθειά του που υπήρξε πολύτιμη για μένα. Οι συμβουλές του σε καίρια θέματα ήταν καθοριστικές για την ολοκλήρωση της εργασίας, αλλά παράλληλα λειτούργησαν και ως πηγή έμπνευσης για τη μετέπειτα πορεία μου. Επιπροσθέτως, ευχαριστώ ειλικρινά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Παναγιώτη Κλώνο, για τη βοήθεια και το χρόνο που αφιέρωσε μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους διδάσκοντες του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών, για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα παρακολουθώντας το πρόγραμμα αυτό, καθώς και τους Φυσικούς Λούπου Ειρήνη και Βαλαδώρου Δήμητρα για την ξεχωριστή αισθητική τους επιμέλεια.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν υδατοδιαλυτά δοκίμια φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) και πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) 25-75% w/w (οικολογικά, βιοσυμβατά και χαμηλού κόστους πολυμερή) με διεσπαρμένα νανοδισκία γραφενίου (NGP), υλικό με εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Μελετήθηκε η ροή ηλεκτρικού φορτίου σε διάφορες χωρο-χρονικές κλίμακες, σε συνθήκες πίεσης 0-1750 bar και θερμοκρασίες 20-120 °C.

Από την απεικόνιση των τιμών για το  $\tan\delta$  ( $\log f_{max}$ ) και για το  $M''$  ( $\log f_0$ ), στις ισόθερμες σαρώσεις υπό σταθερή πίεση, παρατηρούμε ότι συστηματικά εμφανίζονται δύο καμπύλες. Για όλες τις ευθείες υπολογίστηκε τιμή για την ενέργεια ενεργοποίησης. Το  $\tan(\delta)$  αποκαλύπτει δύο μηχανισμούς ενώ το  $M''$  τρεις μηχανισμούς. Αυξάνοντας την πίεση και τη θερμοκρασία, οι μηχανισμοί μετακινούνται προς τα δεξιά. Ειδικότερα, για το  $M''$  στα 0bar η πρώτη μετάβαση παρατηρείται στους 20°C. Η μετάβαση είναι συγκρίσιμη της  $T_g$  που υπολογίστηκε από τη θερμιδομετρία. Η δεύτερη μετάβαση στους 70°C, σχετίζεται με την κινητική κορυφή θερμιδομετρίας και αποδίδεται πιθανόν στην απώλεια νερού. Οι τρεις μηχανισμοί δείχνουν αλλαγές φάσης. Με την αύξηση της πίεσης, οι μηχανισμοί μετακινούνται προς τα δεξιά όπως και το  $T_g$ . Αξίζει να σημειωθεί πως οι διηλεκτρικές μετρήσεις είναι στατικές (P,T=σταθερά), ενώ η θερμιδομετρία είναι συνάρτηση του ρυθμού ψύξης/θέρμανσης. Οι θερμοκρασίες που διαχωρίζουν τους τρεις μηχανισμούς στις  $\log f_{max} M''(T)$  πιθανόν να σχετίζονται με τη διαδικασία της θερμιδομετρίας.

Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης δίνουν αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων που παρέχουν τα εργαλεία των αναλύσεων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας, μας επέτρεψε να προσημάνουμε την ενέργεια ενεργοποίησης. Η αλλαγή από θετικό σε αρνητικό πρόσημο ονομάζεται signreversal και σηματοδοτεί μία αλλαγή (insulator ή semi-conductor σε conductor/metal).

**Θεματική περιοχή:** Φυσικές ιδιότητες πολυμερών και πιεζοηλεκτρικά πολυμερή

**Λέξεις κλειδιά:** πολυβινυλική αλκοόλη, φθοριούχο πολυβινυλιδένιο, πιεζοηλεκτρικά υλικά, DSC, DLS, ημιαγωγοί

# ABSTRACT

In the present MSc thesis, water soluble samples of polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyvinyl alcohol (PVA) 25-75% w / w (eco-friendly, biocompatible and low-cost polymers) with nano graphene platelets (NGPs) with excellent electrical properties were developed. The electric charge flow was studied at various time scales, at pressures of 0 – 1750 bar and temperatures of 20-120 °C.

From the representation of the values for  $\tan \delta$  ( $\log f_{\max}$ ) and for  $M''$  ( $\log f_0$ ) in the isothermal scans under constant pressure, we observe that two curves are systematically displayed. For all lines a value for the activation energy was calculated. The  $\tan \delta$  reveals two mechanisms and the  $M''$  three mechanisms. By increasing pressure and temperature, the mechanisms move to the right. In particular, for  $M''$  at 0bar the first transition is observed at 20°C. The transition is comparable to  $T_g$  calculated by calorimetry. The second transition at 70°C is related to the kinetic peak of calorimetry and is probably attributed to water loss. The three mechanisms show phase changes. As the pressure increases, the mechanisms move to the right as does  $T_g$ . It is worth noting that dielectric measurements are static ( $P$ ,  $T = \text{constant}$ ), while calorimetry is a function of the cooling / heating rate. The temperatures separating the three mechanisms in  $\log f_{\max} M''$  ( $T$ ) may be related to the calorimetry process.

The aggregate diagrams concerning the activation energy give results that are within the bounds of experimental errors providing the analysis tools.

The increase in temperature has allowed us to signal energy activation. The change from positive to negative sign is called signreversal and signals a change (insulator or semi-conductor to conductor / metal).

**Subject area:** Physical properties of polymers and piezoelectric polymers

**Key words:** polyvinyl alcohol PVA, polyvinylidene fluoride PVDF, piezoelectric polymers, DSC, DLS, semi-conductor

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΜΕΡΟΣ Ι : ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

### Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

#### ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

<b>1.1</b> Ιστορική αναδρομή.....	10
<b>1.2</b> Σύνθετα υλικά.....	12
<b>1.2.1</b> Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	12
<b>1.2.2</b> Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά.....	13
<b>1.2.2</b> Εφαρμογές σύνθετων πολυμερικών υλικών.....	13
<b>1.3</b> Υδατοδιαλυτά και βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	14
<b>1.4</b> Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA).....	16
<b>1.4.1</b> Παρασκευή της πολυβινυλικής αλκοόλης.....	16
<b>1.4.2</b> Επίδραση του νερού στη δομή της πολυβινυλικής αλκοόλης.....	17
<b>1.5</b> Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF).....	17
<b>1.6</b> Γραφένιο.....	22
<b>1.6.1</b> Νανοδομή γραφενίου.....	24
<b>1.6.2</b> Τύποι δειγμάτων γραφενίου.....	25
<b>1.6.3</b> Διασπορά φωνονίων στο γραφένιο.....	26
<b>1.6.4</b> Ηλεκτρονική και κρυσταλλική δομή γραφενίου.....	27

### Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

#### ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

<b>2.1</b> Διηλεκτρικά.....	31
<b>2.2</b> Διηλεκτρικά σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.....	33
<b>2.3</b> Πόλωση.....	35
<b>2.4</b> Πολωσιμότητα και τα είδη της.....	38
<b>2.5</b> Πόλωση φορτίων χώρου.....	41
<b>2.5.1</b> Το φαινόμενο Maxwell-Wagner.....	41
<b>2.5.2</b> Φαινόμενα ηλεκτροδίων .....	41
<b>2.6</b> Ηλεκτρική διαπερατότητα.....	42

### Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

#### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

<b>3.1</b> Απόκριση των διηλεκτρικών υλικών σε στατικό πεδίο (DC) .....	44
<b>3.2</b> Απόκριση των διηλεκτρικών υλικών σε εναλλασσόμενο πεδίο (AC) .....	47
<b>3.3</b> Χρόνος χαλάρωσης και σχέσεις διασποράς Debye.....	48

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

<b>4.1</b> Διηλεκτρική αγωγιμότητα .....	51
<b>4.2</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο χρόνο χαλάρωσης.....	51
<b>4.3</b> Transition Rate Theory.....	53

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

<b>5.1</b> Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g$ .....	55
---	----

## ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

#### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

<b>6.1</b> Παρασκευή δοκιμίων.....	58
<b>6.1.1</b> Υλικά.....	58
<b>6.1.2</b> Ανάπτυξη δοκιμίων.....	59
<b>6.1.3</b> Ανάπτυξη πιεζοηλεκτρικού δοκιμίου.....	60
<b>6.2</b> Πειραματική διάταξη και διαδικασία λήψης μετρήσεων.....	62
<b>6.2.1</b> Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	62
<b>6.2.2</b> Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων.....	64
<b>6.2.3</b> Πειραματική διάταξη και διαδικασία λήψης μετρήσεων.....	65
<b>6.3</b> Πειραματικά αποτελέσματα.....	68
<b>6.3.1</b> Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	68

### Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΣΑΡΩΣΕΙΣ

<b>7.1</b> Φορμαλισμός φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ).....	71
<b>7.1.1</b> Σχολιασμός του φορμαλισμού για το φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ).....	74
<b>7.2</b> Φορμαλισμός φανταστικού μέρους	

του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ).....	75
<b>7.2.1</b> Σχολιασμός του φορμαλισμού του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ).....	78
<b>7.3</b> Φορμαλισμός εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan(\delta)$ .....	79
<b>7.3.1</b> Σχολιασμός του φορμαλισμού της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan(\delta)$ .....	83

## ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>

#### ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΞΗ DC ΓΡΑΜΜΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

<b>8.1</b> Προσαρμογή διαγραμμάτων στο πρόγραμμα Grafity Labs.....	84
<b>8.2</b> Σχολιασμός της διαδικασίας και των διαγραμμάτων στο πρόγραμμα Grafity Labs.....	85

### Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>

#### ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ $\tan(\delta)$

<b>9.1</b> Προσαρμογή διηλεκτρικών κορυφών για την εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης από την $\tan(\delta)$ .....	86
<b>9.2</b> Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης.....	90
<b>9.2.1</b> Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης για το $\tan(\delta)$ .....	90
<b>9.3</b> Συμπεράσματα και σχολιασμός.....	91

### Κεφάλαιο 10<sup>ο</sup>

#### ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ $M''$

<b>10.1</b> Προσαρμογή διηλεκτρικών κορυφών για την εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης από τη $M''$ .....	92
<b>10.2</b> Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης για το $M''$ .....	101
<b>10.2.1</b> Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης για το $M''$ .....	101
<b>10.3</b> Συμπεράσματα και σχολιασμός.....	103



## **Κεφάλαιο 11°**

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	105
ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ.....	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	109
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....	111

# ΜΕΡΟΣ Ι : ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

#### 1.Εισαγωγή

Κοιτάζοντας γύρω μας, μπορεί κανείς εύκολα να παρατηρήσει πως ζούμε σε έναν κόσμο γεμάτο «πλαστικά»! Τα πολυμερή υλικά είναι αναμφίβολα μέρος της καθημερινότητάς μας, τα συναντούμε σε όλους τους χώρους και όλες τις δραστηριότητες. Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται οι βασικές έννοιες και αρχές που χαρακτηρίζουν τα υλικά αυτά, ξεκινώντας με μία σύντομη αναφορά στην πορεία τους μέσα στον χρόνο.

#### 1.1 Ιστορική αναδρομή

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται συνοπτικά το ταξίδι στον χρόνο για τα πολυμερή, μέσω της ανάπτυξης της βιομηχανικής έρευνας. Τα συνθετικά υλικά είναι κυρίως υλικά πολυμερικής μήτρας που παρασκευάζονται από συνδυασμό διάφορων πολυμερών ή πολυμερών και άλλων υλικών όπως ολιγομοριακές οργανικές ουσίες, κεραμικά υλικά ή και γυαλιά με σκοπό την επίτευξη υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες για τις επιθυμητές εφαρμογές.

<p style="text-align: center;"><b>ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b></p> <p style="text-align: center;"><u>Μακρομοριακή Υπόθεση</u></p>	<p>- 1868 : Κελουόιτης (J. Hyatt)</p>	<p>- 1927 : Πλαστικά οξικής κυτταρίνης, Παρασκευή PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο)</p>	<p>- 1960-1980 : Αιθυλένιο-προπυλένιο, πολυϊμίδια, πολυσουλφόνες, πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας, πολυφωσφαζίνες, πολυσιλάνια, συμπολυμερή κατά συστάδες στυρενίου-βουταδιενίου, πολύ(τερεφθαλικός βουτυλεσετέρας), κλπ.</p>
<p>- 19ος αιώνας : πρώτες μέθοδοι μέτρησης μοριακού βάρους van't Hoff: ωσμωτική πίεση Raoult: κρυσκοπία, ζεοσκοπία</p>	<p>- 1889 : Αναγεννημένη κυτταρίνη (Chardomet)</p>	<p>- 1929 : Πολυσουλφίδια (Patrick), ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης</p>	<p style="text-align: center;"><u>Χαρακτηρισμός Δομής Πολυμερών</u></p>
<p>- 1861 : Thomas Graham μεγάλα συσσωματώματα συνδεδεμένα με φυσικές δυνάμεις</p>	<p>- 1890 : Ραιγιόν χαλκαμμωνίας (Despeisses)</p>	<p>- 1930 : Αποδοχή της μακρομοριακής υπόθεσης</p>	<p>- 1920-1930 : Meyer και Mark χρησιμοποίησαν ακτίνες X σε κυτταρίνη και καουτσούκ</p>
<p>- 1888 : πρώτες μετρήσεις MB πολυμερών</p>	<p>- 1892 : Ραιγιόν βισκόζης (Cross, Bevan, Beadle)</p>	<p>- 1931 : Πολυμεθακρυλικός μεθυλεσετέρας, πολυχλωροπροπένιο</p>	<p>- 1930-1934 : Εξήγηση ελαστικότητας</p>
<p>- 1890-1919 : Emil Fisher δουλεύει σε πρωτεΐνες - 1920: Staudinger ( Nobel 1953) προτείνει την μακρομοριακή υπόθεση ομοι οπλικά συνδεδεμένα μόρια στα πολυστερένιο, καουτσούκ κλπ</p>	<p>- 1907 : Βακελίτης (Baekeland)</p>	<p>- 1936 : Πολυ(οξικό βινύλιο) σε προστατευτικά τζάμια.</p>	<p>- 1940-1945 : Χρήση σκέδασης φωτός στα πολυμερή από τον Debye</p>
<p style="text-align: center;"><u>Σύνθεση Πολυμερών</u></p>	<p>- 1910 : Συμπολυμερή στυρενίου-διενίων. Φαινολικές ρητίνες</p>	<p>- 1937 : Παραγωγή πολυστερενίου</p>	<p>- 1940-1945 : Φλογ στατιστική ανάλυση και πειραματικές μέθοδοι στα πολυμερή</p>
<p>- Πριν το 1800 : Βαμβάκι, λινάρι, μαλλί, μετάξι, ασφαλτώδη υλικά, δέρμα, χαρτί, φυσικό καουτσούκ, γουταπέρκα, μπαλάτα, σελλάχη</p>	<p>- 1914 : Οξική κυτταρίνη για τα αεροσκάφη</p>	<p>- 1938 : Παραγωγή Nylon 66 (Carothers)</p>	<p>- 1953-1956 : Watson, Crick, Wilkins, Franklin, Kendrew, Hodgkin χρησιμοποίησαν ακτίνες X για DNA, αιμογλοβίνη, ινσουλίνη</p>
<p>- 1838, 1839 : πολυμερισμός βινυλοχλωριδίου και στυρενίου. Βουλκανισμός καουτσούκ (C. Goodyear)</p>	<p>- 1920 : Νιτρική κυτταρίνη για αυτοκίνητα</p>	<p>- 1939 : Ρητίνες μελαμίνης-φορμαλδεΐδης. Νεοπρένιο, πολυσουλφίδια</p>	<p>- 1957 : Ανάλυση μονοκρυστάλλων πολυαιθυλενίου από Keller και Till</p>
<p>- 1851 : Εβονίτης (Nelson Goodyear)</p>	<p>- 1924 : Ίνες οξικής κυτταρίνης</p>	<p>- 1939-1945 : Παραγωγή πολυαιθυλενίου(χαμηλής πυκνότητας), πολυβουταδιενίου, ακρυλονιτριλιο-βουταδιένιο, πολυουρεθάνες, στυρένιο-βουταδιένιο, πολυισοβουτυλένιο, βουτυλικό καουτσούκ (Sparks-Thomas)</p>	<p>- 1960-1980 : NMR σε διαλύματα πολυμερών</p>
<p>- 1862 : Νιτρική κυτταρίνη (A. Parkes)</p>	<p>- 1926 : Αλκυδικοί πολυεστέρες (Kienle)</p>	<p>- 1945-1960 : Εποξικές ρητίνες, αφρυλονιτριλιο-βουταδιένιο-στυρένιο, πολυεστέρες, σιλικόνες, πολυπροπυλένιο, ανιοντικός πολυμερισμός, κατιοντικός πολυμερισμός, TEFLON, πολυακρυλονιτριλικές ίνες, πολυεστερικές ίνες</p>	<p>- 1980 : NMR στερεάς κατάστασης σε πολυμερή, Σκέδαση φωτός, FTIR, μέθοδοι ανάλυσης επιφανειών</p>

**Πίνακας 1.1** Ιστορική αναδρομή πολυμερών [2]

## 1.2 Σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά, είναι στην πλειοψηφία τους δομικά υλικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών, με ιδιότητες ανώτερες από αυτές των επιμέρους συστατικών τους. Τα επί μέρους συστατικά αναμειγνύονται σε μακροσκοπικό επίπεδο και δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο.

Ο λόγος της ραγδαίας ανάπτυξης σύνθετων υλικών είναι αφενός η δημιουργία τελικών προϊόντων με εξειδικευμένο συνδυασμό ιδιοτήτων και αφετέρου η εξοικονόμηση πόρων (υλικών αλλά και χρημάτων), από την αντικατάσταση μέρους των πολύτιμων φυσικών πρώτων υλών με άλλες φθηνότερες, διατηρώντας όμως στο τελικό προϊόν τις ιδιότητες των αρχικών συστατικών.

Η μορφολογία των σύνθετων υλικών τα θέλει να αποτελούνται από δύο φάσεις : τη **μήτρα** (η οποία παίζει το ρόλο του μέσου μεταφοράς και συγκόλλησης) και τη **δισπαρμένη φάση** (η οποία είναι υπεύθυνη για τα εξασκούμενα φορτία). Η μήτρα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του συστήματος και η φύση της εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το σύνθετο υλικό. Η ενίσχυση της μήτρας επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση σε αυτή της δισπαρμένης φάσης σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν από πολύ μικρές έως 50% του τελικού σύνθετου, ώστε να του προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Η δισπαρμένη φάση μπορεί να ποικίλει σε μέγεθος, γεωμετρία και σύσταση.

Εν γένει, ο ρόλος της μήτρας είναι να προστατεύει τη δισπαρμένη φάση από επιβλαβείς γι' αυτό περιβαλλοντικές συνθήκες και να μεταβιβάζει σε αυτό τις ασκούμενες στο υλικό τάσεις.

Η δισπαρμένη φάση ανάλογα με τη γεωμετρία που τη χαρακτηρίζει μπορεί να εμφανιστεί ως ίνες, σωματίδια, σκόνες, νιφάδες ή λεπτά φύλλα (στρώσεις).

Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών γίνεται είτε ως προς το είδος του χρησιμοποιούμενης μήτρας, είτε ως προς το είδος της δισπαρμένης φάσης. Με βάση τη μήτρα τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε **κοκκώδη** (τα οποία αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα σωματίδια) και σε **ινώδη** (αποτελούνται από ίνες εμποτισμένες μέσα στο υλικό της μήτρας). Ωστόσο, ανάλογα με τη φύση του υλικού που αποτελεί τη μήτρα, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται στις κατηγορίες **μεταλλικής μήτρας**, **πολυμερικής μήτρας** και **κεραμικής μήτρας**. Στην παρούσα εργασία τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ήταν σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

### 1.2.1 Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αποτελούνται από ένα πολυμερές ως μήτρα και ίνες ή κόκκους ως δισπαρμένη φάση. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και μάλιστα σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε θερμοκρασία δωματίου, την ευκολία παραγωγής τους και το κόστος τους. Η ταξινόμησή τους μπορεί να γίνει με βάση τον τύπο της

δισπαρμένης φάσης (γυαλί, άνθρακας, αραμιδίο), τις εφαρμογές τους ακόμα και με το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται ως μήτρα.

Τα συνήθη χρησιμοποιούμενα ως υλικά για τη σύσταση της μήτρας είναι τα θερμοσκληρυνόμενα και τα θερμοπλαστικά πολυμερή [15]. Η διαφορά των υλικών αυτών έγκειται στην απόκρισή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή καθίστανται μονίμως σκληρά, όταν θερμανθούν πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Ψυχόμενο το θερμοσκληρυνόμενο ή εκ νέου θερμαινόμενο δεν μαλακώνει. Λόγω αυτής τους της ιδιότητας, τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά μορφοποιούνται κατά την πρώτη τους θέρμανση. Αντίθετα, τα θερμοπλαστικά υλικά μπορούν να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία [16]. Παραδείγματα θερμοπλαστικών υλικών είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), τα πολυκαρβονικά (PC), ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA), το πολυπροπυλένιο (PP), και άλλα. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πλαστικών είναι η φαινολο-φορμαλδεΰδη, η μελαμίνη-φορμαλδεΰδη, η ουρία-φορμαλδεΰδη οι εποξικές ριτίνες και μερικοί πολυστέρες [14].

### **1.2.2 Νάνο-σύνθετα πολυμερικά υλικά**

Τα νανοςύνθετα υλικά αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη δύναμη στον χώρο της σύγχρονης έρευνας. Αφορούν περιοχές μελέτης, οι οποίες απαντούν στις διαστάσεις των νανομέτρων ( $1nm=10^{-9} m=10 \text{ \AA}$ ) και τυπικά φτάνουν έως και τα  $100nm$ . Η ξεχωριστή ικανότητα των νανοςύνθετων υλικών είναι ότι συνδυάζουν ιδιότητες, οι οποίες είναι απαγορευτικές με τα παραδοσιακά υλικά αλλά εξίσου σημαντική είναι η μεγάλη λειτουργικότητά τους και ως εκ τούτου η παραγωγή τους αυξάνεται ραγδαία.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις, τη μήτρα και τη δισπαρμένη φάση. Τα σύνθετα υλικά αποκαλούνται νανοςύνθετα, όταν η δισπαρμένη φάση είναι της τάξης του  $1nm$  σε μία τουλάχιστον από τις διαστάσεις της. Τέτοια υλικά, είναι τα φουλερένια, οι νανოსωλήνες άνθρακα και τα δενδριμερή, τα οποία τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Αξίζει να αναφέρουμε πως η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει αλλάξει ριζικά την κατάσταση και έχει ανοίξει νέες προοπτικές στην αξιοποίηση των νανοςύνθετων ως λειτουργικά υλικά και όχι απλά ως δομικά υλικά, μέσω της εκμετάλλευσης των οπτικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών, χημικών και βιολογικών λειτουργιών τους [17]. Βρίσκουν εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που περιλαμβάνουν τη δομική και εφαρμοσμένη μηχανική υλικών, στις ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές, την οπτική και την οπτικοηλεκτρονική, τους καταλύτες, τις μεμβράνες διήθησης, τη βιο-νανοτεχνολογία.

### **1.2.3 Εφαρμογές Σύνθετων Πολυμερικών Υλικών**

Τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη δύναμη στον χώρο της σύγχρονης έρευνας αφού βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές σε διαφορετικούς τομείς της βιομηχανίας παραγωγής προϊόντων.

Ενδεικτικά, θα αναφέρουμε ορισμένες εφαρμογές των πολυμερικών υλικών στη σύγχρονη βιομηχανία [19].

- **Βιομηχανία αεροσκαφών** : πτερύγια, σκελετός αεροσκάφους, σύστημα προσγείωσης, πτερύγια ελικοπτέρων.
- **Βιομηχανία αυτοκινήτων** : τμήματα σκελετού, προφυλακτήρες, πλαίσιο οργάνων, άξονες.
- **Βιομηχανία ναυπηγικής** : σκαριά πλοίων, κατάστρωμα, κατάρτια.
- **Χημική βιομηχανία** : σωλήνες, δεξαμενές, δοχεία υψηλής πίεσης.
- **Βιομηχανία οικιακού εξοπλισμού** : προκατασκευασμένες οικίες, καρέκλες, τραπέζια, σκάλες, κτλ.
- **Βιομηχανία ηλεκτρικών** : διακόπτες, μονωτικά υλικά.
- **Βιομηχανία αθλητικών ειδών** : καλάμια ψαρέματος, μπαστούνια golf, πισίνες, skis, βάρκες, ρακέτες τέννις, κτλ.

Ιδιαίτερα εκτεταμένη είναι η χρήση των πολυμερικών σύνθετων στον τομέα της ιατρικής τα τελευταία χρόνια και υπερτερούν σε σχέση με άλλου είδους υλικά λόγω του ότι οι ιδιότητές τους μπορούν εύκολα να ελεγχθούν με κατάλληλη επεξεργασία και ταυτόχρονα να μορφοποιηθούν σε απλά αλλά και σύνθετα σχήματα. Εφαρμογές τους, αποτελούν τα αρτηριακά μοσχεύματα, βηματοδότες, καρδιακές βαλβίδες, καθετήρες, τεχνητές καρδιές, συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, τεχνητά μέλη, κ.α [12].

Μία πολύ σημαντική εφαρμογή στον τομέα των βιοϋλικών είναι το τεχνητό δέρμα. Εκτός από δέρμα φυσικής προέλευσης, δέρμα μπορεί να παρασκευαστεί και να αναπτυχθεί τεχνητά στο εργαστήριο από πολυμερή. Το συγκεκριμένο επίτευγμα, έχει διευκολύνει τη ζωή ανθρώπων με προβλήματα στο κυκλοφορικό σύστημα, όπως αυτών που πάσχουν από διαβήτη. Μάλιστα το τεχνητό δέρμα έχει την ιδιότητα, εκτός του να καλύπτει ατέλειες και πληγές, να απελευθερώνει χημικές ουσίες που ευνοούν την ανάπτυξη φυσικού δέρματος.

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των σύνθετων υλικών σε διάφορους τομείς της σύγχρονης ζωής επιβάλλει τη μελέτη αυτών των υλικών και την κατανόηση των βασικών αρχών που διέπουν τη συμπεριφορά τους.

### **1.3 Υδατοδιαλυτά και βιοδιασπώμενα πολυμερή**

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιτεύχθηκε η ανάπτυξη δοκιμίων, των οποίων η μήτρα ήταν ένα μείγμα βιοσυμβατών και υδατοδιαλυτών πολυμερών πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) και φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF). Στις παραγράφους που ακολουθούν, αναπτύσσεται μία σύντομη παρουσίαση των παραπάνω πολυμερών.

Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερη κλάση μακρομορίων και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν αναλόγως της προέλευσής τους ως εξής:

- **Φυσικής προέλευσης**, γνωστότερα και ως βιοπολυμερή (biopolymers) (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, πολυπεπίδια, πολυνουκλεοτίδια και άλλα), τα οποία κατευθύνουν και ρυθμίζουν βασικές σύνθετες λειτουργίες για ζωντανούς οργανισμούς, τόσο σε ηπειρωτικά, όσο και σε υδατικά περιβάλλοντα, ενώ διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως αναντικατάστατα δομικά συστατικά σε διάφορες δομές προϊόντων.
- **Ημισυνθετικής προέλευσης**, Αποτελούνται από χημικά τροποποιημένα φυσικά πολυμερή (χαρακτηρίζονταν ως συνθετικά πολυμερή μέχρι πρόσφατα). Τα περισσότερα φυσικά πολυμερή πρέπει να υποστούν προσωρινή ή μόνιμη δομική μεταβολή των χαρακτηριστικών ομάδων ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία τους και η μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα.
- **Συνθετικής προέλευσης**, Συνθέτονται από πρώτες ύλες προερχόμενες είτε από στερεά καύσιμα, είτε από ανανεώσιμες πηγές (φυτά). Στα τελευταία προδίδουμε ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον για βιομηχανική εφαρμογή, ωθούμενοι και από την «αρχή της διατήρησης» (principle of sustainability).

Ανεξαρτήτως προέλευσης τα υδατοδιαλυτά πολυμερή, είναι φθηνά και αβλαβή εξαιτίας της διαλυτότητάς – διόγκωσής τους στο νερό ενώ καλύπτουν μεγάλο εύρος εφαρμογών τόσο βιομηχανικών όσο και εμπορικών. Μερικές από τις εφαρμογές αυτές είναι τα τρόφιμα, τα υφάσματα, η βιομηχανία δέρματος, τα επιχρίσματα, το χαρτί, οι εφαρμογές υγείας, η ανάκτηση πετρελαίου, η διαχείριση υδατικών αποβλήτων, καθώς βιοιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές. Λόγω των παραπάνω τα υλικά αυτά εκπροσωπούν τεράστιο οικονομικό μέγεθος, ενώ παράλληλα δεν αποτελούν οικολογικό κίνδυνο. Τα συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά του μακρομοριακού σκελετού, τα οποία προκύπτουν από την φυσική συνεκτικότητα και αλληλουχία (βασική δομή) των μονομερικών μονάδων, καθώς επίσης και η «λειτουργική» δόμηση των μακρομορίων σε μονή, (δευτεροταγής δομή) και πολλαπλές σειρές (τριτοταγής – τεταρτοταγής δομή), επηρεάζουν τις ιδιότητες διάλυσης και διαφοροποιούν τις «επιδόσεις» των υδατοδιαλυτών πολυμερών. Η σχετική ισορροπία μεταξύ των λειτουργικών ομάδων (δομή, σχετική συγκέντρωση και θέση της επαναλαμβανόμενης μονάδας) και το συνολικό υδρογονανθρακικό περιεχόμενο (υδρόφοβο) των μονομερών, όπως άλλωστε και η διάταξη τους σε ομοπολυμερή ή συμπολυμερή, επηρεάζει ιδιαίτερα την ικανότητα διάλυσης των πολυμερών αυτών στο νερό.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από την άλλη, διασπώνται στον οργανισμό σε μη τοξικές διαλυτές ουσίες, οι οποίες στη συνέχεια απομακρύνονται εύκολα από τον οργανισμό και ταξινομούνται στις παρακάτω τρεις βασικές κατηγορίες:

- i. **Υδατοδιαλυτά υλικά**, όπως για παράδειγμα οι εστέρες κυτταρίνης
- ii. **Βιοπολυμερή**, όπως το κολλαγόνο, η λυσοζύμη και η αλβουμίνη.
- iii. Πολυαμίδια, Πολυουρεθάνες και Αλειφατικοί πολυεστέρες.

## 1.4 Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA)

Η ανακάλυψη της πολυβινυλικής αλκοόλης έγινε το 1924 και οφείλεται στους W. O. Herrmann and W. Haehnel, οι οποίοι σαπωνοποίησαν πολυοξικό βινυλεστέρα σε αλκοολικό περιβάλλον, διεργασία που ακολουθείται βιομηχανικά μέχρι και σήμερα.

Η πολυβινυλική αλκοόλη - PVA αναγνωρίζεται ως ένα από τα ελάχιστα υδατοδιαλυτά πολυμερή η οποία και υφίσταται βιοαποικοδόμηση κάτω από την παρουσία κατάλληλα “εγκλιματισμένων” μικροοργανισμών. Συνεπώς, ολοένα και αυξανόμενη σημασία λαμβάνει η δυνατότητα δημιουργίας περιβαλλοντικά συμβατών υλικών βασιζόμενα στο PVA και θα ανταποκρίνονται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.

### 1.4.1 Παρασκευή της πολυβινυλικής αλκοόλης

Η **πολυβινυλική αλκοόλη (PVA)** παράγεται σε τάξη μεγέθους εκατομμυρίου μερικών τόνων το χρόνο παγκοσμίως, καθιστώντας το, το μεγαλύτερα παραγόμενο σε όγκο υδατοδιαλυτό πολυμερές σήμερα.

Το PVA είναι ένα πολύ βολικό υλικό που χρησιμεύει στην αναβάθμιση «κύκλων» παραγωγής στην πετροχημική βιομηχανία. Το PVA δεν παρασκευάζεται με απευθείας πολυμερισμό της βινυλικής αλκοόλης μιας και αυτή τείνει οδηγούμενη από θερμοδυναμικούς λόγους, να μετατρέπεται αυθόρμητα στην ενολική μορφή της ακεταλδεΐδης. Αντίθετα παράγεται, με περιορισμούς στην κινητική της αντίδρασης, από το πρόδρομο ομοπολυμερές πολύ(οξικού βινυλεστέρα) – poly(vinyl acetate) (PVAc). Ο πολυμερισμός του πολύ(οξικού βινυλεστέρα) γίνεται με πολυμερισμόελευθέρων ριζών συνήθως σε αλκοολικό διάλυμα (μεθανόλη, αιθανόλη) ενώ για ορισμένες εφαρμογές χρησιμοποιείται η τεχνική του πολυμερισμού σε εναιώρημα. Το PVA παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με υδρόλυση (μεθανόλυση) του PVAc, συνήθως σε ένα απλό αντιδραστήρα. Διάφορες «τάξεις» PVA λαμβάνονται ανάλογα τον βαθμό υδρόλυσης, (degree of hydrolysis – HD).

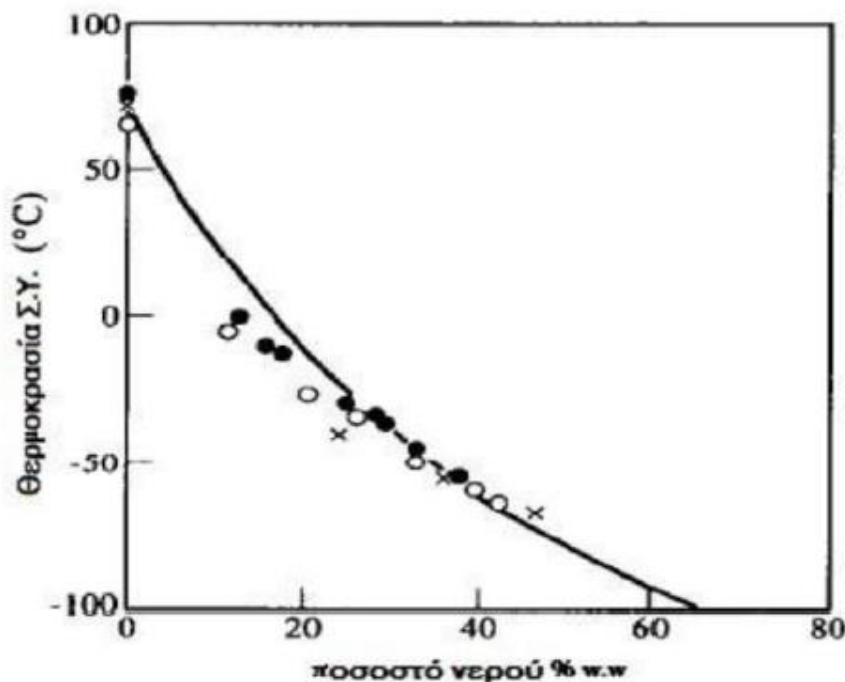
Οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορούν να λάβουν χώρα σε στατικές ή συνεχείς διεργασίες, με την τελευταία να χρησιμοποιείται σε παραγωγές μεγάλης κλίμακας. Στην συνεχή βιομηχανική διεργασία, ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών του οξικού βινυλεστέρα ακολουθείται από αλκαλική υδρόλυση του PVAc, ελεγχόμενη από τον χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα, την παροχή PVAc, την ποσότητα του διαλύτη (μεθανόλη), τη συγκέντρωση του απαρηχτή και τη θερμοκρασία πολυμερισμού. Ο βαθμός υδρόλυσης του PVAc μπορεί επίσης να ελεγχθεί από το χρόνο παραμονής, τη συγκέντρωση του καταλύτη (βάση) και τη θερμοκρασία. Εμπορικά είναι διαθέσιμοι βαθμοί υδρόλυσης που κυμαίνονται από 70 μέχρι 99% για εφαρμογές όπου είναι σημαντικοί παράμετροι ο βαθμός πολυμερισμού, το σημείο τήξης και ο βαθμός διάλυσης στο νερό. [7]



## 1.4.2 Επίδραση του νερού στη δομή της πολυβινυλικής αλκοόλης

Το νερό, ως πλαστικοποιητής της πολυβινυλικής αλκοόλης έχει σημαντική επίδραση στο σημείο υαλώδους μετάβασης καθώς και στις κρυσταλλικές περιοχές της.

Ο μηχανισμός της καταστροφής των κρυστάλλων της πολυβινυλικής αλκοόλης έχει περιγραφεί και οφείλεται στο ξεδίπλωμα των πολυμερικών αλυσίδων που συνθέτουν την φυλλοειδή (lamellar) μορφή του κρυστάλλου. Παράλληλα μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης απέδειξαν την ύπαρξη τριών μεγεθών κρυστάλλων, αυτών με πάχος  $L$ , και αυτών με πάχος μικρότερο και μεγαλύτερο από  $L$ . Τα μόρια νερού αναγκάζουν τους μικρούς κρυστάλλους να διαλυθούν γρήγορα ενώ ταυτόχρονα αναγκάζουν τους μεγαλύτερους από  $L$  κρυστάλλους να ξεδιπλωθούν έως να έχουν και αυτοί το «ιδανικό» πάχος  $L$ .



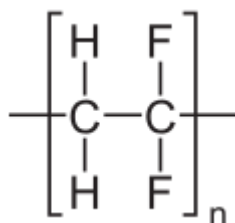
**Σχήμα 1.4.2** Η επίδραση του νερού στο σημείο υαλώδους μετάβασης διαφόρων βαθμών υδρόλυσης πολυβινυλικής αλκοόλης, ● PVA 100%, ○ PVA 95%, × PVA 88%

## 1.5 Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο(PVDF)

Το **PVDF** (φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ή διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο) είναι ένα θερμοπλαστικό φθοροπολυμερές, με εξαιρετικό βαθμό αδράνειας. Το PVDF λαμβάνεται με πολυμερισμό του διφθοριούχου βινυλιδενίου.

**Οι ρητίνες PVDF** διατίθενται ως σφαιρίδια για εύκολη επεξεργασία στη δημιουργία μιγμάτων, τη χύτευση και την εξώθηση ως τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή και ως λεπτή σκόνη για την παρασκευή διαλυμάτων, την επεξεργασία πρόσθετων και βοηθητικών και την χύτευση με περιστροφή.

Τα μέρη που παράγονται από **PVDF** μέσω χύτευσης με έγχυση ή με εξώθηση συνήθως χρησιμοποιούνται για το χειρισμό επιθετικών χημικών ουσιών για μεγάλες χρονικές περιόδους. Το **PVDF** είναι χημικά ανθεκτικό σε αλογόνα (χλώριο, βρώμιο, φθόριο, ιώδιο) και σε ισχυρά οξέα, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως μανδύας καλωδίων, η ρητίνη **PVDF** μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες έως 175°C με εγγενείς ιδιότητες αντοχής στις φλόγες.



Χημικός μοριακός τύπος του PVDF.

Κυριότερες ιδιότητες του PVDF

- Εύκολη επεξεργασία ως τυπικό θερμοπλαστικό πολυμερές
- Υψηλή χημική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες
- Εγγενώς φλογοεπιβραδυντικό
- Εξαιρετική σταθερότητα στις ακτίνες UV και την ακτινοβολία
- Πολύ χαμηλό μικροβιακό φορτίο
- Αντοχή στην τριβή

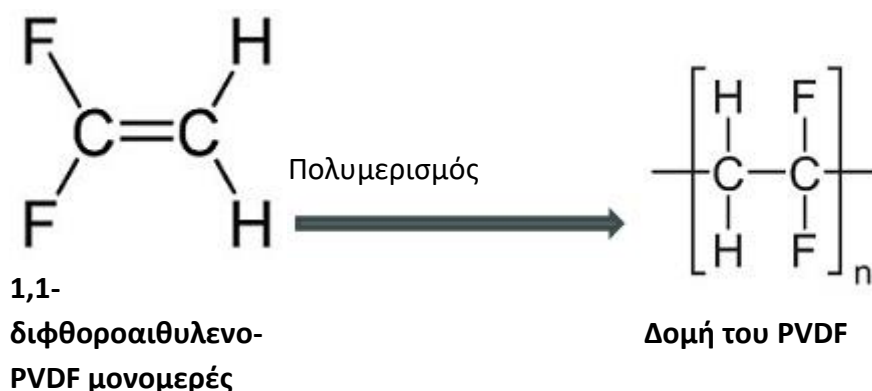
Οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν δυνατή τη χρήση του PVDF στις ακόλουθες εφαρμογές:

- Χύτευση με έγχυση: Το PVDF είναι κατάλληλο για την κατασκευή μερών που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες χημικών, πυρηνικών και φαρμακευτικών ειδών, τροφίμων και ποτών, ηλεκτρικών ειδών και αυτοκινήτων.
- Κατασκευή σωλήνων και σωληναρίων: Το PVDF χρησιμοποιείται σε μονοστρωματικές και πολυστρωματικές κατασκευές για εφαρμογές της φαρμακοβιομηχανίας, της βιομηχανίας παρασκευής ποτών, χημικών και σε εφαρμογές χειρισμού καυσίμων.
- Επενδύσεις: Το PVDF είναι μια εξαιρετική ρητίνη για διάφορες επενδύσεις. Διάφορα προϊόντα του PVDF χρησιμοποιούνται σε μεθόδους διασποράς, διαλυτοποίησης και επικάλυψης δια ψεκασμού. Η επένδυση που προκύπτει είναι κατάλληλη για εφαρμογές στον κλάδο της αρχιτεκτονικής, της αυτοκινητοβιομηχανίας, της βιομηχανίας, της φαρμακευτικής και της κατασκευής ημιαγωγών.
- Βοηθητικά Μέσα Επεξεργασίας Πολυμερών: πρόσθετα με βάση το PVDF που είναι σχεδιασμένα να χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά μέσα στη διαδικασία

εξώθησης των θερμοπλαστικών ρητινών. Τα PVDF PPAμπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φυσητές μεμβράνες, χυτές μεμβράνες, χύτευση με εμφύσηση, επενδύσεις συρμάτων και καλωδίων, εξώθηση σωλήνων και αγωγών και σε διαδικασίες εξώθησης ινών.

### Πώς παράγεται το PVDF;

**PVDF (ομοπολυμερή και συμπολυμερή)** γενικά συντίθεται με την ρίζα πολυμερισμό των 1,1-διφθοραιθένιο ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ). Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα στο αιώρημα ή το γαλάκτωμα από 10-150 ° C και πίεση 10-300 atm. Το υλικό που λαμβάνεται στη συνέχεια μεταποιείται σε φιλμ ή φύλλα.



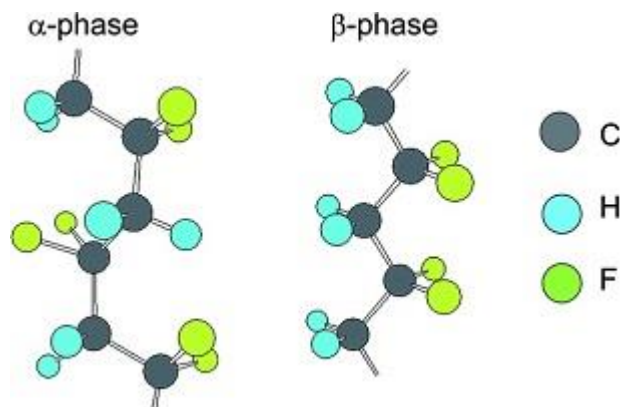
### Ιδιότητες του PVDF

#### Δομή κρυστάλλου

Είναι τυπικά ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές που είναι περίπου 50% άμορφο. Έχει εξαιρετικά τακτική δομή με τις περισσότερες μονάδες VDF συνδεδεμένες από την κεφαλή προς την ουρά με πολύ μικρότερο ποσοστό μονάδων μονομερούς που συνδέονται από το κεφάλι με το κεφάλι.

Αυτό το φθοριοπλαστικό υπάρχει σε τέσσερις δυνατές διαμορφώσεις ονομαζόμενες ως α, β, γ και δ φάση.

- Οι δεσμοί C-F είναι πολικοί και η μεγαλύτερη διπολική ροπή επιτυγχάνεται με την ευθυγράμμιση όλων των διπόλων του πολυμερούς στην ίδια κατεύθυνση, που αντιστοιχεί στη β-φάση του PVDF. β-φάση είναι η επιθυμητή φάση στα πιεζοηλεκτρικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς.
- Οι στιγμές διπόλου των κρυσταλλιτών α προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα μηδενική καθαρή πόλωση.



Δομή αλφα- και βήτα φάσης του PVDF  
( Πηγή: Βασιλική Εταιρεία Χημείας)

### Φυσικές ιδιότητες

Έχει ένα από τα **χαμηλότερα σημεία τήξης** των εμπορικών φθοριοθερμοπλαστικών, αλλά έχει υψηλότερη θερμοκρασία απόκλισης θερμότητας υπό φορτίο.

Πολυμερές	Θερμοκρασία εκτροπής, ° C		Σημείο τήξης, ° C
	0,5 MPa	1,8 MPa	
PVDF	148	113	178
PCTFE	126	75	218
PTFE	121	56	327
ECTFE	116	77	240
ETFE	104	74	270
PFA	73	48	310
FEP	70	51	270

Οι ιδιότητες υψηλής κρυσταλλικότητας και επιφανειακής τάσης του PVDF παρέχουν πολύ χαμηλές τιμές διαπερατότητας σε σύγκριση με άλλα φθοροπολυμερή. Το PVDF παρουσιάζει **χαμηλή διαπερατότητα** σε αέρια και υγρά. Αν και η διαπερατότητα του PVDF επηρεάζεται από τον κρυσταλλικό βαθμό και την τροποποίηση των κρυσταλλικών μερών.

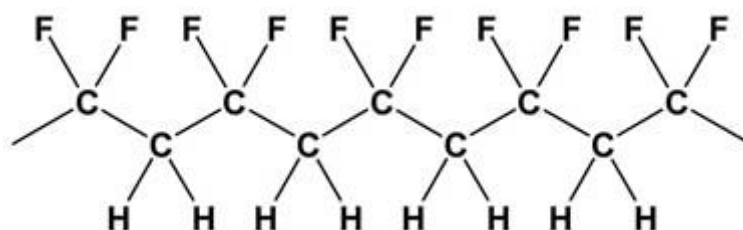
Το PVDF (PVF<sub>2</sub> ή φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ή διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο) είναι ένα ημι-κρυσταλλικό, **θερμοπλαστικό φθοροπολυμερές** υψηλής καθαρότητας. Με

Θερμοκρασίες λειτουργίας έως 150° C, το PVDF εμφανίζει καλό συνδυασμό ιδιοτήτων όπως:

- Εξαιρετική χημική αντίσταση
- Υψηλή μηχανική αντοχή
- Πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες
- Εκτός από την καλή επεξεργασιμότητα

Ιδιαίτερα επιθυμητό αδιαλυτότητα του και ηλεκτρικές ιδιότητες προκύπτουν από την πολικότητα της εναλλασσόμενης CH<sub>2</sub> και CF<sub>2</sub> ομάδες επί της αλυσίδας του πολυμερούς.

Το PVDF είναι εύκολα κατεργασία με τήξη και μπορεί να κατασκευαστεί σε μέρη με έγχυση και χύτευση με συμπίεση. Ως αποτέλεσμα, χρησιμοποιείται συνήθως σε εξοπλισμό χημικής επεξεργασίας, όπως αντλίες, βαλβίδες, σωλήνες, σωλήνες και εξαρτήματα. αισθητήρες και ενεργοποιητές κλπ. Έχει πολλές **ηλεκτρονικές εφαρμογές**, ειδικά ως υλικά επένδυσης για καλώδιο με ονομαστική τάση που χρησιμοποιείται σε συσκευές φωνής και εικόνας και συστήματα συναγερμού. Η χαμηλή εξάπλωση της φλόγας και η παραγωγή καπνού PVDF αποτελεί βασικό πλεονέκτημα στις εφαρμογές αυτές.



Μοριακή δομή φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF)

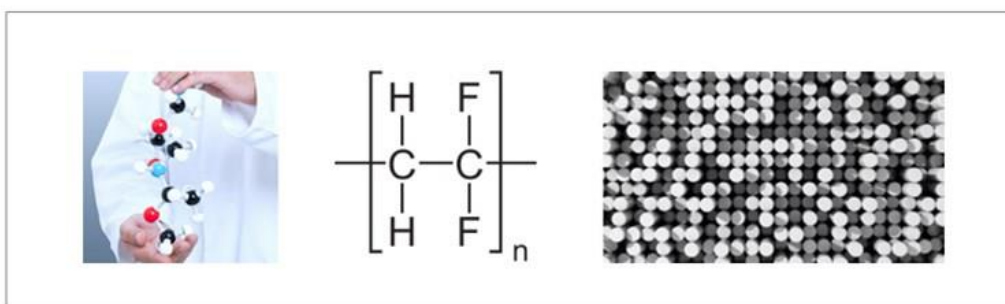
### Ηλεκτρικές και Πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του PVDF

Το PVDF χρησιμοποιείται κυρίως στην απομόνωση καλωδίων, χάρη στην υψηλή διηλεκτρική σταθερά και τον συντελεστή απόσπασης.

Ωστόσο, οι φτωχές ηλεκτρικές ιδιότητες επιτρέπουν την παραγωγή **ταινιών PVDF με πιεζοηλεκτρική** και πυροηλεκτρική συμπεριφορά.

Εκεί παρασκευάζονται φιλμ από εξωθημένα φιλμ σε διαμόρφωση Β-φάσης. Και οι δύο επιφάνειες της μεμβράνης μεταλλοποιούνται και στη συνέχεια υπόκεινται σε υψηλή τάση, γεγονός που την αφήνει μόνιμα πολωμένη. Τέτοιες μεμβράνες δημιουργούν τάση όταν τεντώνεται ή συμπιέζεται (πιεζοηλεκτρικότητα) ή θερμαίνεται (πυροηλεκτρικότητα) σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης. Οι μεμβράνες πολυμερούς δείχνουν επίσης κάποια σιδηροηλεκτρική ενέργεια.

Το **φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ( PVDF )** , μια **συνθετική ρητίνη** που παράγεται από τον **πολυμερισμό** του **φθοριούχου βινυλιδενίου** ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ). Ένα σκληρό **πλαστικό** που αντέχει στη φλόγα, την ηλεκτρική ενέργεια και την επίθεση από τα περισσότερα χημικά, το PVDF χυτεύεται με έγχυση σε φιάλες για τη **χημική βιομηχανία** και εξωθείται ως φιλμ για ηλεκτρική μόνωση. Η αντίσταση στη φλόγα το καθιστά ιδιαίτερα επιθυμητό για μονωτικό σύρμα σε κτίρια και αεροσκάφη. Το PVDF είναι επίσης **πιεζοηλεκτρικό** , αλλάζοντας το ηλεκτρικό του φορτίο σε απόκριση της πίεσης και, αντιστρόφως, ασκώντας πίεση σε απόκριση σε ένα εφαρμοσμένο **ηλεκτρικό πεδίο** . Αυτή η μοναδική ιδιότητα το καθιστά ένα καλό υλικό για **μετατροπείς** σε συσκευές όπως ακουστικά, μικρόφωνα και ανιχνευτές ήχου. [43]

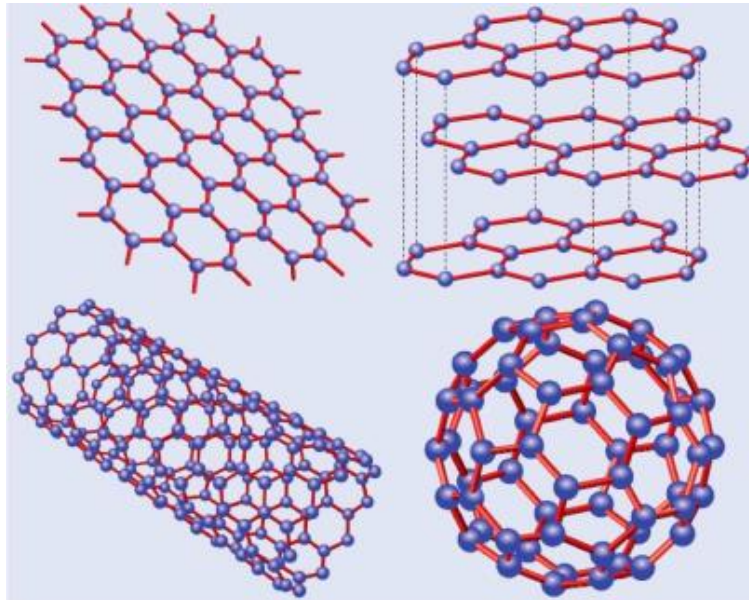


## 1.6 Γραφένιο

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν για περαιτέρω διηλεκτρική μελέτη, φέρουν ως διεσπαρμένη φάση το γραφένιο. Στην παράγραφο που ακολουθεί, θα γίνει μία σύντομη παρουσίαση του γραφενίου.

Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στη φύση και παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία πολλών συστημάτων. Η δομή και οι ιδιότητες των διαφόρων αλλοτροπικών μορφών του, έχουν αποτελέσει αντικείμενο έρευνας διαχρονικά λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και ηλεκτρικών του ιδιοτήτων. Το διαμάντι, είναι η αρχαιότερη γνωστή μορφή του άνθρακα, ενώ ο γραφίτης δεν είχε αναγνωριστεί και μελετηθεί πριν τον 18ο αιώνα. Στις μέρες μας, γνωρίζουμε πως ο άνθρακας είναι βασικό συστατικό στοιχείο συστημάτων όπως το DNA και παίζει κυρίαρχο ρόλο σε διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση. Επιπλέον, η ανακάλυψη και η μελέτη νέων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα, όπως των φουλερενίων το 1985 και των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991, πυροδότησε το ενδιαφέρον για τις ιδιότητες, τις προοπτικές και τις πιθανές εφαρμογές των νανοδομών άνθρακα (Σχήμα 1.6). Τα φύλλα γραφενίου (2D) αποτελούν τη δομική μονάδα για το γραφίτη (3D), τους νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και τα φουλερένια (0D) [8], [9], [10].

Ο όρος γραφένιο εμφανίστηκε αρχικά για να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (GICs). Ο όρος χρησιμοποιήθηκε επίσης στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και για την κρυσταλλική αύξηση του γραφενίου και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.



**Σχήμα 1.6** Αλλότροπες μορφές του άνθρακα, τα φύλλα γραφενίου (2D) αποτελούν τη δομική μονάδα για το γραφίτη (3D), τους νανοσωλήνες άνθρακα (1D) και τα φουλερένια(0D)

Πρόκειται για ένα μονατομικό επίπεδο ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε εξαγωνικό πλέγμα, με απόσταση πλησιέστερων γειτονικών ατόμων  $0.142\text{nm}$ . Είναι το πρώτο πραγματικά δισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό το οποίο απομονώθηκε και μελετήθηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους A. Geim και K. Novoselov και είναι αντιπροσωπευτικό μιας ολόκληρης κατηγορίας δισδιάστατων υλικών. Στην κατηγορία αυτή, περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων μονατομικά στρώματα BN (BoronNitride) και MoS<sub>2</sub>(Molybdenum-disulphide) τα οποία απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μετά το 2004 [11].

Το γραφένιο αποτελεί μία επίπεδη αλλοτροπική μορφή άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης, μπορούμε να το θεωρήσουμε ως τη βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου, θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα (CNTs), ενώ στοιβαγμένα πολλά φύλλα γραφενίου δίνουν τη μορφή του γραφίτη. Το γραφένιο δείχνει σχεδόν όλες τις εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ είναι σημαντικά φθηνότερο.

Οι ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν υλικό εξαιρετικά ενδιαφέρον για έρευνα και υποσχόμενο για χρήση σε πλήθος μελλοντικών εφαρμογών. Οι ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, περιλαμβάνουν την εμφάνιση του κβαντικού φαινομένου Hall σε θερμοκρασία δωματίου καθώς και του ασυνήθιστου φαινομένου σήραγγας Klein. Οι φορείς φορτίου στο γραφένιο παρουσιάζουν πολύ υψηλή ευκινησία ( $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ), σε συμφωνία με τη θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή ( $\approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ) [12], [13]. Το γραφένιο παρουσιάζει επίσης εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες με τιμές του μέτρου του Young της τάξης του 1 TPa και μηχανικής αντοχής 130 GPa (οι αντίστοιχες τιμές για το Ti είναι 107 GPa και 520 GPa) ενώ παράλληλα είναι εύκαμπτο.

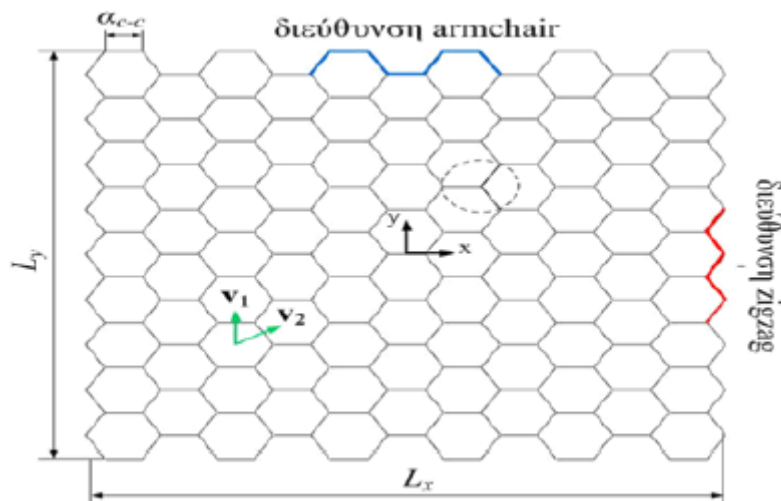
Το φυσικό γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Ανάλογα με την μορφή στην οποία το μελετάμε, παρουσιάζει είτε μεταλλικές ιδιότητες, είτε κυμαίνεται μεταξύ μεταλλικής και ημιαγωγικής συμπεριφοράς. Η οπτική απορρόφηση του γραφενίου στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας, ισούται με  $\pi \cdot \alpha \approx 2.3\%$  (όπου  $\alpha$  η σταθερά λεπτής υφής) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αυτό είναι συνέπεια της «ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονικής δομής μιας μονοστιβάδας γραφενίου» η οποία χαρακτηρίζει ηλεκτρόνια και σπές κωνικών ζωνών που συναντούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac.

Επίσης, το γραφένιο παρουσιάζει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι πλήρως αδιαπέραστο από μόρια αερίων ενώ επιτρέπει τη διέλευση πολύ μεγάλων ποσοτήτων ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσω της δομής του (πολύ μεγαλύτερων από το χαλκό). Τέλος, είναι εύκολη η χημική του τροποποίηση, γεγονός που επιτρέπει τον έλεγχο των ιδιοτήτων του.

### 1.6.1 Νανοδομή γραφενίο

Μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στο Σχήμα 1.6.1. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair ( $y$ -διεύθυνση) και την αντίστοιχη τύπου zig-zag ( $x$ -διεύθυνση). Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι  $a_{c-c}$  και η γωνία που σχηματίζουν είναι  $120^\circ$ . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου  $sp_2$  υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων.

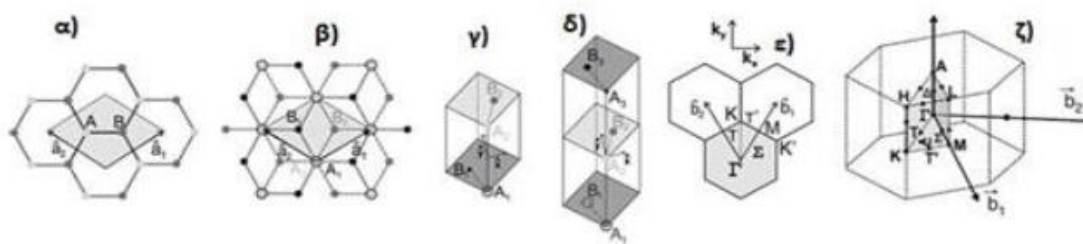




**Σχήμα 1.6.1** Ατομική δομή ενός φύλλου γραφενίου.

### 1.6.2 Τύποι δειγμάτων γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από άτομα άνθρακα με υβριδισμένους  $sp^2$  δεσμούς, τα οποία ενώνονται ισχυρά μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ένα στρώμα γραφενίου (1LG) περιέχει δύο άτομα άνθρακα,  $A$  και  $B$ , τα οποία το καθένα σχηματίζει ένα τριγωνικό 2D δίκτυο και η απόσταση μεταξύ τους είναι  $a_{c-c} = 0.142 \text{ nm}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(α). Η τρισδιάστατη 3D δομή του γραφίτη αντιστοιχεί σε πακετάρισμα εξαγωνικών δικτύων από επιμέρους στρώματα γραφενίου το ένα πάνω στο άλλο με τον κύριο άξονα  $c$  κάθετο προς τα επίπεδα σε  $AB$  (ή Bernal) στοίβαξη, τα μέσα κέντρα των εξαγώνων στο ένα στρώμα έχουν από πάνω και από κάτω τους άτομα άνθρακα που βρίσκονται στη κορυφή των εξαγώνων των δύο γειτονικών επιπέδων όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(β). Στην  $AB$  στοίβαξη του γραφίτη, η κυψελίδα αποτελείται από τέσσερα άτομα άνθρακα  $A1, A2, B1, B2$  σε δύο στρώματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(β). Η απόσταση μεταξύ των ατόμων στο ίδιο στρώμα και μεταξύ των στρωμάτων είναι αντίστοιχα  $a = 0.246 \text{ nm}$  και  $c = 0.670 \text{ nm}$ . Για δύο στρώματα γραφενίου (2LG) που λαμβάνονται με την μηχανική αποφλοίωση, εμφανίζεται  $AB$  στοίβαξη και ως εκ τούτου ο αριθμός των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα είναι ο ίδιος με εκείνο του γραφίτη, δηλαδή ανήκουν τέσσερα άτομα σε αυτήν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(β) και 1.6.2(γ). Για τρία στρώματα γραφενίου (3LG), η στοίβαξη για τα δύο στρώματα είναι η ίδια με το διπλό στρώμα γραφενίου και το τρίτο στρώμα έχει ένα άτομο  $A3$  πάνω από το  $A1$  και ένα άτομο  $B3$  πάνω από το  $B1$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(δ).



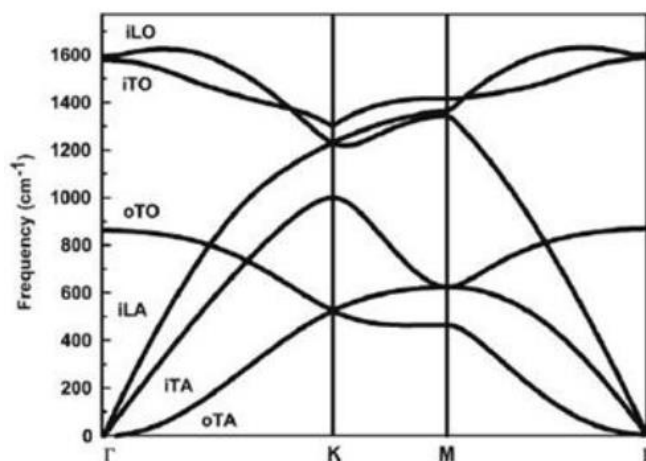
**Σχήμα 1.6.2 (α)** Κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας του μονού στρώματος γραφενίου (1LG) που δείχνει τα μη ισοδύναμα άτομα A και B και τα μοναδιαία διανύσματα  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$ , **(β)** Ο ευθύς χώρος στο γραφένιο δύο στρωμάτων. Το σκιαγραφημένο μέρος με τις γκρι κουκίδες και τις μαύρες τελείες αντιπροσωπεύουν τα άτομα άνθρακα στο ανώτερο και κατώτερο στρώμα αντίστοιχα για τα δύο στρώματα γραφενίου (2LG), **(γ)** Η μοναδιαία κυψελίδα και τα  $\hat{x}$  και  $\hat{y}$  μοναδιαία διανύσματα για δύο στρώματα γραφενίου και **(δ)** το ίδιο για τρία στρώματα, **(ε)** Ο αντίστροφος χώρος που φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin με τα υψηλά σημεία συμμετρίας, **(ζ)** Η ζώνη Brillouin του 3D γραφίτη που δείχνει τα σημεία υψηλής συμμετρίας καθώς και τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου.

Στον αντίστροφο χώρο, η μοναδιαία κυψελίδα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(ε) για ένα και δύο στρώματα γραφενίου, είναι επίπεδη, αν και η ατομική κίνηση στην κατεύθυνση  $z$ , κάθετα προς το επίπεδο, θα απαιτούσε μια τρίτη κατεύθυνση. Στο Σχήμα 1.6.2(ε) παρουσιάζεται επίσης ορισμένα σημεία υψηλής συμμετρίας τις πρώτης ζώνης Brillouin για το ένα στρώμα γραφενίου. Το σημείο  $\Gamma$  είναι το κέντρο της ζώνης, το σημείο  $M$  είναι στο μέσο των εξαγωνικών πλευρών και τα σημεία  $K$  και  $K'$  βρίσκονται στις γωνίες των εξαγώνων. Για τρία και τέσσερα στρώματα γραφενίου ο αντίστροφος χώρος απαιτεί ένα στρώμα για  $k_z = 0$  και  $k_z = \frac{\pi}{c}$  σχηματίζοντας το κατώτερο και το ανώτερο στρώμα της ζώνης Brillouin για τον 3D γραφίτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.2(ζ).

### 1.6.3 Διασπορά φωνονίων στο γραφένιο

Στην παράγραφο που ακολουθεί θα γίνει μία προσπάθεια για την κατανόηση των καμπυλών διασποράς των φωνονίων του γραφενίου. Δεδομένου ότι η μοναδιαία κυψελίδα του μονού στρώματος γραφενίου περιέχει δύο άτομα **A** και **B**, υπάρχουν έξι καμπύλες διασποράς φωνονίων (Σχήμα 1.6.3), από τις οποίες οι τρεις αντιστοιχούν στους ακουστικούς κλάδους και οι υπόλοιπες τρεις στους οπτικούς

κλάδους Για έναν ακουστικό και ένα οπτικό κλάδο, οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες προς το στρώμα του γραφενίου και αντιστοιχούν σε τρόπους δόνησης φωνονίων εκτός του στρώματος γραφενίου. Για δύο ακουστικούς και δύο οπτικούς κλάδους, οι δονήσεις των ατόμων άνθρακα λαμβάνουν χώρα πάνω στο επίπεδο του γραφενίου. Παραδοσιακά οι κατευθύνσεις των δονήσεων (ακριβέστερα τα ιδιοδιανύσματα των τρόπων δόνησης) σχετίζονται με την κατεύθυνση των πλησιέστερων δεσμών άνθρακα-άνθρακα και ως εκ τούτου οι τρόποι δόνησης ταξινομούνται ως διαμήκεις ή εγκάρσιοι ανάλογα με το αν οι δονήσεις πραγματοποιούνται παράλληλα ή κάθετα στην διεύθυνση του δεσμού άνθρακα (A-B). Επομένως, κατά μήκος της διεύθυνσης υψηλής συμμετρίας ΜΓ και ΓΚ, οι έξι καμπύλες διασποράς φωνονίων ταυτοποιούνται ως LO, iTO, oTO, LA, iTA και oTA.



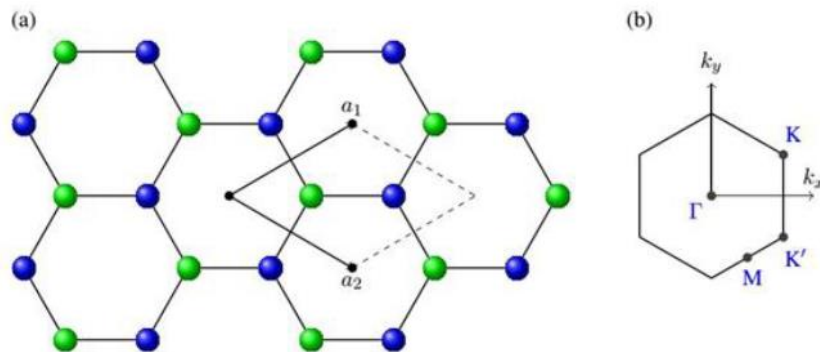
**Σχήμα 1.6.3** Καμπύλες διασποράς του γραφενίου κατά μήκος της διεύθυνσεως υψηλής συμμετρίας  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma'$

### 1.6.4 Ηλεκτρονική και κρυσταλλική δομή γραφενίου

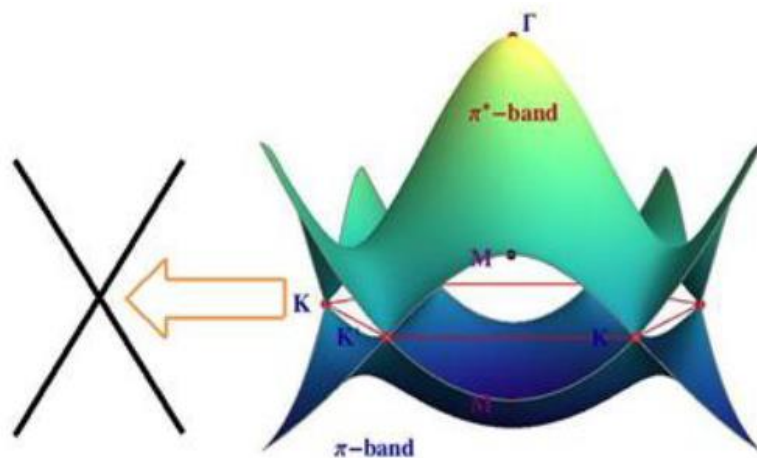
Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού (tight-binding) που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό δύο κωνικών σημείων σε κάθε ζώνη Brillouin, όπου οι ενεργειακές στάθμες τέμνονται ( $K$  και  $K'$ ). Κοντά σε αυτά τα σημεία η ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαρτάται γραμμικά από το κυματόνισμα, μία συμπεριφορά που εξηγείται βάσει της συμμετρίας.

Το σημαντικό στοιχείο του γραφενίου που το καθιστά τόσο σημαντικό για

την έρευνα είναι ότι το φάσμα του προσομοιάζει σε αυτό του Dirac για φερμιόνια χωρίς μάζα. Η εξίσωση του Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια με spin  $\frac{1}{2}$ , όπως τα ηλεκτρόνια. Η περιγραφή των φορέων φορτίου στο γραφενίου βάσει του φάσματος του Dirac αντί της συνηθισμένης εξίσωσης του Schrödinger για μη σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια, προκύπτει από την κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Αυτή αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα  $A$  και  $B$ , όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 1.6.4.1.



**Σχήμα 1.6.4.1 (α)** Κρυσταλλογραφική δομή μονοστρωματικού γραφενίου με τα άτομα των διαφορετικών υποπλέγματα να σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα. Μοναδιαία κυψελίδα γραφενίου με φορείς πλέγματος  $a_1$  και  $a_2$ . Τα άτομα άνθρακα τοποθετούνται σε θέσεις  $(1/3, 1/3, 0)$  και  $(2/3, 2/3, 0)$ . **(β)** ζώνη Brillouin του γραφενίου με υψηλά σημεία συμμετρίας. Το σημείο  $\Gamma$  είναι στο κέντρο της ζώνης, το σημείο  $M$  στο μέσον των δύο εφαιπτόμενων εξαγωνικών πλευρών και τα σημεία  $K$  και  $K'$  βρίσκονται στις γωνίες.



**Σχήμα 1.6.4.2 1.14.** Ηλεκτρονική διασπορά ενέργειας κατά μήκος της κατεύθυνσης υψηλή συμμετρία  $K - \Gamma - M K'$  [34,35,36].

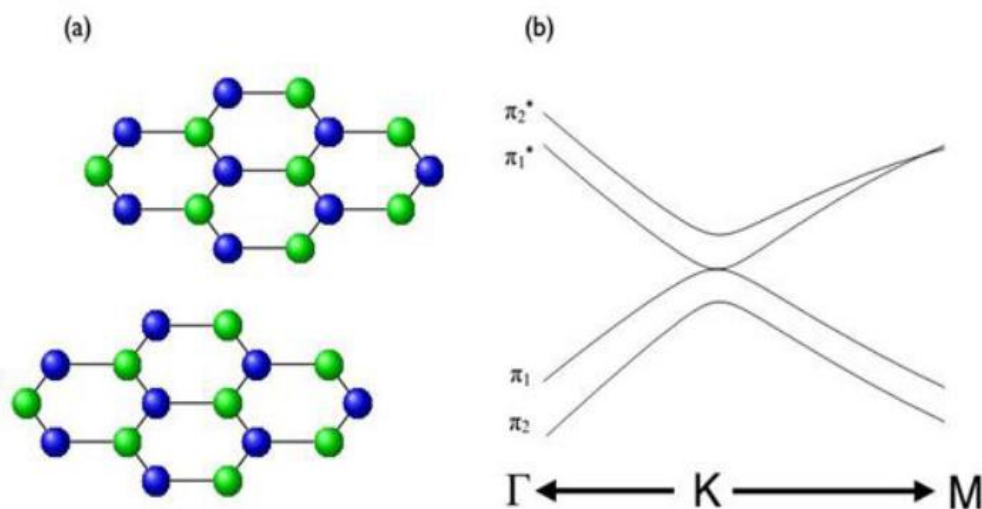
Τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της

ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση διασποράς  $E = \hbar k v_F$ , δηλαδή συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με

$$v_F = \frac{c}{300}$$

Εξαιτίας της γραμμικότητας του φάσματος, τα σωματίδια στο γραφένιο συμπεριφέρονται διαφορετικά από αυτά στα συμβατικά μέταλλα και ημιαγωγούς, στα οποία το φάσμα περιγράφεται από μία παραβολική σχέση διασποράς [34].

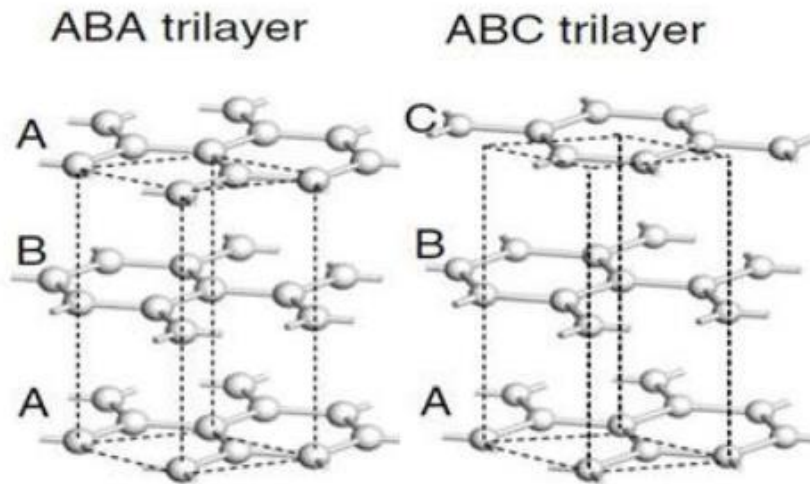
Η μεταλλική συμπεριφορά του γραφενίου οφείλεται στις μεταβάσεις στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας στις έξι γωνίες του εξαγώνου δηλαδή στα σημεία K και K'. Στην περιοχή γύρω από αυτά τα σημεία, η ηλεκτρονική δομή έχει περίπου γραμμική διασπορά ενέργειας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την εξίσωση Dirac σε χαμηλές ενέργειες. Η ηλεκτρονική δομή αλλάζει όταν προσθέτουμε στρώματα γραφενίου, όπως, δηλαδή στην περίπτωση του διπλοστοίβαδου γραφενίου, το οποίο αποτελείται από δύο στρώματα γραφενίου την λεγόμενη Bernal-στοίβαξη (BA) (Σχήμα 1.6.4.3). Τα τροχιακά στο ορατό φάσμα της ενέργειας δημιουργούνται τέσσερις ζώνες (δύο σθένους και δύο ζώνες αγωγιμότητας) κοντά στο επίπεδο Fermi, που συμβολίζεται ως  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  και  $\Pi_1^*$ ,  $\Pi_2^*$ . Η  $\Pi_1$  ζώνη σθένους και  $\Pi_1^*$  ζώνη αγωγιμότητας βρίσκονται σε επαφή στο σημείο K (Σχήμα 1.6.4.3(b)).



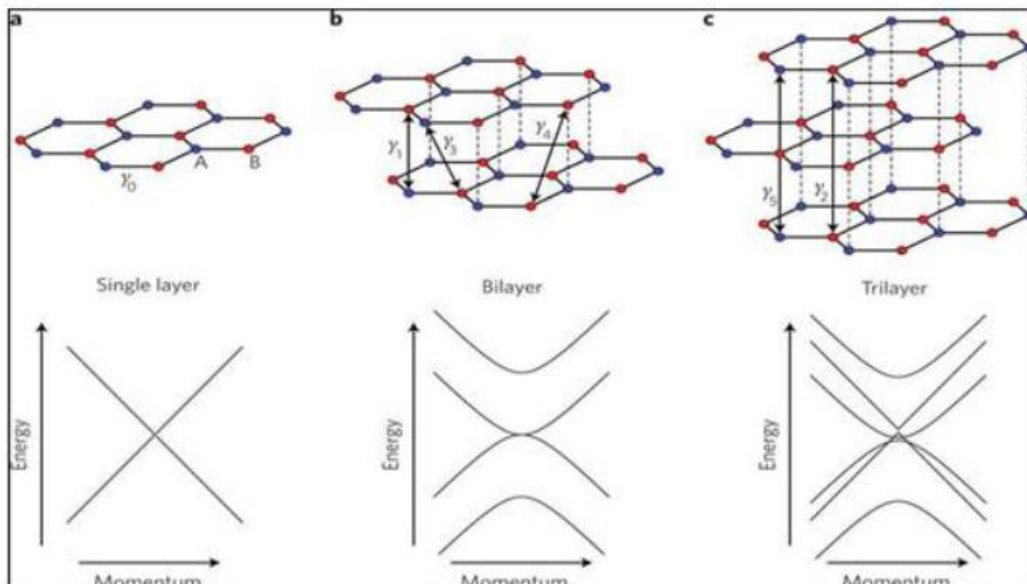
**Σχήμα 1.6.4.3 (α)** Δύο στρώματα γραφενίου γνωστό και ως επιστοιίβαξη-Bernal, **(β)** Διασποράς ηλεκτρονίων σε Bilayer γραφένιο κοντά στο σημείο K (QUANTUMESPRESSO) [35].

Για τρία στρώματα γραφενίου, υπάρχουν δύο ενεργειακά σταθερές κρυσταλλογραφικές διαμορφώσεις: η ABA (Bernal) και η ABC (ρομβοεδρική) (Σχήμα 1.6.4.4). Από μελέτες προκύπτουν διαφορετικές ιδιότητες για

τους δύο αυτούς τύπους των τριών στρωμάτων γραφενίου. Στην ABA στοίβαξη η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους εφάπτονται και για αυτό το 3LG μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιμέταλλο ενώ στην στοίβαξη ABC υπάρχει ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους και το 3LG χαρακτηρίζεται σαν ημιαγωγός. Με βάση αυτές τις διαφορές, η έρευνα για τα FLG απαιτεί την ανάπτυξη εύκολων και μεγάλης ακρίβειας τεχνικών για τον χαρακτηρισμό της διάταξης των στρωμάτων καθώς και της χωρικής τους κατανομής [37].



**Σχήμα 1.6.4.4** Δομή του πλέγματος των τριών στρώσεων γραφενίου με Bernal-ABA (αριστερά) και με ρομβοεδρικό-ABC (δεξιά) στοίβαγμα[35].



**Σχήμα 1.6.4.5** Κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή για 1LG, 2LG και 3LG[35].

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

# ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

## 2.1 Διηλεκτρικά

Στο παρόν κεφάλαιο, θα μελετήσουμε τις επιδράσεις των ηλεκτροστατικών πεδίων στην ύλη. Υπάρχουν βέβαια πολλές μορφές της ύλης (στερεά, υγρά, αέρια, μέταλλα, ξύλα, γυαλιά) που δεν ανταποκρίνονται όλες με τον ίδιο τρόπο στα ηλεκτροστατικά πεδία. Ωστόσο, τα περισσότερα αντικείμενα της καθημερινής ζωής ανήκουν κατά προσέγγιση σε μία από τις δύο κατηγορίες *αγωγοί* και *μονωτές* (ή *διηλεκτρικά*). Συχνά οι όροι διηλεκτρικά και μονωτές χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημοι, αν και ορισμένοι ερευνητές σημειώνουν ότι ο όρος «*διηλεκτρικά υλικά*» είναι ευρύτερος του όρου *μονωτές*. Σε κάθε περίπτωση, πρόκειται για υλικά με μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση και με ενεργειακό χάσμα ζωνών που υπερβαίνει τα  $3\text{ eV}$ . Στην πραγματικότητα, το διηλεκτρικό δεν είναι *ιδανικός μονωτής*, αφού κάποιος αριθμός ηλεκτρονίων το διαπερνά.

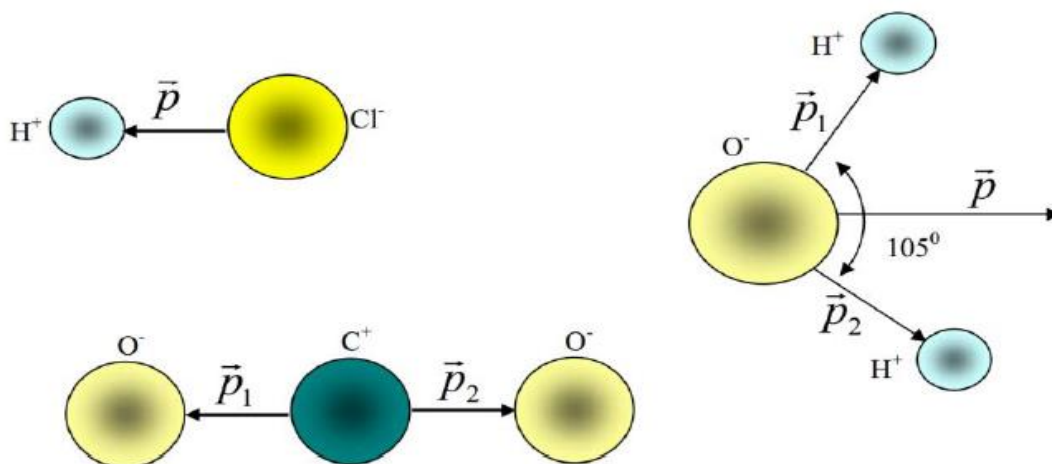
Ως διηλεκτρικό προσδιορίζεται εκείνο το υλικό, που δεν είναι αγωγός, του οποίου η βασική ικανότητα είναι να πολώνεται. Ως μονωτής χαρακτηρίζεται ένα διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της διαρροής ηλεκτρικών φορτίων σε ηλεκτρικές διατάξεις. Τα διηλεκτρικά φέρουν τις ακόλουθες χαρακτηριστικές ιδιότητες :

1. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων τους είναι ισχυρά δεσμευμένα σε αυτά. Κατά συνέπεια, τα διηλεκτρικά δεν έχουν στη φυσική τους κατάσταση ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια στον όγκο τους όπως οι αγωγοί.
2. Κατά τις διαδικασίες φόρτισής τους, το πλεονάζον φορτίο που προσλαμβάνουν, είναι δυνατόν να κατανέμεται ανάλογα με τον τρόπο φόρτισης, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο σύνολο του όγκου τους, σε αντίθεση με τους αγωγούς όπου το πλεονάζον φορτίο εγκαθίσταται μόνο στην επιφάνειά τους.
3. Το πλεονάζον φορτίο ενός διηλεκτρικού δεν μπορεί να κινηθεί ελεύθερα στον όγκο του. Εν γένει, τα διηλεκτρικά δεν επιτρέπουν τη διέλευση φορτίου μέσα από τον όγκο τους.
4. Στη φυσική τους κατάσταση, τα μόρια των διηλεκτρικών, είναι δυνατόν να εμφανίζουν μόνιμες διπολικές ροπές ή όχι μόνιμες διπολικές ροπές, και το χαρακτηριστικό τους αυτό τα κατατάσσει στις εξής κατηγορίες:

**Πολικά διηλεκτρικά** χαρακτηρίζονται τα υλικά, τα μόρια των οποίων εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Το φαινόμενο οφείλεται στο ότι στα κέντρα βάρους των κατανομών θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν μεταξύ τους.

**Μη πολικά διηλεκτρικά** χαρακτηρίζονται τα υλικά, τα μόρια των οποίων δεν παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, καθώς τα κέντρα βάρους θετικών και αρνητικών φορτίων τους συμπίπτουν.

Συμμετρικά μόρια όπως το  $H_2$  και  $O_2$  δεν μπορούν να έχουν μόνιμη διπολική ροπή, αφού η κατανομή των φορτίων με δυσκολία μπορεί να θεωρηθεί ασύμμετρη ενώ τα άτομα που το αποτελούν είναι ταυτόσημα. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται μερικά παραδείγματα πολικών και μη πολικών μορίων.

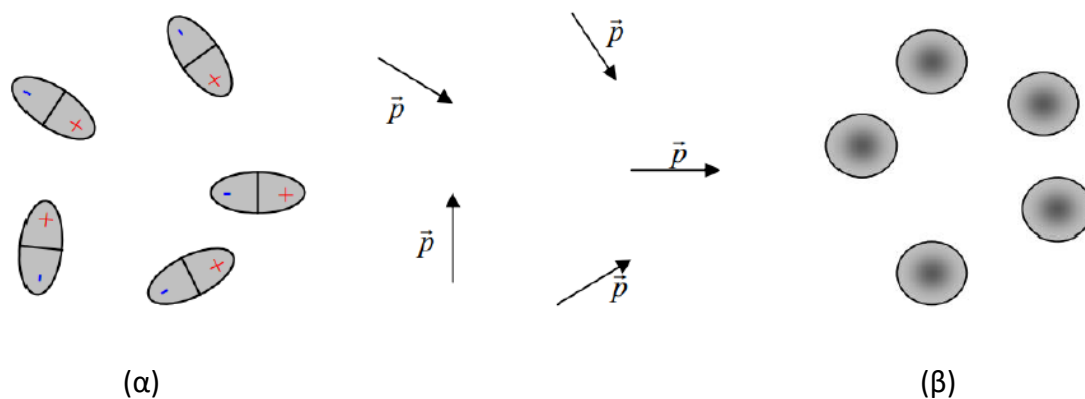


**Σχήμα 2.1.1** Παραδείγματα πολικών και μη πολικών μορίων διηλεκτρικών [25].

Στο μόριο του  $HCl$  το μοναδικό ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου, βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο κινούμενο πιο κοντά στο άτομο του  $Cl$ . Έτσι, τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου του μορίου δεν συμπίπτουν, και το μόριο παρουσιάζει μόνιμη διπολική ροπή που κατευθύνεται από το άτομο του  $Cl$  στο άτομο του  $H$ .

Στο μόριο του  $H_2O$ , όπου οι δύο δεσμοί  $H-O$  σχηματίζουν γωνία μεγαλύτερη από 90, τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υδρογόνου συγκεντρώνονται περισσότερο χρόνο γύρω από το άτομο του  $O$ , που καθίσταται αρνητικότερο σε σχέση με αυτά. Κάθε δεσμός  $H-O$  συνεισφέρει μία ηλεκτρική διπολική ροπή. Λόγω συμμετρίας του μορίου η συνισταμένη διπολική ροπή βρίσκεται κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του μορίου.

Στο μόριο του  $CO_2$ , κατ' αντιστοιχία οι δύο δεσμοί  $O-C$ , συνεισφέρουν δύο ίσες και αντίθετες διπολικές ροπές με αποτέλεσμα η συνολική διπολική ροπή του μορίου να είναι μηδέν, οπότε το μόριο  $CO_2$  είναι μη πολικό.

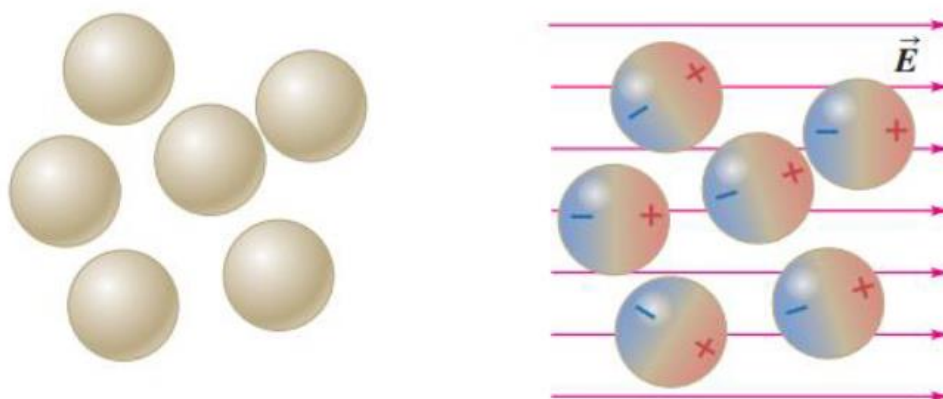




**Σχήμα 2.1.2** (α) Ισοδύναμες αναπαραστάσεις πολικών μορίων, τα πολικά μόρια προσανατολίζονται τυχαία, (β) αναπαράσταση μη πολικών μορίων [25].  
 Στην συνέχεια, θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά των διηλεκτρικών υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

## 2.2 Διηλεκτρικά σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

Στην περίπτωση όπου εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  σε μη πολικά μόρια, τα κέντρα της κατανομής θετικού και αρνητικού φορτίου διαχωρίζονται και τα μόρια αποκτούν επαγόμενη διπολική ροπή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.1.

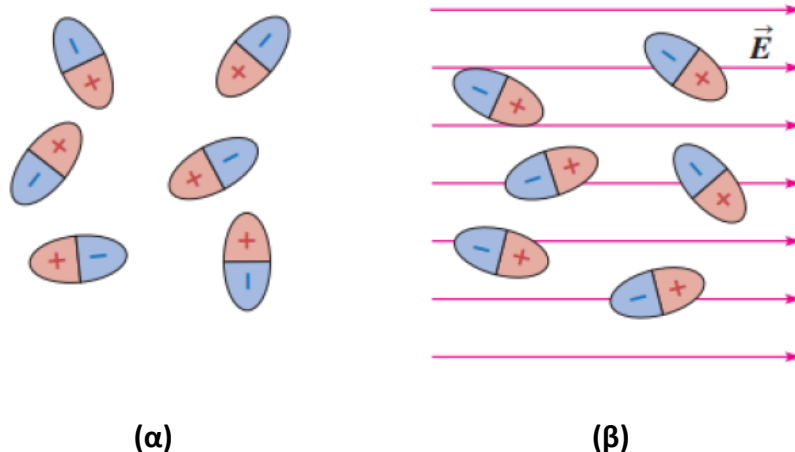


(α) (β)

**Σχήμα 2.2.1** Μη πολικά μόρια (α) απουσία ηλεκτρικού πεδίου τα μη πολικά μόρια δεν είναι ηλεκτρικά δίπολα, (β) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου  $\vec{E}$ , τα θετικά και αρνητικά φορτία των μορίων δείχνουν να διαχωρίζονται ελαφρώς και το μόριο καθίσταται πολικό [24].

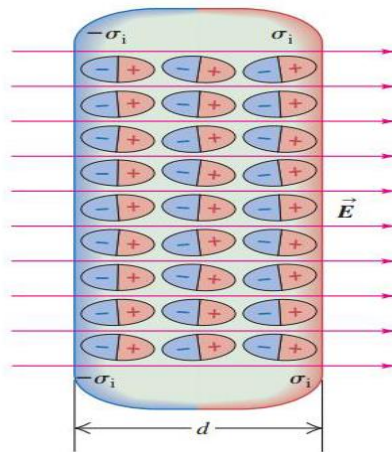
Στην περίπτωση όπου εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  σε πολικά μόρια, τα μικροσκοπικά δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές του πεδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.2. Ο προσανατολισμός τους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες :

- Τη δομή των μορίων, η οποία καθορίζει και τη μόνιμη διπολική ροπή τους, αφού αυτή αποτελεί ένα μέτρο του πόσο εύκολα μπορεί το δίπολο αυτό να τείνει παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές ενός ηλεκτρικού πεδίου.
- Την ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.
- Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία τείνει να αποπροσανατολίσει τα δίπολα και να τα επαναφέρει στην τυχειότητα με την οποία προσανατολίζονται.



**Σχήμα 2.2.2** Πολικά μόρια **(α)** απουσία ηλεκτρικού πεδίου, τα πολικά μόρια προσανατολίζονται τυχαία, **(β)** όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο τα μόρια τείνουν να ευθυγραμμιστούν [24].

Και στις δύο περιπτώσεις η μακροσκοπική εικόνα του υλικού είναι αυτή του Σχήματος 1.6, κατά την οποία εμφανίζεται περίσσεια αρνητικού φορτίου στην μία επιφάνεια και θετικού φορτίου στην άλλη. Το φαινόμενο είναι μακροσκοπικά ανάλογο με την περίπτωση της ανάπτυξης επαγόμενου φορτίου μέσα σε αγωγό που βρίσκεται σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο αιτία ανάπτυξης επαγόμενου φορτίου στους αγωγούς, είναι η μετακίνηση ελεύθερου ευκίνητου φορτίου (ηλεκτρονίων) προς την μία πλευρά του με αποτέλεσμα την διαταραχή της τοπικής ουδετερότητάς του. Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, έχουμε ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων λόγω προσανατολισμού ολόκληρων των μορίων του υλικού, στα οποία θετικά και αρνητικά φορτία είναι ισχυρά δέσμια. Το υλικό πλέον καθίσταται πρακτικά ένα μεγάλο δίπολο. Το φαινόμενο ονομάζεται **πόλωση** του διηλεκτρικού. Κατά τη διαδικασία της πόλωσης, τόσο τα θετικά, όσο και τα αρνητικά φορτία του μεγάλου αυτού διπόλου, δεν αποχωρίζονται από τα μόρια του υλικού, αλλά παραμένουν δέσμια σε αυτά, γι' αυτό και καλούνται ως **δέσμια φορτία**. Μετά την απομάκρυνση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου τα μόρια των πολικών διηλεκτρικών επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση με τυχαίους προσανατολισμούς των διπόλων τους. Στα μη πολικά μόρια, η απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, κάνει τα κέντρα των θετικών και αρνητικών φορτίων να συμπίπτουν.



**Σχήμα 2.2.3** Γενική μακροσκοπική εικόνα ενός διηλεκτρικού υλικού. Το διηλεκτρικό αποτελείται από πολλά μικροσκοπικά δίπολα. Η πόλωση του διηλεκτρικού μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  δημιουργεί «λεπτές στρώσεις» επιφανειακού φορτίου, δημιουργώντας έτσι επιφανειακή πυκνότητα φορτίου στις επιφάνειες του διηλεκτρικού [24].

## 2.3 Πόλωση

Όπως είδαμε μέχρι στιγμής, σε ένα διηλεκτρικό υλικό, το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να διατηρηθεί με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος, κοινώς «αποθηκεύει ενέργεια». Πιο συγκεκριμένα, όταν σε ένα διηλεκτρικό υλικό εφαρμοσθεί ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα θετικά του φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη κατεύθυνση. Συνεπώς, σε κάθε στοιχειώδη όγκο του υλικού προκύπτει ένας διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορτίων, με αποτέλεσμα να επάγεται ηλεκτρική διπολική ροή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **πόλωση (polarization)** του διηλεκτρικού και παύει να υπάρχει με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς τα φορτία επιστρέφουν στις αρχικές τους θέσεις.

Σε μακροσκοπικό επίπεδο, ως πόλωση  $\vec{P}$  του διηλεκτρικού ορίζεται το διανυσματικό μέγεθος που είναι ίσο με την ολική ηλεκτρική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού :

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} \quad (2.3.1)$$

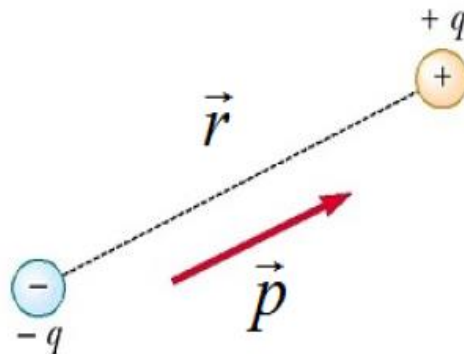
όπου  $\vec{M}$  η ολική ηλεκτρική διπολική ροπή και  $V$  ο όγκος της κατανομής του διηλεκτρικού.

Η διεύθυνση και η φορά της πόλωσης συμπίπτει με τη φορά της ηλεκτρικής διπολικής ροπής, δηλαδή από το κέντρο του αρνητικού φορτίου προς το κέντρο του θετικού, για οποιοδήποτε σύνολο διπόλων.

Η ολική ηλεκτρική διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση :

$$\vec{M} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2.3.2)$$

όπου  $q$  το φορτίο και  $\vec{r}$  η απόσταση των δύο κέντρων της κατανομής (θετικού και αρνητικού φορτίου). Ο δείκτης  $i$  αναφέρεται στα στοιχειώδη δίπολα της κατανομής.



**Σχήμα 2.3.1** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρικού διπόλου. Ένα **ηλεκτρικό δίπολο** αποτελείται από δύο ίσα και αντίθετα φορτία τα οποία απέχουν απόσταση  $r$ . Η ηλεκτρική διπολική ροπή  $\vec{p}$  κατευθύνεται από το φορτίο  $-q$  στο φορτίο  $+q$  [24].

Εάν  $\vec{p}$  είναι η διπολική ροπή κάθε μορίου του διηλεκτρικού και  $N$  το πλήθος των μορίων του ανά μονάδα όγκου, η πόλωση ολόκληρου του διηλεκτρικού είναι

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} \quad (2.3.3)$$

Η εμφάνιση της πόλωσης στο διηλεκτρικό συνεπάγεται και την ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού πεδίου που οφείλεται στο ίδιο το υλικό και έχει φορά αντίθετη από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Το πεδίο του πολωμένου διηλεκτρικού συμβολίζεται ως  $\vec{E}_p$  και το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο συμβολίζεται ως  $\vec{E}_{ext}$ . Το ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε σημείο του χώρου θα είναι το συνιστάμενο πεδίο :

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_p \quad (2.3.4)$$

Λόγω της αντίθετης φοράς του πεδίου πόλωσης, το συνιστάμενο πεδίο  $\vec{E}_{ext}$  θα είναι ασθενέστερο από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο. Σε πολλά διηλεκτρικά, η πόλωση  $\vec{P}$  είναι ανάλογη του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου  $\vec{E}_{ext}$ . Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - 1) \vec{E}_{ext} \quad (2.3.5)$$

όπου  $\varepsilon_0$  η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ίση με  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Cb}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$  και  $\varepsilon_s$  η διηλεκτρική σταθερά ή στατική τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας.

Εν γένει, η πόλωση ενός διηλεκτρικού εξαρτάται από τη διεύθυνση μέσα στο υλικό. Εμφανίζεται όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο επάγει ή προσανατολίζει ατομικά ή μοριακά δίπολα. Υπάρχει όμως μία κατηγορία διηλεκτρικών, στα οποία η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου  $\vec{E}$ , όπου  $\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_p$ . Αν το υλικό είναι ισότροπο, η πόλωση θα έχει τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και δίνεται από τον εξής τύπο :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_s \vec{E} \quad (2.3.6)$$

όπου  $\chi_s$  η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Τα υλικά αυτά καλούνται **γραμμικά διηλεκτρικά**.

Το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$ , που είναι το συνολικό πεδίο στο εσωτερικό του διηλεκτρικού και η πόλωση  $\vec{P}$  συνδέονται μεταξύ τους με την ηλεκτρική μετατόπιση  $\vec{D}$ . Η ηλεκτρική μετατόπιση είναι ένα μέγεθος που περιγράφει τη συνεισφορά στην πυκνότητα της ηλεκτρικής ροής διηλεκτρικού υλικού το οποίο βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, και ορίζεται από τη σχέση:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.3.7)$$

Η ηλεκτρική μετατόπιση εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο διηλεκτρικό, ενώ δεν εξαρτάται από την πόλωση του διηλεκτρικού. Αποδεικνύεται ότι αν  $\vec{E}_{ext}$  είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο στο διηλεκτρικό, τότε ικανοποιεί τη σχέση:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{ext} \quad (2.3.8)$$

Από τις σχέσεις (2.3.7) και (2.3.8) προκύπτει ότι :

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (2.3.9)$$

Η σχέση (2.3.9) φανερώνει την επίδραση της πόλωσης στο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο διηλεκτρικό. Όπως φαίνεται η αύξηση της πόλωσης προκαλεί μείωση του ηλεκτρικού πεδίου.

Για τα γραμμικά διηλεκτρικά, με βάσει τις σχέσεις (2.3.6) και (2.3.7), η ηλεκτρική μετατόπιση  $\vec{D}$  δίνεται ως εξής :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (2.3.10)$$

και η πόλωση

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (2.3.11)$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική διαπερατότητα, για την οποία θα αναφερθούμε εκτενέστερα στην παράγραφο 2.5.

## 2.4 Πολωσιμότητα και τα είδη της

Για την πλήρη ερμηνεία του φαινομένου της πόλωσης είναι αναγκαία η εισαγωγή μεγεθών που σχετίζονται με τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά των διηλεκτρικών. Έτσι ορίζεται η **πολωσιμότητα**  $a$ , η οποία εκφράζει την ικανότητα πόλωσης μορίων ή ατόμων ενός διηλεκτρικού υλικού και έχει διαστάσεις όγκου. Για τα **γραμμικά διηλεκτρικά** η πολωσιμότητα προσδιορίζεται από τον τύπο :

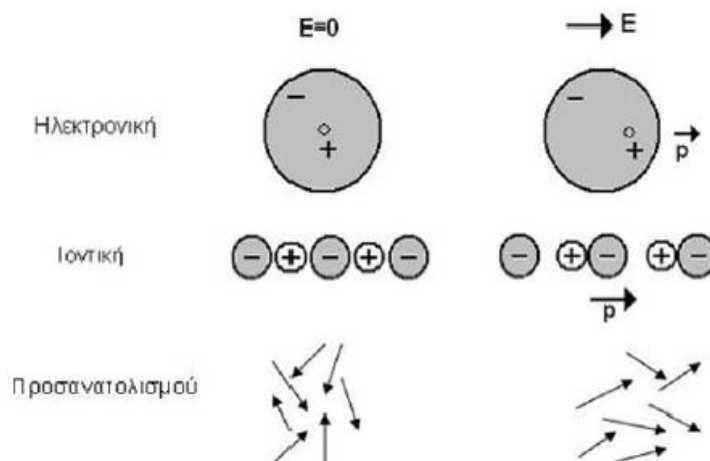
$$\vec{p} = a\vec{E} \quad (2.4.1)$$

όπου  $\vec{p}$  η συνολική διπολική ροπή την οποία αποκτά ένα άτομο ή μόριο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου  $E$ . Το πεδίο αυτό το οποίο είναι το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}_p$ , είναι αυτό που πραγματικά δρα στο συγκεκριμένο άτομο ή μόριο και το οποίο μπορεί να διαφέρει από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο. Για τα πολυατομικά υλικά η πολωσιμότητα ορίζεται από το άθροισμα:

$$a = \sum_i \frac{p_i}{E_i} \quad (2.4.2)$$

όπου ο δείκτης  $i$ , αναφέρεται στα διαφορετικά είδη ατόμων.

Η πολωσιμότητα είναι συνέπεια του γεγονότος ότι τα μόρια, τα οποία είναι ομοιομερές μονάδες όλων των υλικών, αποτελούνται από θετικά (πυρήνες) και αρνητικά (ηλεκτρόνια) φορτία. Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο δρα σε ένα μόριο, τα θετικά φορτία μετατοπίζονται κατά την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ τα αρνητικά φορτία μετατοπίζονται κατά την αντίθετη κατεύθυνση, με αποτέλεσμα την πόλωση του μορίου. Έτσι όταν σε ένα υλικό εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετατοπίσουν κατά μήκος του πεδίου αυτού. Ανάλογα με τη δομή των μορίων τα οποία αποτελούν ένα υλικό, υπάρχουν διάφοροι τύποι διαδικασιών πόλωσης. Τα τρία βασικότερα είδη μοριακής πολωσιμότητας που οδηγούν στις αντίστοιχες διαδικασίες πόλωσης του υλικού (Σχήμα 2.4.1) είναι:



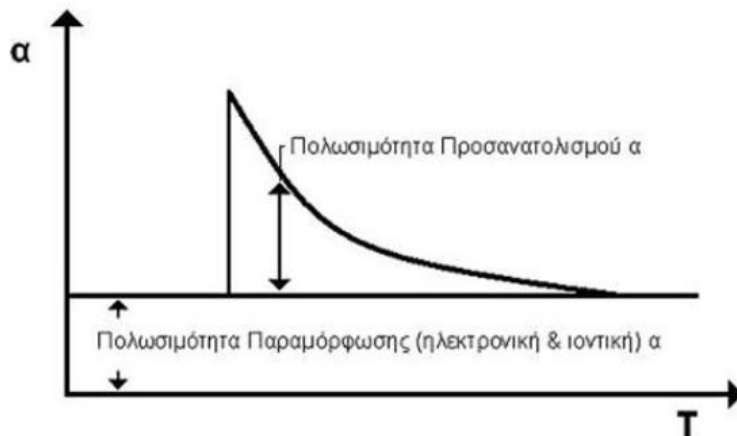
**Σχήμα 2.4.1** Σχηματική αναπαράσταση τριών μηχανισμών πολωσιμότητας είτε απουσία ηλεκτρικού πεδίου, είτε παρουσία αυτού.

- **Ηλεκτρονική πολωσιμότητα ( $\alpha_i$ ).** Εάν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί σε ένα άτομο θα παραμορφώσει τη θεωρούμενη σφαιρική συμμετρία του μεσυνέπεια την εμφάνιση διπολικής ροπής. Αυτό συμβαίνει γιατί το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί μια μικρή μετατόπιση του κέντρου των θετικών φορτίων του πυρήνα σε σχέση με το κέντρο των αρνητικών φορτίων των ηλεκτρονίων. Σ' ένα σύνολο μορίων υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου το ηλεκτρονιακόνεφος εξαναγκάζεται να μετατοπιστεί προς το άτομο με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα με συνέπεια την πόλωση των ατόμων και την εμφάνιση της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας. Η ατομική φύση του φαινομένου το καθιστά ανεξάρτητο της θερμοκρασίας.
- **Ιοντική πολωσιμότητα ( $\alpha_i$ ).** Στα ιοντικά στερεά κάθε ζεύγος ιόντων αποτελεί ένα ηλεκτρικό δίπολο, όμως η συμμετρία διάταξης τους στο πλέγμα οδηγεί σε μια συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου τροποποιεί το μήκος αυτών των δεσμών, μετατοπίζοντας τα θετικά και αρνητικά ιόντα από τις θέσεις ισορροπίας τους, δημιουργώντας έτσι μια ιοντική πολωσιμότητα. Η ιοντική πολωσιμότητα παρατηρείται όταν το υλικό είναι είτε ιοντικό, όπως το  $NaCl$ , είτε διπολικό, όπως το  $H_2O$ , αφού και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν ιοντικοί δεσμοί. Λόγω της μεγαλύτερης μάζας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια, το φαινόμενο της ιοντικής πολωσιμότητας εμφανίζεται με μικρότερους ρυθμούς σε σχέση με αυτό που παρατηρείται στην περίπτωση της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας. Τέλος και σ' αυτή την περίπτωση λόγω της ενδομοριακής φύσης των φαινομένων δεν παρατηρείται εξάρτηση από τη θερμοκρασία.
- **Πολωσιμότητα προσανατολισμού ή διπολική πολωσιμότητα ( $\alpha_d$ ).** Ορισμένα μόρια, εξαιτίας της εσωτερικής τους δομής, παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Εάν δεν υπάρχει εξωτερικό πεδίο, ο προσανατολισμός αυτών των διπόλων είναι τυχαίος. Η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου τείνει να προσανατολίσει αυτά τα δίπολα, δημιουργώντας μια πόλωση (πολωσιμότητα προσανατολισμού). Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμική ενέργεια των διπόλων τόσο δυσκολότερος είναι ο προσανατολισμός τους (από το εφαρμοζόμενο πεδίο). Η πολωσιμότητα προσανατολισμού παρουσιάζει χρονική καθυστέρηση συγκρινόμενο με την ηλεκτρονική και την ιοντική πολωσιμότητα λόγω της αδράνειας των διπόλων να προσανατολιστούν στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.

Σε ένα διηλεκτρικό υλικό είναι δυνατή η εμφάνιση και των τριών ειδών πολωσιμότητας. Η συνολική πολωσιμότητα δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους συνιστωσών :

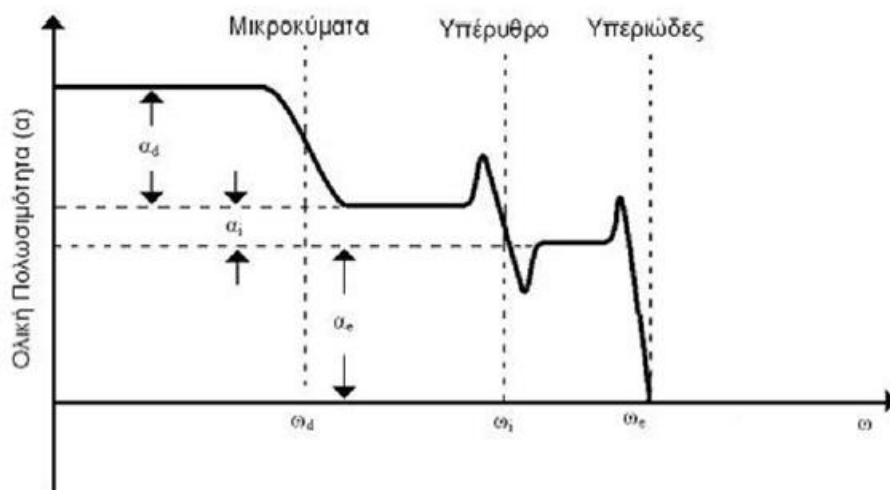
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (2.4.3)$$

Στο Σχήμα 2.4.1 απεικονίζεται η εξάρτηση της πολωσιμότητας από τη θερμοκρασία. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ οι άλλοι δύο μηχανισμοί πολωσιμότητας είναι ουσιαστικά ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας και έτσι δεν συννοδεύονται από κατανάλωση ενέργειας.



**Σχήμα 2.4.1** Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της πολωσιμότητας από την θερμοκρασία

Στο Σχήμα 2.4.2 αποδίδεται η εξάρτηση της πολωσιμότητας από τη συχνότητα.



**Σχήμα 2.4.2** Μηχανισμοί πολωσιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, στην περιοχή από  $\omega=0$  έως  $\omega=\omega_d$ , όπου  $\omega_d$  μια συχνότητα συνήθως στην περιοχή των μικροκυμάτων, η πολωσιμότητα είναι ουσιαστικά σταθερή. Στη γειτονιά της συχνότητας  $\omega_d$ , η πολωσιμότητα μειώνεται απότομα, και η μείωση αυτή αντιστοιχεί στη διπολική συνιστώσα της πολωσιμότητας. Όσο αυξάνεται η συχνότητα και γίνεται  $\omega > \omega_d$ , τα δίπολα καταφέρνουν να ακολουθήσουν τις γρήγορες εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα η πολωσιμότητα προσανατολισμού να εξαφανίζεται.

Για συχνότητες μεγαλύτερες του υπέρυθρου, παραμένει ενεργή μόνο η ηλεκτρονική πολωσιμότητα, αφού μόνο τα ηλεκτρόνια καταφέρνουν να ακολουθούν την αλλαγή του πεδίου. Αυτό το εύρος συχνοτήτων περιλαμβάνει το ορατό και το υπεριώδες



φάσμα. Σε ακόμη μεγαλύτερες συχνότητες ( $\omega > \omega_e$ ) ηλεκτρονική πολωσιμότητα μηδενίζεται, καθώς ούτε τα ηλεκτρόνια καταφέρνουν να ακολουθήσουν τις πολύ γρήγορες ταλαντώσεις του ηλεκτρικού πεδίου. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $\omega_i$  και  $\omega_d$  οφείλονται σε φαινόμενα συντονισμού.

## 2.5 Πόλωση φορτίων χώρου

### 2.5.1 Το φαινόμενο Maxwell-Wagner

Πολλά υλικά με πρακτική και τεχνολογική σημασία είναι ανομοιογενή, με την έννοια ότι αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ηλεκτρική αγωγιμότητα, π.χ. πολυμερή με μακροσκοπικές προσμείξεις, πολυμερή υλικά εν μέρει κρυσταλλικά και εν μέρει άμορφα, πολυκρυσταλλικά υλικά με μεγάλη συγκέντρωση ατελειών μεταξύ των κρυσταλλιτών κ.α. Διηλεκτρικές μετρήσεις σε τέτοια υλικά δείχνουν την ύπαρξη μίας επιπλέον διηλεκτρικής αποκατάστασης, η οποία οφείλεται στην **ενδοεπιφανειακή πόλωση** (interfacial polarisation) και καλείται διηλεκτρική αποκατάσταση Maxwell-Wagner (Maxwell-Wagner effect).

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

Μια ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι τα φορτία κινούνται μέσα στις πιο αγώγιμες περιοχές και παγιδεύονται στις διεπιφάνειες μεταξύ αγώγιμων και μη αγώγιμων περιοχών. Δημιουργούνται έτσι μεγάλα δίπολα που συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού και που ακολουθούν το εναλλασσόμενο πεδίο [1].

### 2.5.2 Φαινόμενα ηλεκτροδίων

Η πόλωση φορτίων χώρου είναι από πρακτική άποψη σημαντική σε πολλά τεχνολογικά υλικά. Επίσης, η συγκέντρωση φορτίων χώρου στη γειτονιά των ηλεκτροδίων, όταν η επαφή δεν είναι ωμική (και σπάνια είναι ωμική) είναι ένα σοβαρό πρόβλημα των διηλεκτρικών μετρήσεων.

Είναι γνωστό πως η εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό με φορτία αγωγιμότητας, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μίας νέας διηλεκτρικής αποκατάστασης, της αποκατάστασης των φορτίων χώρου, όταν η επαφή μεταξύ διηλεκτρικού και ηλεκτροδίων δεν είναι ωμική. Τα φορτία στο διηλεκτρικό κινούνται υπό την επίδραση του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου προς τους οπλισμούς, όπου εκφορτίζονται εν μέρει ή δεν εκφορτίζονται καθόλου, αν τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται εμποδίζουν εν μέρει ή εξ' ολοκλήρου, αντίστοιχα, τη δίοδο και εκφόρτιση των φορτίων. Με διηλεκτρικό ένα πολυμερές (π.χ. κυτταρίνη),

τα μεταλλικά ηλεκτρόδια (π.χ. ορείχαλκος) εμποδίζουν εν μέρει τη δίοδο και εκφόρτιση φορτίων, ενώ φύλλα από μονωτικό υλικό (π.χ. τεφλόν), μεταξύ του διηλεκτρικού και των οπλισμών εμποδίζουν εξ' ολοκλήρου τη δίοδο και εκφόρτιση των φορτίων. Σε κατάσταση ισορροπίας η κατανομή των φορτίων χώρου στο διηλεκτρικό είναι αποτέλεσμα της συνισταμένης δράσης του εξωτερικού πεδίου, του «αντιπεδίου» που δημιουργείται με τη συσσώρευση των φορτίων στη γειτονιά των ηλεκτροδίων και της διάχυσης των φορτίων. Η κατανομή  $\rho(x)$  έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μίας διπολικής ροπής  $p$ :

$$p = \int x\rho(x)dx \quad (2.5.2)$$

Η μεταβολή της κατανομής  $\rho(x)$  και της ισοδύναμης διπολικής ροπής  $p$  με το χρόνο ακολουθεί με κάποια καθυστέρηση τη μεταβολή με το χρόνο του εξωτερικού πεδίου και αυτό οδηγεί σε διηλεκτρική αποκατάσταση και διηλεκτρικές απώλειες.

Η συσσώρευση φορτίων χώρου που οδηγεί στην πόλωση φορτίων χώρου δεν συνδέεται αναγκαστικά πάντοτε με την παρουσία ηλεκτροδίων που εμποδίζουν τη δίοδο και εκφόρτιση των φορτίων. Ο όρος είναι πιο γενικός και περιλαμβάνει όλες τις συνεισφορές στην πόλωση από φορτία χώρου είτε αυτά συσσωρεύονται στη γειτονιά των οπλισμών είτε στο εσωτερικό του δείγματος (π.χ. στα όρια κρυσταλλιτών σε πολυκρυσταλλικά δείγματα ή σε παγίδες).

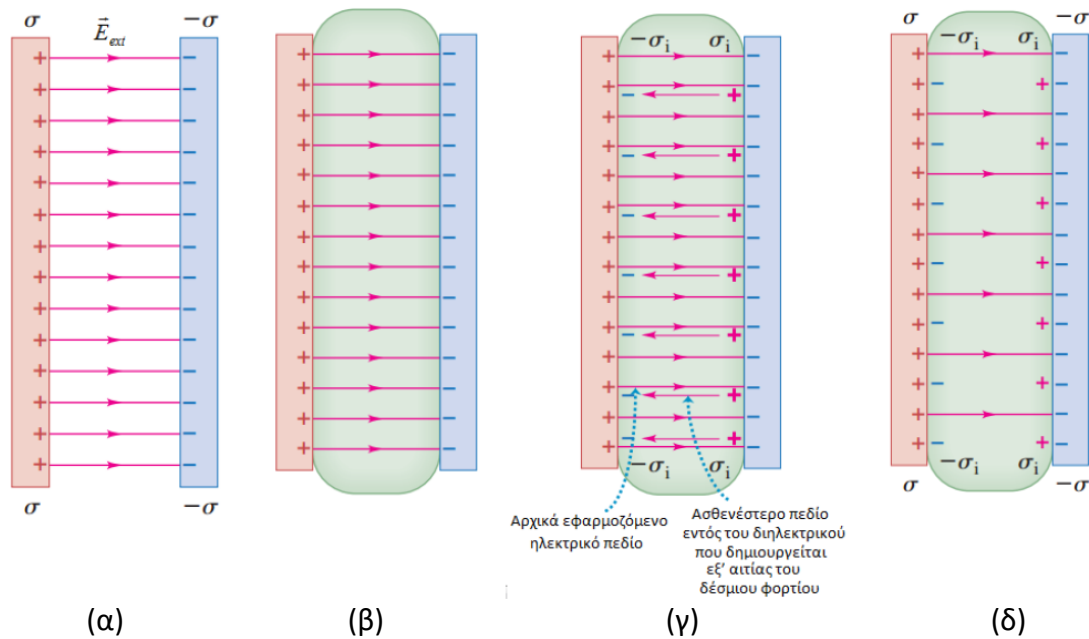
## 2.6 Ηλεκτρική διαπερατότητα

Έστω ένας πυκνωτής παράλληλων οπλισμών. Κάθε πλάκα του πυκνωτή φέρει επιφανειακό φορτίο  $\sigma$  και  $-\sigma$  αντίστοιχα. Στην περίπτωση όπου ο πυκνωτής δεν είναι συνδεδεμένος με κάποια ηλεκτρική πηγή, επικρατεί ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, το  $\vec{E}_{ext}$ .

Στην περίπτωση όπου τοποθετούμε διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, τότε παρατηρείται διαχωρισμός του κέντρου των θετικών φορτίων από το κέντρο των αρνητικών, με αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των μόνιμων και επαγόμενων διπόλων στη διεύθυνση του πεδίου και συνεπώς την εμφάνιση του φαινομένου της πόλωσης. Παρόλο που τα θετικά φορτία συσσωρεύονται στη μια πλευρά της επιφάνειας του διηλεκτρικού και τα αρνητικά στην άλλη, το διηλεκτρικό υλικό παραμένει, στο σύνολό του, ηλεκτρικά ουδέτερο.

Εφ' όσον το διηλεκτρικό υλικό παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, το αρνητικό εξ' επαγωγής επιφανειακό φορτίο, θα είναι ίσο με θετικό εξ' επαγωγής επιφανειακό φορτίο. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι κατά τη διαδικασία αυτή, τα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού, μετακινούνται από τις θεμελιώδεις θέσεις τους σε αποστάσεις πολύ μικρότερες από τις ατομικές διαμέτρους. Προφανώς, δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου σε μακροσκοπικές αποστάσεις, όπως συμβαίνει μέσα σε έναν αγωγό κατά τη ροή ρεύματος.

Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζεται το ηλεκτρικό πεδίο ενός διηλεκτρικού που τοποθετείται μεταξύ δύο φορτισμένων πλακών



**Σχήμα 2.6** Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρικού πεδίου ενός διηλεκτρικού που τοποθετείται μεταξύ δύο φορτισμένων πλακών. (α) Η διάταξη όπως φαίνεται πριν την εισαγωγή του διηλεκτρικού, (β) Η διάταξη μετά την εισαγωγή του διηλεκτρικού συγκεκριμένης διηλεκτρικής σταθεράς, (γ) Το ηλεκτρικό πεδίο εξ' αιτίας του δέσμιου φορτίου, (δ) Το συνισταμένο ηλεκτρικό πεδίο όπως προκύπτει εξασθενημένο [24].

Τα εξ' επαγωγής επιφανειακά φορτία εμφανίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}_p$  που αναπτύσσεται από αυτά να αντιτίθεται στο εξωτερικό πεδίο  $\vec{E}_{ext}$ , το οποίο είναι υπεύθυνο για την εμφάνισή τους. Το συνισταμένο ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε σημείο του χώρου δίνεται από τη σχέση  $\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_p$  (2.3.4) και έχει διεύθυνση ίδια με αυτή του  $\vec{E}_{ext}$  αλλά μικρότερου μέτρου. Συμπερασματικά, όταν το διηλεκτρικό υλικό τοποθετηθεί μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε εμφανίζονται εξ' επαγωγής επιφανειακά φορτία που τείνουν να αποδυναμώσουν το αρχικό πεδίο στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Ο λόγος των δύο πεδίων, του αρχικού  $\vec{E}_{ext}$  και του τελικού  $\vec{E}$ , λέγεται ηλεκτρική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά. Η ηλεκτρική διαπερατότητα, είναι αδιάστατο μέγεθος (σταθερά) και είναι χαρακτηριστική για κάθε διηλεκτρικό υλικό.

$$\varepsilon = \frac{\vec{E}_{ext}}{\vec{E}} \quad (2.6.1)$$

Η διηλεκτρική σταθερά, μπορεί να υπολογιστεί απλά με μετρήσεις της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, με και χωρίς διηλεκτρικό από τη σχέση :

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V} \quad \text{ή} \quad \varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.6.2)$$

όπου  $V_0$  η διαφορά δυναμικού μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή και  $C_0$  η χωρητικότητα αντίστοιχα, χωρίς διηλεκτρικό και  $V$  η διαφορά δυναμικού,  $C$  η χωρητικότητα του πυκνωτή παρουσία διηλεκτρικού. Ουσιαστικά η διηλεκτρική σταθερά ως μέγεθος περιγράφει την ικανότητα του διηλεκτρικού για πόλωση ή αποθήκευση φορτίων υπό την επίδραση πεδίου [26].

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

#### Εισαγωγή

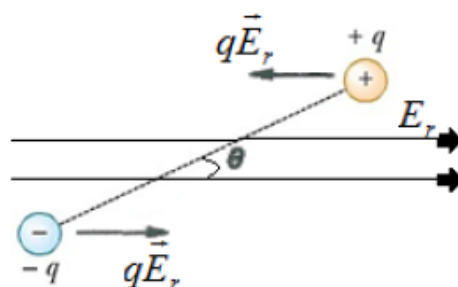
Εν γένει, υπάρχουν δύο βασικά είδη απόκρισης ενός διηλεκτρικού με βάση το είδος του εφαρμοζόμενου πεδίου, είτε αυτό είναι στατικό, είτε αυτό είναι συνεχές. Θα αναφερθούμε εκτενέστερα στο δεύτερο είδος της απόκρισης, το οποίο ωστόσο θεμελιώνεται από το πρώτο είδος.

#### 3.1 Απόκριση των διηλεκτρικών υλικών σε στατικό πεδίο (DC)

Μια από τις πιο σημαντικές και απλές θεωρίες που οδήγησαν στην κατανόηση της συμπεριφοράς των διηλεκτρικών σε συνεχές ηλεκτρικό πεδίο είναι η θεωρία του Debye. Ο Debye συσχέτισε τη διηλεκτρική σταθερά με μικροσκοπικές παραμέτρους του διηλεκτρικού υλικού, όπως π.χ την πολωσιμότητα, κάνοντας την ακόλουθη παραδοχή:

*Η συνολική πόλωση είναι συνισταμένη των συνεισφορών της ατομικής και ηλεκτρονικής πολωσιμότητας, οι οποίες είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.*

Είναι γνωστό πως η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε μόρια μόνιμης διπολικής ροπής προκαλεί ροπή ζεύγους δυνάμεων που τείνει να ευθυγραμμίσει τους άξονες των διπόλων στη διεύθυνση του πεδίου.



### Σχήμα 3.1.1 Μόνιμο δίπολο εντός ηλεκτρικού πεδίου

Η πόλωση και η διαπερατότητα μπορούν να υπολογιστούν συναρτήσει των διπολικών ροπών, αρκεί να ισχύουν τα παρακάτω:

- Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, είναι σταθερό ή μεταβάλλεται τόσο αργά ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία όλων των μορφών πόλωσης.
- Η μόνιμη διπολική ροπή των μορίων  $\mu$ , είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και της έντασης του εφαρμοζόμενου πεδίου.
- Τα δίπολα μπορούν να έχουν οποιαδήποτε διεύθυνση σχετικά με το ηλεκτρικό πεδίο.
- Η κατανομή των μόνιμων διπολικών ροπών ακολουθεί την κατανομή Boltzmann.
- Το διηλεκτρικό θεωρείται ισότροπο.

Ο Debye θεώρησε ότι η μόνιμη διπολική ροπή  $\mu$ , σχηματίζει αυθαίρετη γωνία  $\theta$  με τη διεύθυνση του πεδίου  $E$ , που προσανατολίζει τα δίπολα (Σχήμα 3.1.1). Κάνοντας χρήση της στατικής θεώρηση προσανατολισμού του Langevin, η οποία αφορά τις μόνιμες μαγνητικές ροπές των παραμαγνητικών υλικών, κατέληξε στην έκφραση για τη στατική τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας (στατική διηλεκτρική σταθερά)  $\epsilon_s$ , η οποία είναι η εξής :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{1}{\epsilon_0} n \left( \alpha_e + \alpha_{e+1} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.1.1)$$

Ο προσανατολισμός των μόνιμων διπόλων και η προκύπτουσα πόλωση, είναι διεργασίες ισχυρά εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Τα φαινόμενα παραμόρφωσης, αντίθετα, που προκαλούν ηλεκτρονική ή και ιοντική (ατομική) πόλωση, είναι ενδομοριακά φαινόμενα και δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Η συνολική πόλωση η οποία δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία, οφείλεται στα φαινόμενα παραμόρφωσης και εκφράζεται ως :

$$P_{e+1} = \sum_j n_j \alpha_{e+1,j} (E_i)_j \quad (3.1.2)$$

όπου  $n_j$  ο αριθμός των ατόμων ή μορίων ανά μονάδα όγκου,  $\alpha_{e+1,j}$  ολική πολωσιμότητα παραμόρφωσης η οποία είναι ίση με  $\alpha_{e+1,i}$ ,  $E_j$  το τοπικό πεδίο και  $j$  ο δείκτης που σχετίζεται με τα είδη των ατόμων ή των μορίων .

Η πόλωση που οφείλεται στον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων, είναι η εξής :

$$P_d = \sum_j n_j \langle \mu_j \rangle \quad (3.1.3)$$

όπου  $\langle \mu_j \rangle$  η μέση τιμή της διπολικής ροπής του  $j$  μόνιμου διπόλου.

Η ολική πόλωση προκύπτει αθροιστικά από τα προηγούμενα και είναι η εξής :

$$P = P_{ei} + P_d \quad (3.1.4)$$

Εύκολα, προκύπτει η εξίσωση Debye για το στατικό πεδίο (γνωστή και ως σχέση

**Clausius-Mosotti) :**

$$(\varepsilon_s - 1)\varepsilon_0 E_{ext} = \sum_j n_j \left[ \alpha_{cj} (E_i)_j + \frac{\mu_j^2}{3kT} (E_r)_j \right] \quad (3.1.5)$$

όπου  $E_{ext}$  το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Τα  $E_i$  και  $E_r$  είναι εν γένει διαφορετικά. Με αυτόν τον τρόπο, λαμβάνονται υπ' όψιν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων αλλά και με το μοριακό τους περιβάλλον.

Οι παραδοχές που οδήγησαν στην εξαγωγή της σχέσης αυτής περιορίζουν την εφαρμογή της μόνο σε αραιά αέρια και σε αραιά διαλύματα πολικών μορίων σε μη πολικά υγρά, έτσι ώστε η ενέργεια διπολικής αλληλεπίδρασης των μορίων να είναι αμελητέα σε σχέση με την ενέργεια θερμικής ισορροπίας. Παρά το γεγονός ότι δε βρίσκει εφαρμογή σε πρακτικά προβλήματα, η σχέση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς συνδέει μακροσκοπικές ποσότητες (όπως τη στατική διηλεκτρική σταθερά) με μοριακές και ατομικές ποσότητες (μικροσκοπικά μεγέθη). Αρχικά προτάθηκε για πολικά μόρια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, βρίσκει όμως εφαρμογή και σε περιπτώσεις της συμπυκνωμένης ύλης.

Στην περίπτωση αερίου χαμηλής πυκνότητας, έχουμε  $E_i = E_r$ , οπότε μία άλλη έκφραση της εξίσωσης του Debye για σταθερό πεδίο είναι η ακόλουθη :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{MB}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} n \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.1.6)$$

όπου  $k$  η σταθερά του Boltzmann,  $N_A$  αριθμός Avogadro,  $\rho$  η πυκνότητα του διηλεκτρικού,  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin,  $\varepsilon_0$  διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Κλείνοντας, αξίζει να αναφέρουμε ότι στερεά διηλεκτρικά αποτελούμενα από περισσότερα του ενός είδη ατόμων, όταν δεν περιέχουν μόνιμα δίπολα, παρουσιάζουν ηλεκτρονική και ιοντική (ατομική) πολωσιμότητα. Στους ιοντικούς κρυστάλλους υπερισχύει η ατομική πόλωση ( $P_{e+i} \geq P_e$ ). Στα άμορφα διηλεκτρικά υπερισχύει η ηλεκτρονική ( $P_e \gg P_{e+i}$ ).

### 3.2 Απόκριση των διηλεκτρικών υλικών σε εναλλασσόμενο πεδίο (AC)

Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε περιγραφή της συμπεριφοράς ενός διηλεκτρικού υλικού το οποίο υπόκειται στην επίδραση ενός χρονικά μη μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην περίπτωση όμως εφαρμογής εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε ένα διηλεκτρικό, η συμπεριφορά του, εξαρτάται από το πλάτος, τη συχνότητα του πεδίου, τη θερμοκρασία, καθώς και τη μοριακή δομή του υλικού. Η διεργασία του προσανατολισμού των μοριακών διπόλων, σε σχέση με την πόλωση που προκαλείται από τα φαινόμενα παραμόρφωσης είναι αργή, καθώς χρειάζεται χρόνος ώστε να φτάσει το σύστημα

σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το πλάτος και τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, τη θερμοκρασία και τη μοριακή δομή του υλικού. Η πόλωση παύει να παραμένει σταθερή και ακολουθεί τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου.

Η μέγιστη τιμή πόλωσης του υλικού επιτυγχάνεται, όταν τα δίπολα του διηλεκτρικού υλικού, μετά την εφαρμογή του πεδίου, έχουν αρκετό χρόνο ώστε να προσανατολιστούν στην κατεύθυνσή του. Αυτό συμβαίνει κατά την ισορροπία του συστήματος, όπου εκτός από την πόλωση, τη μέγιστη τιμή της παίρνει επίσης η διηλεκτρική σταθερά. Αυτή η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς καλείται στατική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_s$ . Η τιμή της πόλωσης, αμέσως μετά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου και πριν μεσολαβήσει ικανό χρονικό διάστημα ώστε να προλάβουν τα δίπολα να προσανατολιστούν αντιστοιχεί σε μια χαμηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, η οποία αναφέρεται ως  $\epsilon_\infty$ . Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή και οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε φαινόμενα παραμόρφωσης. Το γεγονός ότι η πόλωση δεν ακολουθεί τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια ενέργειας.

Σε συνθήκες εναλλασσόμενου πεδίου παράγεται πόλωση, η οποία εναλλάσσει την κατεύθυνσή της. Όταν η συχνότητα του πεδίου είναι αρκετά υψηλή, ο προσανατολισμός των διπόλων καθυστερεί ως προς τη διεύθυνση του πεδίου  $\vec{E}$  με αποτέλεσμα μεταξύ των διανυσμάτων  $\vec{E}$  και  $\vec{D}$  να εμφανίζεται μία γωνιακή διαφορά φάσης  $\delta$ .

Για ένα ηλεκτρικό πεδίο της μορφής  $\vec{E} = E_0 e^{i\omega t}$ , η ηλεκτρική μετατόπιση θα είναι μιγαδική συνάρτηση και δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{D} = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.2.1)$$

Όπου  $\omega$  η συχνότητα που είναι ίση με  $\omega = 2\pi f$  του πεδίου. Τα δύο παραπάνω μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση :

$$\epsilon_0 \epsilon^* E_0 e^{i\omega t} = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.2.2)$$

Η ποσότητα  $\epsilon^*$  είναι η μιγαδική ηλεκτρική επιδεκτικότητα, η οποία ορίζεται ως εξής :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.2.3)$$

όπου  $\epsilon'(\omega)$  και  $\epsilon''(\omega)$  είναι το **πραγματικό** και το **φανταστικό μέρος** της **επιδεκτικότητας** αντίστοιχα. Είναι περισσότερο σύνθετη, λόγω της εξάρτησης της από τη γωνιακή συχνότητα  $\omega$  του εναλλασσόμενου πεδίου. Το  $\epsilon'(\omega)$  αναφέρεται ως πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας ή απλώς ηλεκτρική διαπερατότητα. Εκφράζει την ικανότητα του διηλεκτρικού υλικού να αυξάνει τη χωρητικότητα ενός πυκνωτή ή με άλλα λόγια εκφράζει την αύξηση της ηλεκτρικής ενέργειας στη διάταξη αυτή. Το  $\epsilon''(\omega)$  ονομάζεται φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας ή συντελεστής απωλειών και ή παράγοντας απωλειών και εκφράζει την κατανάλωση ενέργειας στο διηλεκτρικό. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις (3.2.2),

(3.2.3), προκύπτει πως το πραγματικό μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας είναι :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (3.2.4)$$

ενώ το φανταστικό :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (3.2.5)$$

Επομένως συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις παίρνουμε την σχέση

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.2.6)$$

Ο λόγος του φανταστικού μέρους προς το πραγματικό μέρος, ονομάζεται **εφαπτομένη της γωνίας απωλειών του διηλεκτρικού υλικού**,  $\tan \delta$ . Η φυσική σημασία του λόγου, μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος της δαπανούμενης ενέργειας ως προς την αποθηκευόμενη ενέργεια ανά κύκλο φόρτισης. Η  $\tan \delta$  αναφέρεται και ως γωνία (εφαπτομένη) απωλειών ή συντελεστής υποβάθμισης .

Η γωνία απωλειών, αποτελεί ένα δείκτη για την επιλογή ενός διηλεκτρικού υλικού. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της γωνίας απωλειών, τόσο το διηλεκτρικό έχει καλύτερη διηλεκτρική συμπεριφορά, δηλαδή τόσο το υλικό πλησιάζει τις συνθήκες ενός ιδανικού μονωτή.

### 3.3 Χρόνος χαλάρωσης και σχέσεις διασποράς Debye

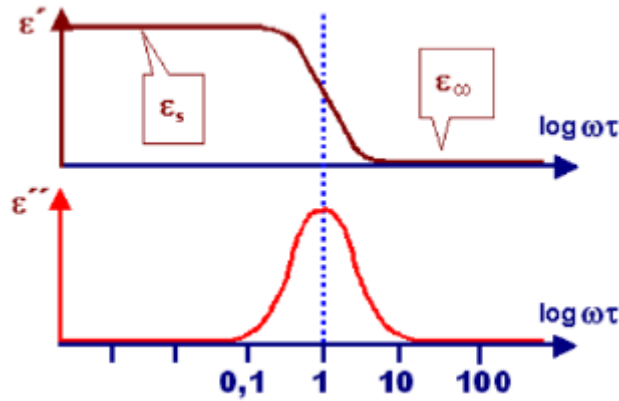
Γενικά, η χαλάρωση ή αποκατάσταση αναφέρεται στην καθυστέρηση ενός φυσικού συστήματος να αποκριθεί σε μία εξωτερικά εφαρμοζόμενη διέγερση. Ως χρόνος χαλάρωσης  $\tau$  ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το υλικό στην κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση πόλωσης διηλεκτρικού υλικού μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της έντασης της αλληλεπίδρασης μεταξύ διπόλων και συστήματος. Τότε, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής επιδεκτικότητας γίνεται:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega^2 \tau^2} \quad (3.3.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + i\omega^2 \tau^2} \quad (3.3.2)$$

Οι γραφικές παραστάσεις των  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  συναρτήσει του δίνονται το σχήμα που ακολουθεί :





**Σχήμα 3.3.1** Οι καμπύλες του  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  συναρτήσει του  $\log(\omega)$ .

Από την γραφική παράσταση  $\varepsilon'$  παρατηρούμε ότι το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών εμφανίζεται στη συχνότητα  $\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}$  και είναι ίσο με

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (3.3.3) \text{ ενώ στην ίδια συχνότητα είναι } \varepsilon'(\omega) = \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \quad (3.3.4)$$

Οι εξισώσεις διασποράς του Debye περιγράφουν μία διεργασία χαλάρωσης που χαρακτηρίζεται από έναν μόνο χρόνο χαλάρωσης και κάθε μία διεργασία χαλάρωσης περιγράφεται ξεχωριστά. Τα πειραματικά αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα θεωρητικά στην περίπτωση των πολικών υγρών. Αυτό συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Κατά τη μελέτη συστημάτων στη συμπυκνωμένη ύλη, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων και των μορίων εμφανίζονται περισσότεροι του ενός, χρόνοι χαλάρωσης και τα πειραματικά αποτελέσματα, αποκλίνουν από τη θεωρία Debye. Στα περισσότερα υγρά και στερεά όπως τα πολυμερή, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες, ενώ οι κορυφές των απωλειών πιο πλατιές.

Για την καλύτερη απόδοση των πειραματικών αποτελεσμάτων, χρησιμοποιούνται οι θεωρήσεις **Cole-Cole** (για συμμετρική κατανομή χρόνων χαλάρωσης), **Cole-Davidson** (για μη συμμετρική κατανομή χρόνων χαλάρωσης), **Havriliak-Negami** (για συμμετρική και μη συμμετρική κατανομή χρόνων χαλάρωσης).

Η έκφραση της μιγαδικής ηλεκτρικής επιδεκτικότητας για κάθε μία θεώρηση δίνεται στις σχέσεις που ακολουθούν :

$$\text{Debye } \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - i\omega\tau)}{1 + i\omega^2\tau^2} \quad (3.3.5)$$

$$\text{Cole - Davidson } \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau)^\gamma} \quad (3.3.6)$$

Όπου  $\tau$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και  $\gamma$  μια παράμετρος με τιμές  $0 \leq \gamma \leq 1$ . Για  $\gamma=1$ , η σχέση είναι ίδια με την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν είναι συμμετρική γύρω από τον  $\tau$  και η παράμετρος  $\gamma$  καθορίζει το σχήμα.

$$\text{Cole - Cole } \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.3.7)$$

όπου  $\tau$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και  $\alpha$  μια παράμετρος με τιμές  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Για  $\alpha=0$ , η σχέση είναι πάλι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται απ' τη γωνία  $\alpha\pi/2$ .

$$\text{Havriliak - Negami } \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\{1 + (i\omega\tau)^{1-p}\}^q} \quad (3.3.8)$$

όπου  $0 \leq p < 1$  και  $0 < (1-p)q \leq 1$ . Για  $q=1$  προκύπτει η εξίσωση Cole-Cole, για  $p=0$  προκύπτει η εξίσωση Cole - Davidson και για  $(p=0, q=1)$  προκύπτει η εξίσωση Debye. Οι παράμετροι και καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού, σε σχέση με έναν μηχανισμό Debye.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι παραπάνω εκφράσεις είναι εμπειρικές, και χρησιμοποιούνται για περιγραφή των πειραματικών δεδομένων και δε λαμβάνονται υπ' όψιν στην κατανόηση των μηχανισμών πόλωσης και διηλεκτρικής χαλάρωσης.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

#### Εισαγωγή

Γενικά, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, σχετίζονται άμεσα με την απόκριση που παρουσιάζουν κατά την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Τα υλικά, με βάση το είδος της απόκρισής τους, χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: αγωγοί, ημιαγωγοί, μονωτές (βλ. §2.1).

Σε κάθε σύνθετο υλικό, η μήτρα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του συστήματος και καθορίζει κατά μία προσέγγιση την ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, επομένως τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας κατατάσσονται στα μονωτικά υλικά. Όμως, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, σχετικές με τη φάση εμπλουτισμού, ένα σύνθετο υλικό υφίσταται μετάβαση από την μονωτική στην αγώγιμη συμπεριφορά.

Σύνθετο με αγώγιμα εγκλείσματα θεωρείται το υλικό που αποτελείται από μονωτική μήτρα και αγώγιμη φάση, τυχαία ή όχι διασπαρμένη στο εσωτερικό της μήτρας. Μάλιστα, τα σύνθετα αυτού του είδους, είναι τα κοκκώδη, τα οποία επιτυγχάνουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας [22], [23].

Γνωρίζουμε πως η πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού που βρίσκεται σε έναεναλλασσόμενο πεδίο εξαρτάται από τη συχνότητα του πεδίου. Προφανώς, ημέγιστη τιμή της πόλωσης δε λαμβάνεται ακαριαία αλλά μεσολαβεί κάποιο χρονικόδιάστημα. Η καθυστέρηση αυτή της πόλωσης , εξαρτάται από το ιξώδες του μέσου,δηλαδή στην αντίσταση που προβάλλει το μέσο σε κινήσεις στο εσωτερικό του καιστην αδράνεια που εμφανίζουν τα ηλεκτρικά δίπολα κατά τον προσανατολισμούς στη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου.

## 4.1 Ηλεκτρικό μέτρο αγωγιμότητας

Τα διηλεκτρικά δεδομένα παρουσιάζονται συνήθως με την μορφή της εξάρτησης  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  από τη συχνότητα. Ωστόσο, μια άλλη μέθοδος αναπαράστασης διηλεκτρικών απωλειών ενός διηλεκτρικού υλικού, είναι μέσω της εξάρτησης του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας  $M^*$  από τη συχνότητα, το οποίο ορίζεται ως εξής:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + iM'' \quad (4.1.1)$$

όπου το  $M'$  πραγματικό μέρος και  $M''$  το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου.

Η χρησιμοποίηση του ηλεκτρικού μέτρου στη μελέτη της διηλεκτρικής απόκρισης υλικών πλεονεκτεί έναντι της μελέτης με χρήση των παραμέτρων της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon'(\omega)$  και  $\epsilon''(\omega)$ . Ο λόγος είναι ότι μειώνει σημαντικά παρασιτικά φαινόμενα, όπως η πόλωση των ηλεκτροδίων και η έγχυση φορτίων χώρου, τα οποία οδηγούν σε υψηλές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας.

Με την αναπαράσταση αυτή, λόγω της εξάρτησης του  $M^*$  από το αντίστροφο του  $\epsilon^*$ , επιτυγχάνεται καλύτερη παρατήρηση διεργασιών χαλάρωσης, ιδιαίτερα στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων [22].

## 4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στο χρόνο χαλάρωσης

Οι κινήσεις των μόνιμων διπόλων, καθώς και των ελεύθερων φορέων που κινούνται μεταξύ δύο ή περισσότερων πιθανών θέσεων ισορροπίας, επηρεάζουν τις διεργασίες διηλεκτρικής χαλάρωσης. Αν αυτές οι θέσεις ισορροπίας αναπαρασταθούν ως πηγάδια δυναμικού ορισμένου βάθους, όπου το βάθος αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστοιχης διαδικασίας, τα δίπολα ή οι ελεύθεροι φορείς θα καταφέρουν να μετακινηθούν μόνο αν καταφέρουν να αποκτήσουν την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης για να υπερπηδήσουν το ενεργειακό φράγμα.

Ο χρόνος χαλάρωσης μπορεί να οριστεί ως το αντίστροφο του ρυθμού υπερπήδησης των διπόλων ή φορτίων, πάνω από φράγματα δυναμικού. Η θερμοκρασία επιδρά στους χρόνους χαλάρωσης, καθώς όσο αυτή αυξάνεται, τα δίπολα ή τα φορτία αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια ώστε να

υπερπηδήσουν τα φράγματα δυναμικού. Ως εκ τούτου, η αύξηση της θερμοκρασίας, έχει σαν αποτέλεσμα τα δίπολα να προσανατολίζονται πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του χρόνου χαλάρωσης.

Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη θερμοκρασία, περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις :

- **Εξίσωση Arrhenius :**

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.2.1)$$

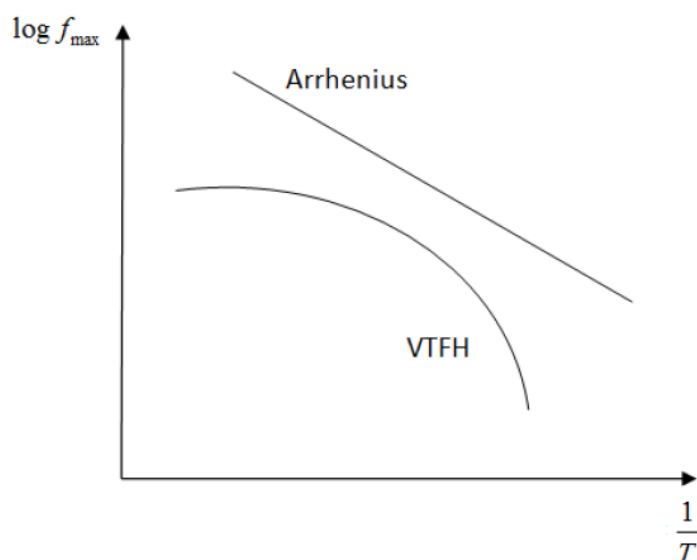
όπου  $\tau_0$  ο χρόνος χαλάρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες, ο οποίος θεωρείται σταθερός,  $E_A$  η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού (δηλαδή το φράγμα δυναμικού που πρέπει να ξεπεράσει ένα δίπολο για να κινηθεί),  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι τα δίπολα κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο.

- **Εξίσωση Vogel – Fulcher – Tamann – Hesse (VTFH)**

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.2.2)$$

όπου  $B$  μία σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και  $T_0$  θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος χαλάρωσης απειρίζεται. Αυτές οι παράμετροι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, όπως και ο  $\tau_0$ . Η εξίσωση (4.2.2) περιγράφει την εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από τη θερμοκρασία σε διεργασίες χαλάρωσης που οφείλονται σε συνεργασιακές (όχι ανεξάρτητες) κινήσεις των διπόλων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά.

Η διαφορά μεταξύ των δύο εξισώσεων είναι ότι η σχέση Arrhenius αφορά μηχανισμούς όπου τα δίπολα αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο, ενώ στην VTFH αλληλεπιδρούν και μεταξύ τους. Συνήθως, τα πειραματικά αποτελέσματα, για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, απεικονίζονται σε διαγράμματα  $\log f_{\max}$  συναρτήσει του  $1/T$ . Αξίζει να αναφέρουμε πως ο όρος  $1/T$  εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού  $E_a$  και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας. Καθώς οι δύο προηγούμενες εξισώσεις ενσωματώνονται στα διαγράμματα  $\log f_{\max} \propto 1/T$ , παίρνουν την μορφή που ακολουθεί στο Σχήμα 4.2.1.



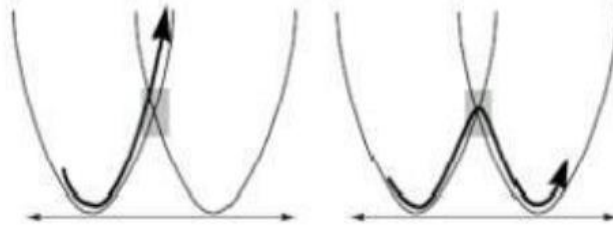
**Σχήμα 4.2.1** Διάγραμμα Arrhenius

Ορισμένες φορές η εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης της θερμοκρασίας είναι δύσκολο να διακριθεί πειραματικά ποια από τις δύο σχέσεις [(4.2.1), (4.2.2)] ακολουθεί. Έτσι, πολλές φορές εφαρμόζεται η συνάρτηση Arrhenius ακόμη και αν δεν έχει διευκρινιστεί η καταλληλότητά της. Οι τιμές που υπολογίζονται τότε για την ενέργεια ενεργοποίησης δεν είναι πραγματικές αλλά μόνο ενεργές (effective) τιμές.

### 4.3 Transition Rate Theory

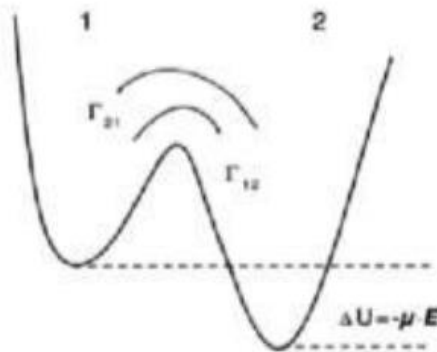
Σε εξέλιξη με το χρόνο συναντάμε ένα άτομο το οποίο έχει την τάση να μετακινείται υπό την επίδραση μίας εξωτερικής δύναμης. Η δύναμη μπορεί να προέρχεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E$ . Ωστόσο, οι δομικοί λίθοι δεν έχουν φορτίο επομένως, η δύναμη που δέχονται είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης. Θα υπάρξει δηλαδή ροή μάζας και όχι φορτίου. Εντούτοις, η βαθμίδα συγκέντρωσης αποτελεί το γενεσιουργό αίτιο της μετακίνησης. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει η **Θεωρία Μετακίνησης Δομικών Λίθων** (Transition Rate Theory). Πρόκειται για τη θεωρία ρυθμού μετάβασης (μεταφορά μάζας ή/και φορτίου) σε ζεύγος φρεατίων δυναμικού (βλ. Σχήμα 4.2.1).

Οι θέσεις των ελαχίστων αποτελούν τις θέσεις ισορροπίας (**ground state**) και η θέση του μεγίστου φραγμού δυναμικού αποτελεί τη θέση ασταθούς ισορροπίας  $S$  (**saddle point**). Τα άτομα ή ιόντα που βρίσκονται σε μία θέση ισορροπίας, λόγω της ιδιοταλάντωσης τους διαρκώς επιχειρούν να υπερβούν το φραγμό δυναμικού και να βρεθούν σε γειτονική θέση ισορροπίας.



**Σχήμα 4.3.1** Συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού

Για κλασικό σύστημα, στο οποίο ο φορέας υπερβαίνει το δυναμικό και βρίσκεται σε ασταθή ισορροπία (saddle point), απ' τη στιγμή που ανεβαίνει στο "σαμάρι" είτε θα μεταβεί στην επόμενη θέση ισορροπίας είτε θα επιστρέψει στην προηγούμενη. Για το συγκεκριμένο συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού, η πιθανότητα να μεταβεί ο φορέας από την πρώτη στη δεύτερη θέση ισορροπίας είναι ίδια με την αντίστροφη μετάβαση από τη δεύτερη στην πρώτη. Έστω τώρα ότι εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο έντασης (μιλάμε για φορτία) μεφορά από την πρώτη θέση ισορροπίας (1), στη δεύτερη θέση ισορροπίας (2) κατά μήκος του άξονα των  $x$ .



**Σχήμα 4.3.2** Φρεατία δυναμικού για δύο θέσεις ισορροπίας (1), (2).

Το ηλεκτρικό πεδίο ταπεινώνει τα φρεατία δυναμικού προς τα δεξιά, αλλά υποτίθεται πως είναι ασθενές για να ωθήσει τα σωματίδια από τη θέση ισορροπίας (1) στη θέση ισορροπίας (2). Οι διακυμάνσεις και οι θερμικές ταλαντώσεις είναι αναγκαίες για το φαινόμενο (αν τα 753 σωματίδια ήταν «παγωμένα», ουδεμία διέλευση θα συνέβαινε). Το  $\Delta U$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ελαχίστων και ισούται με  $\Delta U = -\mu E$ .

- Για συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού:  $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma$  και  $n_1 = n_2 = 1/2$
- Για ασύμμετρο ζεύγος φρεατίων δυναμικού:  $\Gamma_{12} \neq \Gamma_{21}$  και  $n_1 \neq n_2$  με  $n_1, n_2$  τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων στις αντίστοιχες θέσεις (1), (2).

Για ιοντικής φύσεως μεταφορά φορτίου (με τον όρο ιοντική υπονοείται η σχετικά μεγάλη μάζα σε σύγκριση με τη μάζα του ηλεκτρονίου) οπότε η κβαντική διάτρηση του φραγμού που διαχωρίζει δύο γειτονικές θέσεις ισορροπίας είναι πραγματικά μηδέν. Άρα, πραγματοποιείται η μετακίνηση (**migration**) με κλασική υπέρβαση του φραγμού δυναμικού. Ο κλασικός φορμαλισμός τροποποιείται ώστε να περιγράψει φαινόμενα σήραγγος υποβοηθούμενα από φωνόνια σε άτακτα υλικά ή τοπικές διακυμάνσεις του φορτίου σε ετερογενή αγωγή ή ημιαγωγιμαυλικά με κοκκώδη δομή [31], [32].

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

# ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### Εισαγωγή

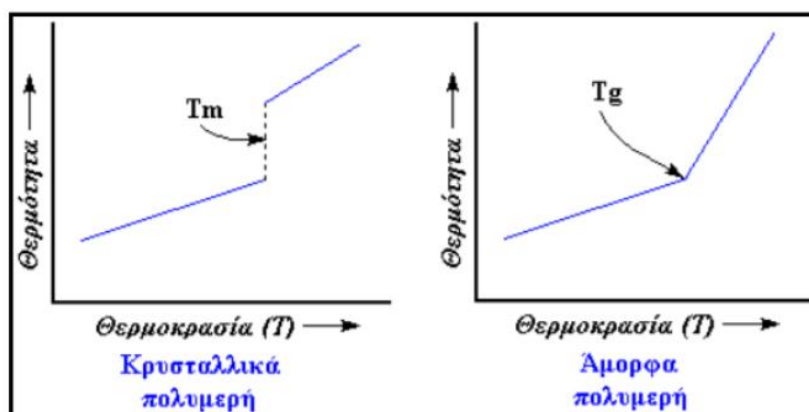
Τα σύνθετα υλικά αποτελούν συστήματα δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών, ως εκ τούτου, η διηλεκτρική τους συμπεριφορά θα είναι αποτέλεσμα παραγόντων που σχετίζονται και με τα δύο συστατικά. Εν γένει, κατά τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν οι εξής παράγοντες :

- **Η συστολή της μήτρας, μετά την ενίσχυσή του με τη διεσπαρμένη φάση.** Αποτέλεσμα αυτού, είναι ο διαχωρισμός σε κάποια σημεία, των διεπιφανειών υποβάθρου και διεσπαρμένης φάσης, και η δημιουργία κενών ανάμεσά τους.
- **Η εκτεταμένη διεπιφάνεια στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού,** η οποία υφίσταται μεταξύ της μήτρας και της διεσπαρμένης φάσης.
- **Η απορρόφηση υγρασίας.** Το σύνθετο υλικό, μπορεί να απορροφήσει να απορροφήσει ποσά υγρασίας τόσο από τη φάση όσο και από τη μήτρα. Τα σημεία στα οποία η πρόσληψη υγρασίας είναι ευκολότερη, είναι η διεπιφάνεια και τα διάκενα. Η παρουσία της αυξάνει την αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος και μειώνει τη διηλεκτρική αντοχή του σύνθετου. Παράλληλα αυξάνει τον παράγοντα απωλειών και σε μικρότερο βαθμό την διηλεκτρική σταθερά.

Άλλοι παράγοντες είναι οι διεργασίες χαλάρωσης σύνθετων πολυμερικών υλικών. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες διεργασίες στα άμορφα πολυμερή, είναι οι διεργασίες της α-, β-, και γ- χαλάρωσης.

### 5.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ )

Εν γένει, τα πολυμερή υπάρχουν είτε σε κρυσταλλική (ordered), είτε σε άμορφη (random) κατάσταση. Στην άμορφη κατάσταση της ύλης, συναντάται μία χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά. Αυτή ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση (glass transition temperature). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  ονομάζεται μερικές φορές το "σημείο τήξης των άμορφων υλικών". Κάτω από αυτή την θερμοκρασία, τα πολυμερικά υλικά συμπεριφέρονται σαν το γυαλί (άκαμπτη ή υαλώδης φάση, glassy), δηλαδή είναι σκληρά και εύθραυστα, ενώ στην ιδιαίτερα ιξώδη περιοχή πάνω από την  $T_g$ , τα υλικά είναι μαλακά και ελαστικά (ελαστοειδής φάση, κομμωδής, rubbery).



**Σχήμα 5.1.1** Απόψυξη τήγματος πολυμερών

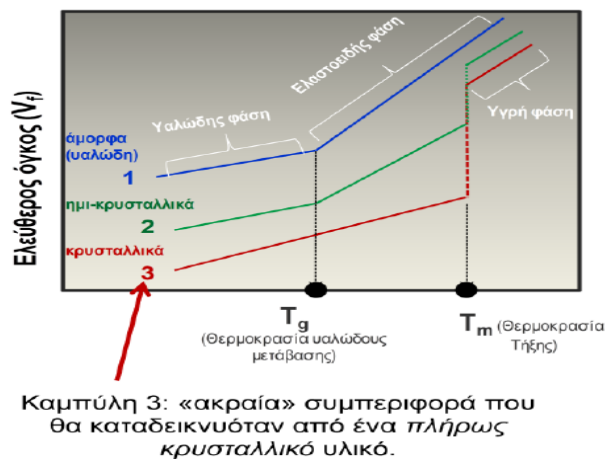
Ωστόσο, η σημαντική διαφορά μεταξύ της υαλώδους μετάβασης και της τήξης είναι πως η τήξη είναι μια αληθινή μετάβαση φάσης πρώτης τάξης, ενώ η υαλοποίηση είναι μία μετάβαση ψευδο-δεύτερης τάξης. Στην στενή περιοχή γύρω από την  $T_g$ , μερικές ιδιότητες των άμορφων υλικών όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, οι συντελεστές θερμικής διαστολής, συμπιεστότητας και ειδικής θερμότητας υφίστανται μία απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία και πιο ομαλά. Για τους παραπάνω λόγους, θα φαινόταν λογικό η διεργασία αυτή να θεωρηθεί μετάβαση δεύτερης φάσης. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι ακριβές. Έτσι, η υαλώδης μετάβαση είναι μία φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης [30].

Τα κρυσταλλικά πολυμερή (crystalline polymers) έχουν επίσης  $T_g$  αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάβασης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από  $0^\circ\text{C}$  και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι καλώς στοιβαγμένα στην κρυσταλλική τους μορφή.

Στο σημείο υαλώδους μετάβασης παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης μεταβολής του ειδικού (ελεύθερου) όγκου (ή της προσδιόμενης θερμότητας) με τη θερμοκρασία (βλ. Σχήμα 5.1.2) [29].

Πιο συγκεκριμένα, στη θερμοκρασία  $T_g$  παρατηρούμε μία ασυνέχεια που εκφράζεται με την αλλαγή της κλίσης της ευθείας. Στις καμπύλες (1) και (2), η θερμοκρασία  $T_g$  εμφανίζεται ως ασυνέχεια στην αύξηση του ελεύθερου όγκου. Στις καμπύλες (2) και (3), η θερμοκρασία  $T_m$  αντιστοιχεί σε ισόθερμη άνοδο και ταυτόχρονη απορρόφηση λανθάνουσας θερμότητας [29].





**Σχήμα 5.1.2** Διάγραμμα μεταβολής ελεύθερου όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας [29.]

Ας εξετάσουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σε δύο σκέλη :

- **Κατά τη θέρμανση του πολυμερούς**

Με θέρμανση πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , το άκαμπτο στερεό πολυμερές, από δύσκαμπτο, μετασχηματίζεται σε ελαστόμορφο. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια που αρχικά (σε χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από την  $T_g$ ) είναι σχετικά περιορισμένα στις θέσεις τους, στη θερμοκρασία  $T_g$  αρχίζουν απότομα να υφίστανται σημαντική ενίσχυση στις περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις τους. Συνεπώς, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης θα εξαρτάται από τα μοριακά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη σχετική ακαμψία των αλυσίδων.

- **Κατά την ανόπτηση του πολυμερούς**

Όταν το υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από την  $T_g$  και αφήνεται να ψυχθεί (ανόπτηση), συμβαίνει αντίστροφη διαδικασία λόγω περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων των μοριακών αλυσίδων. Κατά την ψύξη, η θερμοκρασία αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό από ένα ημίρρευστο, μαλακό υλικό, προς ένα ελαστόμορφο και τελικά με περαιτέρω ψύξη σε ένα άκαμπτο (σκληρό και συχνά εύθραυστο υλικό.)

Συνοψίζοντας ωστόσο, με την θέρμανση ενός πολυμερούς άνω της  $T_g$  επιφέρουμε αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων και αύξηση του ελεύθερου όγκου. Παράλληλα, επιτυγχάνεται αύξηση του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής αλλά και αύξηση της ελαστικότητας. Εν τέλει, το υλικό γίνεται πιο «κολλώδες».

Στην πραγματικότητα, η πραγματική φύση της υαλώδους μετάβασης δεν είναι κατανοητή με σαφήνεια και με τα χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετές θεωρίες για να την εξηγήσουν. Η μικροσκοπική περιγραφή της διεργασίας αυτής είναι ένα πρόβλημα, που απασχολεί μέχρι σήμερα την επιστήμη των πολυμερών.

# ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

#### Εισαγωγή

Η τεχνική μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι γνωστή σαν Μέθοδος Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ανίχνευση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διπόλων και εντοπισμένων φορτίων στο εσωτερικό του υλικού και προσδιορίζει την κινητική τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Μπορούμε να πάρουμε μετρήσεις μεγεθών όπως, το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το ηλεκτρικό μέτρο κ.α. που είναι απαραίτητα για το χαρακτηρισμό των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού. Τα παραπάνω μεγέθη μπορούν να μετρηθούν σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου καθώς επίσης και της εφαρμοζόμενης τάσης. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, θα αναφερθούμε στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και στην παρασκευή αυτών. Παράλληλα, θα γίνει λόγος για την πειραματική διάταξη καθώς και για τη διαδικασία που ακολουθήσαμε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

#### 6.1 Παρασκευή δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας, κατασκευάστηκαν στο «Εργαστήριο Διηλεκτρικής Ευρυζωνικής Φασματοσκοπίας» του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

##### 6.1.1 Υλικά

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήσαμε για να μετρήσουμε την ηλεκτρική απόκρισή τους είναι σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκαν η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και σκόνη φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και ως διεσπαρμένη φάση χρησιμοποιήθηκαν κόκκοι γραφενίου (GR). Η πολυβινυλική αλκοόλη αγοράστηκε από τη εταιρεία Allen Scientific Glass Inc (CAS No 9002-89-5) όπως και το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο από την εταιρεία AldrichChemistry (182702-100G). Η σκόνη γραφενίου προήλθε από την εταιρεία ANGSTROM MATERIALS (CAS No N008-P-40).

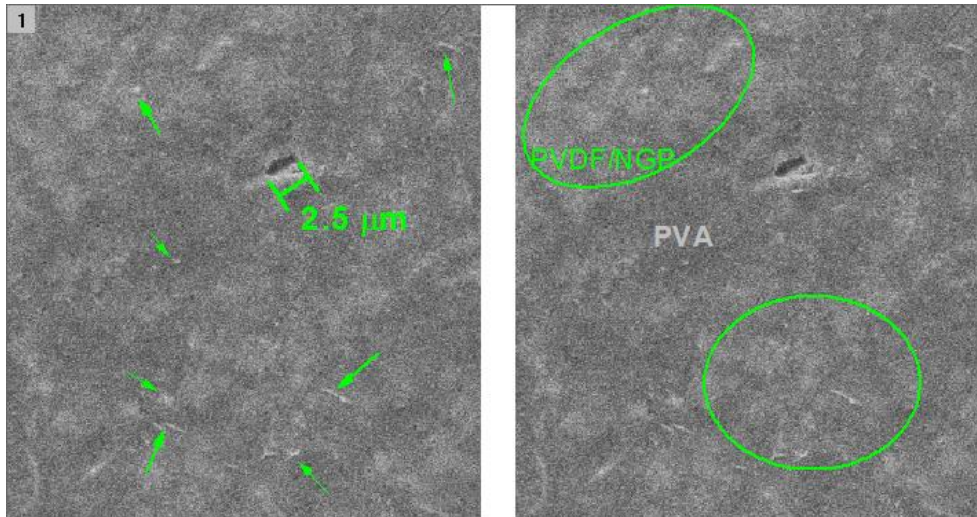
### 6.1.2 Ανάπτυξη δοκιμίων

Σε πρώτη ανάλυση, η διαδικασία παρασκευής δοκιμίων ξεκίνησε διαλύοντας ποσότητες PVA και PVDF, αφού ζυγίστηκαν προσεκτικά σε ζυγό ακριβείας, σε H<sub>2</sub>O. Το H<sub>2</sub>O που χρησιμοποιήθηκε ήταν διπλά απεσταγμένο και διπλά απιονισμένο. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν δύο τύποι δοκιμίων, για περιεκτικότητες 2% w/w, μετά από κατάλληλη διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν ένα δοκίμιο PVA\_PVDF (reference) και δύο PVA/PVDF με διεσπαρμένο γραφένιο (GR), (πιεζοηλεκτρικό/μη-πιεζοηλεκτρικό). Τα δοκίμια που αναπτύχθηκαν, καθώς και οι ποσότητες αρχικών συστατικών από τις οποίες προέρχονται, καταγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Όνομα δοκιμίου	Ποσότητα PVA (gr)	Ποσότητα PVDF (gr)	Ποσότητα GR (gr)
PVA_PVDF (μη πιεζοηλεκτρικό)	1,0025 (75%)	0,3274 (25%)	-
PVA_PVDF_NGP (μη πιεζοηλεκτρικό)	1,0042 (75%)	0,3429 (25%)	0,0047 (0,3%)
PVA_PVDF_NGP (πιεζοηλεκτρικό)	1,0042 (75%)	0,3430 (25%)	0,0046 (0,3%)

Η διαδικασία που επιλέχθηκε για την ανάπτυξη των δοκιμίων του παραπάνω πίνακα ήταν η εξής :

- Στοιχειομετρικός υπολογισμός ποσοτήτων PVA, PVDF και GR. Ανάμειξη αυτών σε δοχείο pyrex.
- Το δοχείο pyrex τοποθετείται στον μηχανισμό των υπερήχων με σκοπό την πλήρη καταστροφή των συσσωματωμάτων (**In situ-Synthesis of Polymer Nanocomposites**).
- Το ρευστοποιημένο δείγμα τοποθετείται είτε σε μήτρα από τεφλόν, είτε εκχύεται σε ένα ευρύ κομμάτι από τεφλόν (**Drop Casting Method**).
- Μετά το πέρας 48 ωρών, τα δοκίμια έχουν επέλθει από την υγρή κατάσταση, στην επιθυμητή στερεή κατάσταση, οπότε αφαιρούνται από τα τεφλόν.
- Τα παραπάνω, λαμβάνουν χώρα σε προστατευμένο περιβάλλον (**semi-cleanroom**).
- Τέλος, τα δοκίμια επιστρώνονται με αγωγίμη κόλλα αργύρου (**silverpaste**), προκειμένου να επικολλούνται σύρματα ορείχαλκου για περαιτέρω σύνδεση αυτών, στο μετρητικό σύστημα. Η ενεργός διάσταση του δοκιμίου, είναι της τάξης του 1cm και το πάχος του μικρότερο από 1mm.



Σχήμα 6.1.2 Εικόνα SEM του νανοσύνθετου PVA\_PVDF\_NGP2%

### 6.1.3 Ανάπτυξη πιεζοηλεκτρικού δοκιμίου

Στη συνέχεια, ένα από τα δύο νανοσύνθετα (PVA\_PVDF\_NGP2% w/w) κατέστη πιεζοηλεκτρικό χρησιμοποιώντας γνωστή μεθοδολογία (Cite as: Appl. Phys. Lett. 115, 192902 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5122985> Submitted: 01 August 2019 . Accepted: 14 October 2019 . Published Online: 04 November 2019 Konstantinos Bezaitis, Anthony N. Papathanassiou , and Elias Sakellis )

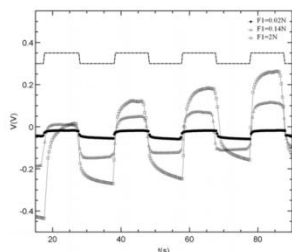


FIG. 2. Voltage output measured between the ends of a diameter for a composite with ~5 wt % PVDF (specimen B). Dashed line denotes a typical mechanical stimulus (in arbitrary units) as a function of time.

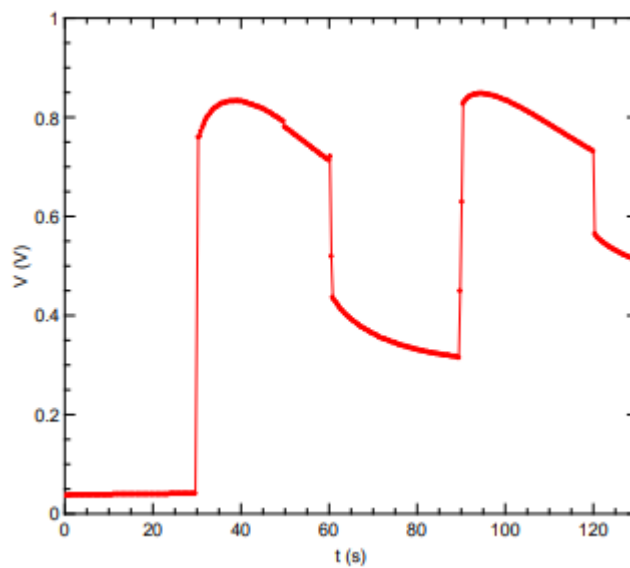
Τα βήματα είναι τα παρακάτω:

- Στο δοκίμιο ασκήθηκε μονοαξονική πίεση, μέσω του υδραυλικού πιεστηρίου highpressurespectrometer της Novocontrol, η οποία ισούται με  $1,47 \cdot 10^5$  N για 1 λεπτό. Λαμβάνοντας υπόψιν τις τυπικές διαστάσεις του δοκιμίου  $2\text{cm}^2$ , αυτό συνεπάγεται πίεση της τάξης των MPa.
- Ακολούθησε τοποθέτηση του δοκιμίου μεταξύ των παράλληλων οπλισμών δειγματοφορέα ενός κρουστάτη και υπέστη ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο. Ο δειγματοφορέας καθ' όλη τη διάρκεια της πόλωσης παρέμενε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες περιβάλλοντος. Για να διευκολυνθεί η διαδικασία πόλωσης, το δοκίμιο θερμαινόταν μέχρι τους  $\sim 40^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 6.1.3.1 Novecontrol high pressure spectrometer

Στη συνέχεια, έγινε εφαρμογή δύναμης που ασκήθηκε από μάζα 3gr και πιο συγκεκριμένα από τοποθέτηση και απομάκρυνση αυτής (τετραγωνικοί παλμοί δύναμης). Παρατηρούμε ότι καταγράφεται ένα noisy background μερικών meV στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ στο πιεζοηλεκτρικό δοκίμιο έχουμε την εικόνα που ακολουθεί (πρωτογενή μη επεξεργασμένα δεδομένα).



Σχήμα 6.1.3.3 Γραφική παράσταση τάσης-χρόνου πιεζοηλεκτρικού δοκιμίου (PVA\_PVDF\_NGP2% w/w)

## 6.2 Πειραματικές μέθοδοι και διατάξεις

### 6.2.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

#### Μέθοδος

Με χρήση των τεχνικών θερμικής ανάλυσης γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη εστιάζει στη μέτρηση κάποιας ιδιότητας που μεταβάλλεται απότομα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως συμβαίνει στις αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως εργαλείο χαρακτηρισμού των υλικών και μελέτης των φυσικών ιδιοτήτων τους, για σκοπούς βασικής έρευνας, αλλά και σε εφαρμογές σε Βιομηχανίες (π.χ. για τον έλεγχο ποιότητας στη γραμμή παραγωγής). Τα βασικά χαρακτηριστικά και τα πλεονεκτήματα των τεχνικών θερμικής ανάλυσης, έναντι άλλων τεχνικών, είναι τα παρακάτω:

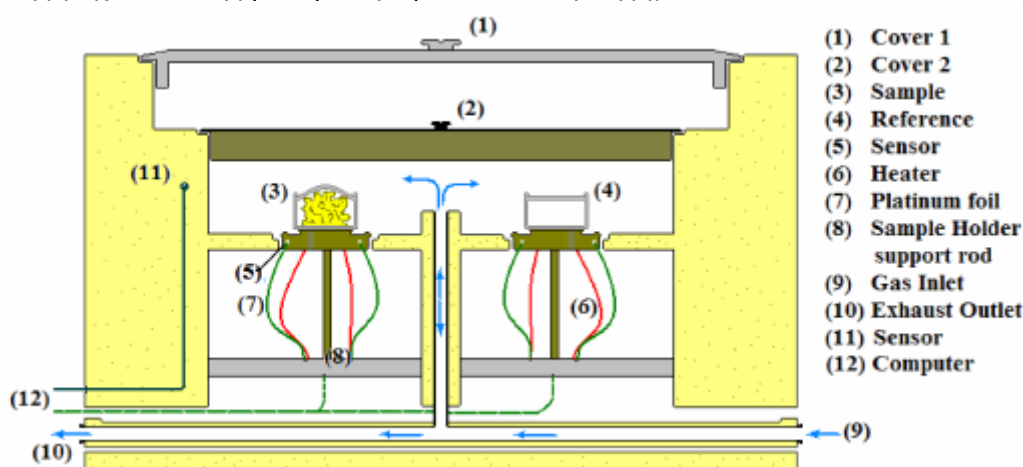
- Είναι απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις και τις μεθόδους ανάλυσης.
- Μπορούν να λειτουργήσουν σε μία ευρεία ζώνη θερμοκρασιών.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα από το δοκίμιο.
- Δεν υπάρχει περιορισμός σχετικά με τη φυσική μορφή του δοκιμίου.
- Ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει μία μέτρηση εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει (από μερικά λεπτά ως αρκετές ώρες).
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται και μπορεί να αλλάξει εύκολα.

Θα πρέπει ωστόσο να σημειώσουμε πως οι πληροφορίες που παίρνουμε από την ανάλυση των μετρήσεων, αφορούν σε μακροσκοπικά μεγέθη και όχι στο μοριακό επίπεδο, ενώ οι μετρήσεις των μεγεθών γίνονται σε καταστάσεις στις οποίες δεν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία [46].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασίζεται στη *μέτρηση της θερμότητας που απορροφά, ή εκλύει το υπό μελέτη δείγμα, κατά τον εκάστοτε κύκλο θέρμανσης, ή ψύξης*. Σε κάθε κύκλο μπορούμε να επιλέξουμε κατά βούληση (εντός των ορίων-δυνατοτήτων της συσκευής) την περιοχή θερμοκρασιών καθώς και το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Το διαφορικό θερμιδόμετρο μπορεί να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας που απαιτείται κατά την αλλαγή φάσης, ή κάποιας χημικής διεργασίας που συμβαίνει στο υλικό μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας, ώστε το υλικό να μπορεί να *διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του*.

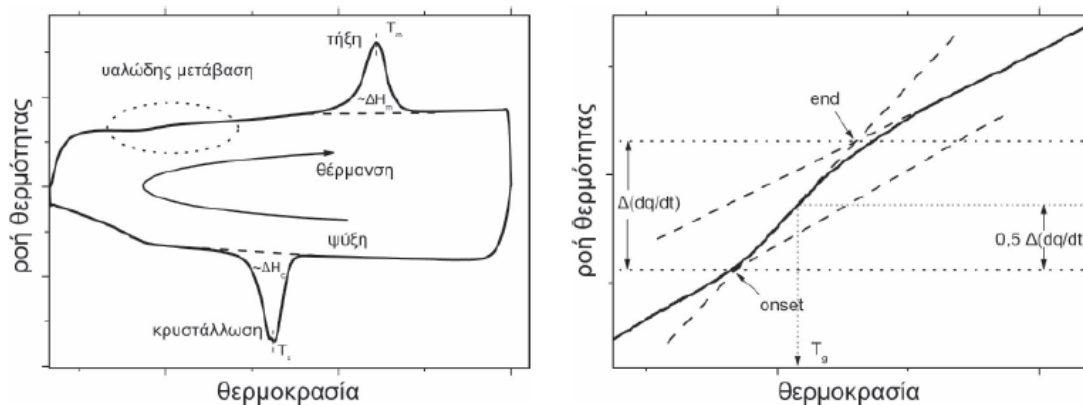
Για το λόγο αυτό, τα τρία υλικά (δύο υπό μελέτη και μήτρα) τοποθετούνται σε ξεχωριστά καψίδια αλουμινίου ειδικής κατασκευής, τα οποία βρίσκονται πάνω σε μία βάση που μπορεί να θερμαίνεται, ή να ψύχεται ομοιόμορφα. Η αδρανής ατμόσφαιρα εντός του φούρνου επιτυγχάνεται με τη ροή αδρανούς αερίου (επιλογή N<sub>2</sub>, ή He, βάσει της κατώτερης επιθυμητής θερμοκρασίας που θέλουμε να

προσεγγίσουμε). Επίσης, οι ακριβείς θερμοκρασίες των δύο καψιδίων μετρώνται ξεχωριστά με χρήση θερμοστοιχείων που βρίσκονται στη βάση τους. Τα παραπάνω στοιχεία βρίσκονται εντός ενός φούρνου, του οποίου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό με τη βοήθεια ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας (Σχ. 6.2.1). Η καίρια λειτουργία του προγραμματιστή είναι να διατηρεί τον ίδιο ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας και στα δύο καψίδια. Δεδομένου ότι τα δύο καψίδια περιέχουν διαφορετικά υλικά, απαιτούν και διαφορετικά ποσά θερμότητας ώστε να κρατήσουν τον ίδιο ρυθμό μεταβολής σε κάθε φάση του πειράματος. Αυτή ακριβώς η διαφορά θερμότητας μετριέται σε ένα πείραμα DSC και λαμβάνεται το διάγραμμα ροής θερμότητας (ισχύος) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (θερμόγραμμα) [45, 46]. Αξίζει να αναφέρουμε πως η θερμοκρασία μεταξύ δείγματος και δοκιμίου αναφοράς, τείνει να μεταβληθεί σημαντικά όταν στο πρώτο συντελείται μία αλλαγή φάσης (π.χ. υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη).



Σχήμα 6.2.1 Κυψελίδα μέτρησης (DSC) [45]

Στο σχήμα 6.2.1 (αριστερά) παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμόγραμμα ενός ημικρυσταλλικού υλικού, με τη σύμβαση ότι τα ενδόθερμα γεγονότα απεικονίζονται προς τα πάνω. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η πρώτη μετάβαση που διακρίνεται είναι η υαλώδης μετάπτωση. Ως ενδόθερμη διεργασία, απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας στο δείγμα σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Κανονικοποιώντας κατάλληλα τον άξονα της ροής θερμότητας μπορούμε (μέσω του ρυθμού θέρμανσης και ψύξης) να τον μετατρέψουμε σε άξονα ειδικής θερμότητας  $C_p$ . Το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάπτωσης δίνει την αντίστοιχη  $\Delta C_p$ . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  μπορεί να οριστεί κατά σύμβαση ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta C_p$  (Σχ. 6.2.1 δεξιά).



**Σχήμα 6.2.2** Θερμόγραμμα DSC (αριστερά) και παράδειγμα τρόπου υπολογισμού μεταβάσεων (δεξιά) [44,45]

Σε υψηλότερη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η *κρυστάλλωση* του υλικού (εξώθερμη διεργασία) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.

Το εμβαδόν της περιοχής ανάμεσα στην κορυφή και τη baseline, είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  και από αυτήν εκτιμούμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας (crystallization fraction) μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$CF = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{c100\%}} \quad (6.2.1)$$

$\Delta H_{c100\%}$  είναι η θεωρητική ενθαλπία για 100% κρυσταλλικό υλικό. Αυξάνοντας περαιτέρω τη θερμοκρασία, προσεγγίζουμε την περιοχή *τήξης της κρυσταλλικότητας*, (ενδόθερμη διεργασία) και το δοκίμιο απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας ώστε να ακολουθήσει τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η σχετική κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης  $\Delta H_m$ .

## 6.2.2 Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από τα εξής κύρια μέρη:

- Συσκευή DSC Q200 της εταιρίας TA (Thermal Analysis) Instruments (USA) που διαθέτει το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Η συγκεκριμένη συσκευή ανήκει στην κατηγορία DSC ροής θερμότητας (Heat Flux).
- Παροχή ροής αερίου αζώτου υψηλής καθαρότητας (99,9995%) με στόχο την αδρανοποίηση στο περιβάλλον των δύο δοκιμών. Η ροή του αζώτου είναι 50 ml/min.
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή με το σχετικό λογισμικό της TA, για τον έλεγχο του συστήματος, την λήψη και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.





**Σχήμα 6.2.3** Συσκευή DSCQ20 της εταιρίας TA Instruments(αριστερά). Καψίδια από αλουμίνιο τοποθετημένα εντός του φούρνου (δεξιά).

### Πρωτόκολλο μετρήσεων

Πριν τις μετρήσεις, έγινε calibration θερμοκρασίας-ειδικής θερμότητας με πρότυπο υλικό ίνδιο (Indium) και ειδικά sapphires. Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοκρασιακό εύρος 30 έως 140°C, σε περιβάλλον αερίου αζώτου (υψηλής καθαρότητας). Δοκίμια μάζας ~6 mg, σφραγίσθηκαν σε ειδικές κυψελίδες αλουμινίου.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες διεργασίες:

- **Πρώτος κύκλος θέρμανσης-ψύξης (SCAN1).** Έλαβε χώρα η θέρμανση από τους -100 ως τους 230 °C με ρυθμό 10 K/min, προκειμένου να διαγραφεί οποιοδήποτε θερμικό ιστορικό και να έχουμε απομάκρυνση των υπόλοιπων διαλυτών.
- **Δεύτερος κύκλος θέρμανσης-ψύξης (SCAN2).** Πραγματοποιήσαμε ψύξη των δοκιμίων με ρυθμό 10 K/min, μέχρι τους -100°C . Ακολούθησε θέρμανση ως τους 230 °C με ρυθμό 10 K/min.

Οι περαιτέρω αναλύσεις έγιναν μέσω του λογισμικού ανάλυσης TA UniversalAnalysis.

### 6.2.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία λήψης μετρήσεων

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος Διηλεκτρικής Ευρυζωνικής Φασματοσκοπίας για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα **High Pressure BDS** της εταιρείας Novocontrol.



**Εικόνα 6.2.3.1** Το σύστημα High Pressure BDS της εταιρείας Novocontrol, στο εργαστήριο Ευρυζωνικής Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

Το σύστημα υψηλών πιέσεων High Pressure BDS αποτελείται από το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας καθώς και από έναν **Frequency Response Analyser**, τον **SolatronModel** με έναν προενισχυτή broadbanddielectricconverter **BDC** της εταιρείας Novocontrol. Πρόκειται για ένα πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα το οποίο επιτρέπει μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και συχνοτήτων από  $10^{-2}$  έως  $10^7$ Hz (ευρυζωνική φασματοσκοπία). Ελέγχεται από ειδικό λογισμικό που ονομάζεται **WinDeta**, το οποίο βοήθησε στη διαδικασία λήψης μετρήσεων.

Στην παρούσα εργασία, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα PVA\_PVDF\_NGP2% πιεζοηλεκτρικό και PVA\_PVDF\_NGP2% μη πιεζοηλεκτρικό. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα κάτωθι :

- Αρχικά μετρήθηκε το πάχος του κάθε δοκιμίου, για του οποίου η τιμή λαμβάνεται κατόπιν διαφόρων μετρήσεων και λήψη της μέσης τιμής αυτών. Το πάχος των δοκιμίων μετρήθηκε με μικρόμετρο ακριβείας.
- Κάθε υπό μελέτη δοκίμιο τοποθετήθηκε ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του κελιού διηλεκτρικών μετρήσεων, με προσοχή έτσι ώστε να υπάρχει η καλύτερη δυνατή επαφή των ηλεκτροδίων με το δείγμα για την αποφυγή φαινομένων θορύβου.
- Η συσκευή τέθηκε σε λειτουργία και παράλληλα ενεργοποιήθηκε το λογισμικό WinDeta.

- Στο λογισμικό WinDeta επιλέχθηκε η περιοχή συχνοτήτων από  $10^{-2}$  Hz έως  $10^7$  Hz. Στο σύστημα High Pressure BDS καθορίστηκε η περιοχή θερμοκρασιών από 20°C έως 120°C, και η περιοχή πιέσεων από 0 bar έως 1750 bar. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο :
  1. έλαβαν χώρα **ισόθερμες σαρώσεις** συχνοτήτων, ενώ το θερμοκρασιακό βήμα μεταξύ δύο διαδοχικών σαρώσεων ήταν 10°C. Ο θερμοκρασιακός έλεγχος πραγματοποιήθηκε με το σύστημα High Pressure BDS με ακρίβεια 0.1°C.
  2. έλαβαν χώρα **ισοβαρείς σαρώσεις** συχνοτήτων, με το βήμα μεταξύ των δύο διαδοχικών σαρώσεων να είναι ~250 bar. Ο καθορισμός της πίεσης και η περαιτέρω διατήρησή της σε σταθερή τιμή έγινε χειροκίνητα με τις βαλβίδες της συσκευής. Η αύξηση της πίεσης έγινε με τον συμπιεστή Leader Komppressoren Toros, ο οποίος συνδέθηκε στην παραπάνω διάταξη και παρείχε πεπιεμένο αέρα.
- Τέλος, το μετρητικό σύστημα είναι έτοιμο να ξεκινήσει τη διαδικασία λήψης μετρήσεων καθώς το λογισμικό καταγράφει όλο το φάσμα αυτών. Όλη η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή προκειμένου να πραγματοποιείται παράλληλος έλεγχος και αποθήκευση των μετρήσεων.

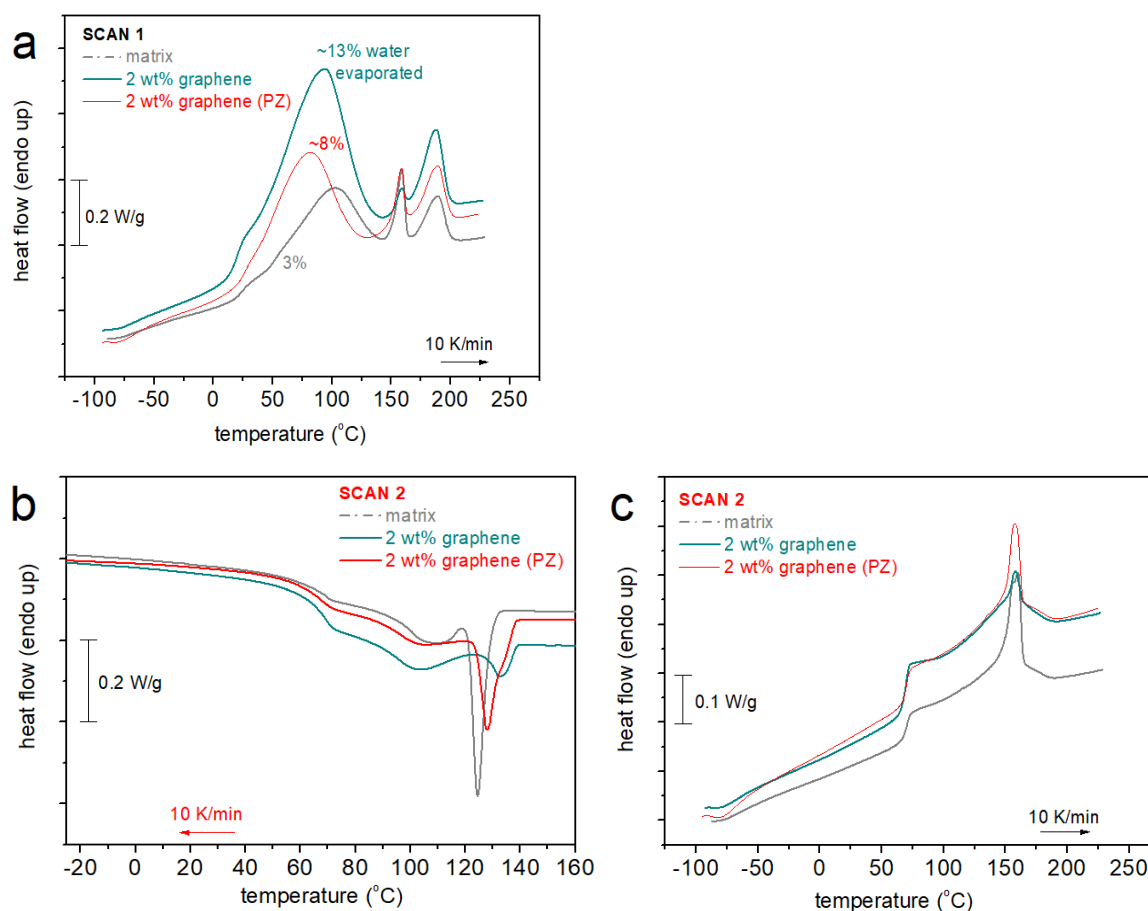
Για την πραγματοποίηση των διηλεκτρικών μετρήσεων το δοκίμιο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια ορείχαλκου, σχηματίζοντας έτσι μια δομή μέταλλο-διηλεκτρικό-μέταλλο. Η δομή αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2.3.1.

Τα ηλεκτρόδια είναι της εταιρείας Novocontrol και είναι διαθέσιμα σε διαμέτρους από 10mm έως 40mm. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια επίχρυσα. Ο πυκνωτής που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2.3.1, στη συνέχεια τοποθετείται ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια της κυψελίδας διηλεκτρικών μετρήσεων. Η κυψελίδα τοποθετείται στο δοχείο της διάταξης προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία ενώ ο αισθητήρας της θερμοκρασίας βρίσκεται στο κάτω ηλεκτρόδιο της κυψελίδας.

## 6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα

### 6.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Κατά τη διαδικασία της θερμιδομετρίας έγιναν δύο ειδών σαρώσεις και πήραμε τα παρακάτω θερμογράμματα. Αρχικά τα δοκίμια θερμάνθηκαν απ' τους  $-100^{\circ}\text{C}$  έως τους  $230^{\circ}\text{C}$ , προκειμένου να διαγραφεί οποιοδήποτε θερμικό ιστορικό και να έχουμε απομάκρυνση των διαλυτών (SCAN1). Ακολούθησε ψύξη μέχρι τους  $-100^{\circ}\text{C}$  και τέλος έγινε ξανά θέρμανση έως τους  $230^{\circ}\text{C}$  (SCAN2).

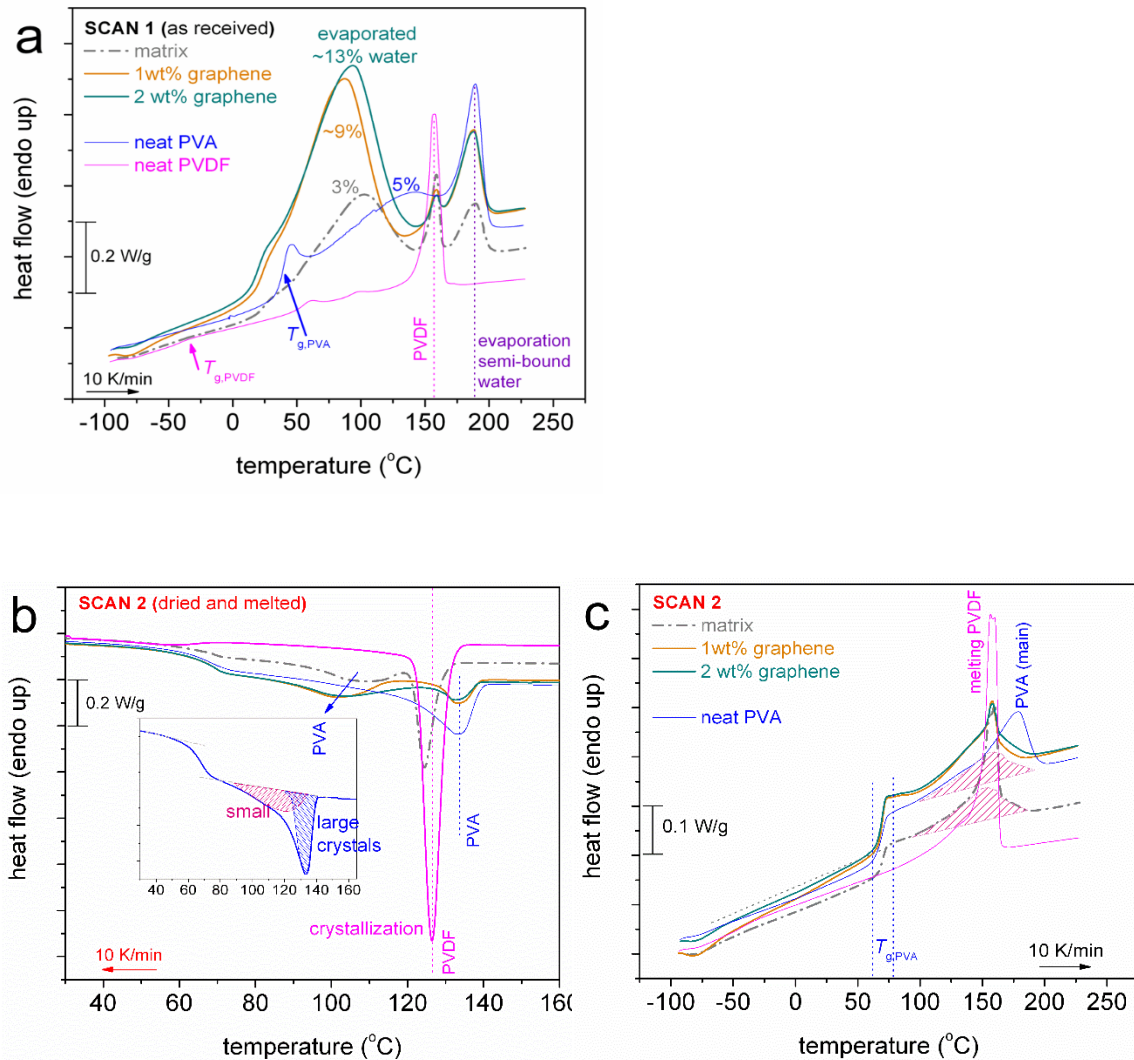


**Σχήμα 6.3.1** Συγκριτικά θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση, για όλα τα δοκίμια, με ρυθμό θέρμανσης: **(a)** 10 K/min., **(c)** 10 K/min. **(b)** Θερμογράμμα ψύξης όλων των δοκιμίων με ρυθμό 10 K/min

Στο πρώτο θερμοδιάγραμμα (σχήμα 6.3.1α, SCAN1) παρατηρείτε ένα σκαλοπάτι στην περιοχή των  $0-50^{\circ}\text{C}$ , το οποίο οφείλεται στο  $T_g$  του πλαστικοποιημένου PVA. Ακολουθεί εξάτμιση νερού περίπου στους  $100^{\circ}\text{C}$ , ενώ  $\sim 160^{\circ}\text{C}$  και στους  $190^{\circ}\text{C}$  έχουμε λιώσιμο των κρυστάλλων. Κατά την ψύξη (σχήμα 6.3.1β, SCAN2) έχουμε δύο καμπύλες, δηλαδή δύο κρυσταλλώσεις. Στη θέρμανση (σχήμα 6.3.1γ, SCAN2) έχουμε λιώσιμο των κρυστάλλων σε υψηλότερη θερμοκρασία  $\sim 160^{\circ}\text{C}$  ενώ

παρατηρούμε το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης  $T_g \sim 70^\circ\text{C}$ , πλέον το PVA είναι αποπλαστικοποιημένο.

Για περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων, μετρήθηκαν ξεχωριστά τα υλικά της πολυμερικής μας μήτρας (PVA, PVDF).



**Σχήμα 6.3.2** Συγκριτικά θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση, για όλα τα δοκίμια και υλικά, με ρυθμό θέρμανσης: **(a)** 10 K/min., **(c)** 10 K/min. **(b)** Θερμόγραμμα ψύξης όλων των δοκιμίων με ρυθμό 10 K/min

Στο πρώτο θερμοδιάγραμμα (σχήμα 6.3.2α, SCAN1) παρατηρείτε ένα σκαλοπάτι στην περιοχή των 0-50 $^\circ\text{C}$ , το οποίο οφείλεται στο  $T_g$  του πλαστικοποιημένου PVA. Ακολουθεί εξάτμιση νερού περίπου στους 150 $^\circ\text{C}$ , ενώ ~160 $^\circ\text{C}$  και στους 190 $^\circ\text{C}$  έχουμε λιώσιμο των κρυστάλλων του PVA και PVDF αντίστοιχα. Κατά την ψύξη (σχήμα 6.3.2β, SCAN2) έχουμε δύο ξεχωριστές κρυσταλλώσεις, στους 125 $^\circ\text{C}$  του PVDF και ~160 $^\circ\text{C}$  του PVA. Στη θέρμανση (σχήμα 6.3.2γ, SCAN2) έχουμε λιώσιμο των κρυστάλλων του PVDF σε υψηλότερη θερμοκρασία ~160 $^\circ\text{C}$  και ~200 $^\circ\text{C}$  λιώσιμο των

κρυστάλλων του PVA ενώ παρατηρούμε το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης  $T_g \sim 70^\circ\text{C}$ , πλέον το PVA είναι αποπλαστικοποιημένο. Συμπαιρνούμε πως πρώτο θερμοδιάγραμμα (σχήμα 6.3.2α, SCAN1) η πρώτη απ' τα δεξιά κορυφή ανήκει στο PVDF και η δευτερή στο PVA.

Από τα θερμογράμματα υπολογίστηκαν τα παρακάτω μεγέθη:

$T_m$ : θερμοκρασία τήξης,  $T_{\text{evap}}$ : θερμοκρασία εξάτμισης,  $\Delta H$ : ενθαλπία,

$T_g$ : θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $\Delta C_p$ : μεταβολή της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση

		Matrix	2wt% graphene	2wt% graphene (PZ)
Scan1	$T_{m1}$	159°C	159°C	159°C
	$\Delta H$ (melting+evaporation)	105J/g	200±5J/g	110±5J/g
	$T_{\text{evap1A}}$	101°C	93°C	81°C
	$T_{\text{evap1B}}$	190°C	188°C	189°C
	$T_{g1}$	20°C	20°C	27°C
Scan2	$T_{\text{cryst2A}}$	124°C	132°C	128°C
	$T_{\text{cryst2B}}$	110°C	104°C	106°C
	$\Delta H_{\text{cryst2}}$	25±1J/g	15J/g	22J/g
	$T_{g2}$	70°C	69°C	70°C
	$\Delta C_p$	0.38J/g	0.60J/g	0.43J/g
	$T_{m2}$	160°C	158°C	158°C
	$\Delta H_{m2}$	28J/g	23J/g	28J/g

**Πίνακας 6.3.1** Υπολογισμός μεγεθών από θερμογράμματα DSC

## Συμπεράσματα

Από τις παραπάνω γραφικές (Σχήμα 6.3.1) και πίνακας 6.3.1, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- Στο πρώτο θερμογράμμα (Σχήμα 6.3.1α) καταγράφονται δύο ισχυρές και ευρείες ενδόθερμες κορυφές στους 100°C και 170°C, οι οποίες οφείλονται στην εξάτμιση του νερού. Το εξατμιζόμενο νερό προκύπτει από τη μέθοδο της παρασκευής των δοκιμίων.
- Το PVDF στο μείγμα παρουσιάζει κρυστάλλωση ( $\sim 125^\circ\text{C}$ ) και την τήξη ( $\sim 160^\circ\text{C}$ ).

- Κατά τη διάρκεια της πρώτης σάρωσης (scan1), το  $T_g$  καταγράφεται περίπου στους  $\sim 20^\circ\text{C}$  δηλαδή πριν την εξάτμιση του νερού. Ενώ κατά την ξήρανση και τήξη, καταγράφεται ένα  $T_g \sim 70^\circ\text{C}$ . Η υαλώδης μετάβαση οφείλεται στο υδρόφυλο PVA. Στο SCAN1 το PVA είναι πλαστικοποιημένο ενώ μετά την εξάτμιση του νερού, έχει αποπλαστικοποιηθεί.
- Το γραφένιο φαίνεται να αυξάνει το ρυθμό κρυστάλλωσης (Σχήμα 6.3.1b), όχι όμως το ποσοστό του.
- Όλα τα παραπάνω δείχνουν διαχωρισμό μεταξύ των PVA και PVDF στο μείγμα.

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΣΑΡΩΣΕΙΣ

##### Εισαγωγή

Στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για ηλεκτρικές μετρήσεις σε σύνθετα δοκίμια πολυμερικής μήτρας, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών από  $20^\circ\text{C}$  έως  $120^\circ\text{C}$ , με βήμα  $10^\circ\text{C}$  και σε φάσμα συχνοτήτων από  $10^{-2}\text{Hz}$  έως  $10^7\text{Hz}$ . Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι διαλύματα πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) – φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), με διεσπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου (GR), όπως παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα ονόματα των δοκιμίων [6.1.2] είναι τα ακόλουθα:

- PVA\_PVDF\_GR\_2%w/w (μη πιεζοηλεκτρικό)
- PVA\_PVDF\_GR\_2%w/w (πιεζοηλεκτρικό)

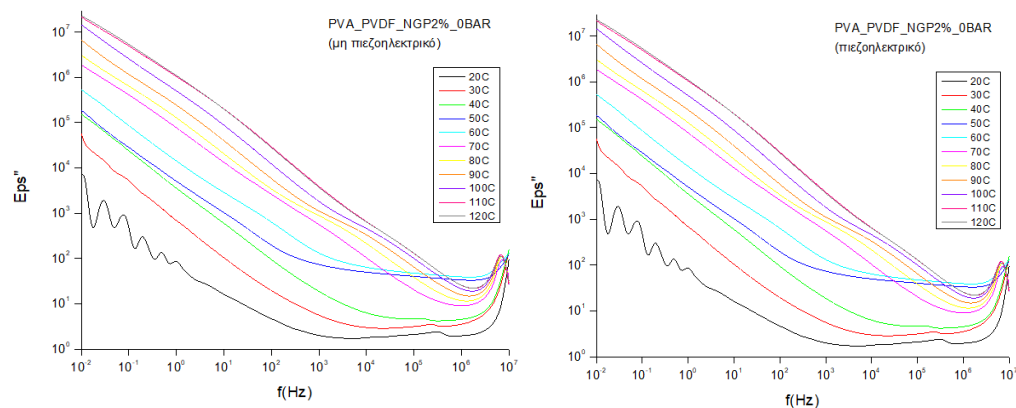
Η ονοματοδοσία των δοκιμίων φανερώνει το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας (%w/w) σε γραφένιο.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα γίνει ξεχωριστά για κάθε διηλεκτρική συνάρτηση, φανερώνοντας την απόκριση και των τεσσάρων δοκιμίων ταυτόχρονα στις αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μελέτη έγινε σύμφωνα με τις τιμές της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας (πραγματικό και φανταστικό μέρος), του ηλεκτρικού μέτρου (φανταστικό μέρος), της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνεχούς πεδίου (πραγματικό μέρος), της εφαπτομένης των απωλειών και του ηλεκτρικού μέτρου (πραγματικό και φανταστικό μέρος) σε συνάρτηση με τη συχνότητα με παράμετρο τη θερμοκρασία για σταθερή τιμή πίεσης κάθε φορά.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, θα παρουσιαστεί η διηλεκτρική απόκριση την σύνθετων πολυμερικών δοκιμίων που κατασκευάστηκαν, σε λογαριθμικό διάγραμμα συναρτήσει της συχνότητας.

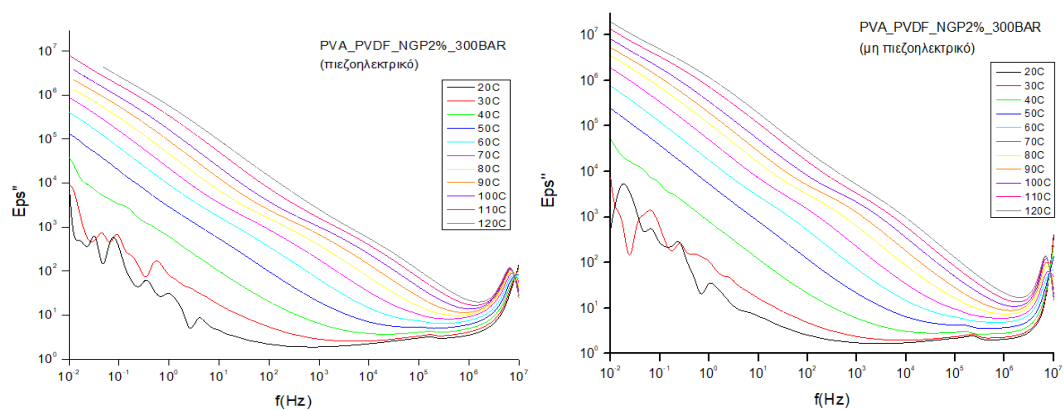
## 7.1 Φορμαλισμός φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ )

- 0BAR



**Σχήμα 7.1.1** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 0BAR για σταθερή θερμοκρασία.

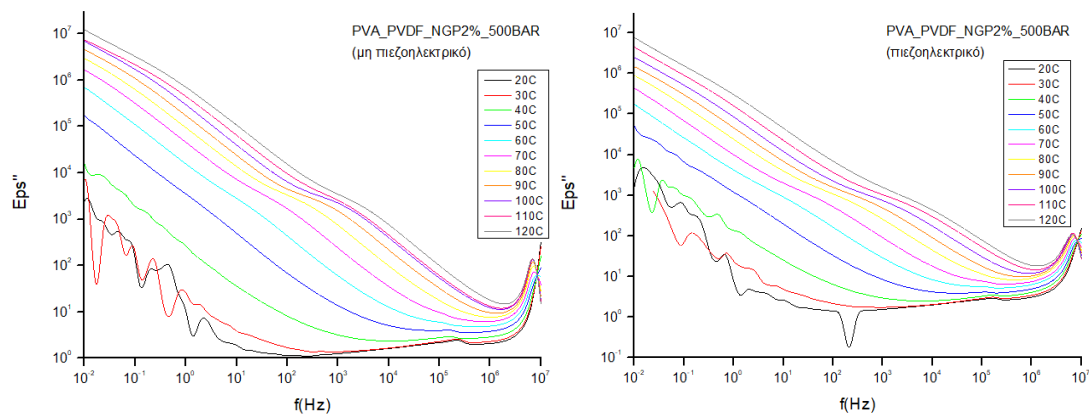
- 300BAR



**Σχήμα 7.1.2** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 300BAR για σταθερή θερμοκρασία.

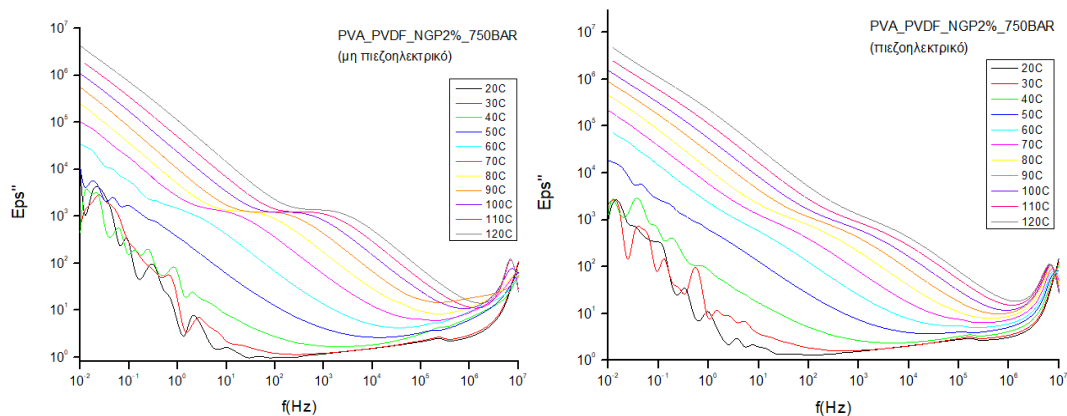


- 500BAR



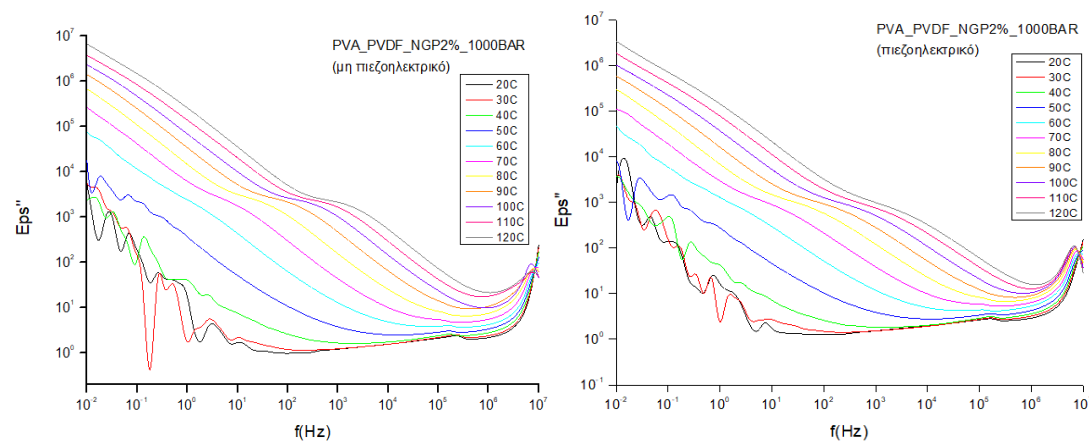
**Σχήμα 7.1.3** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 750BAR



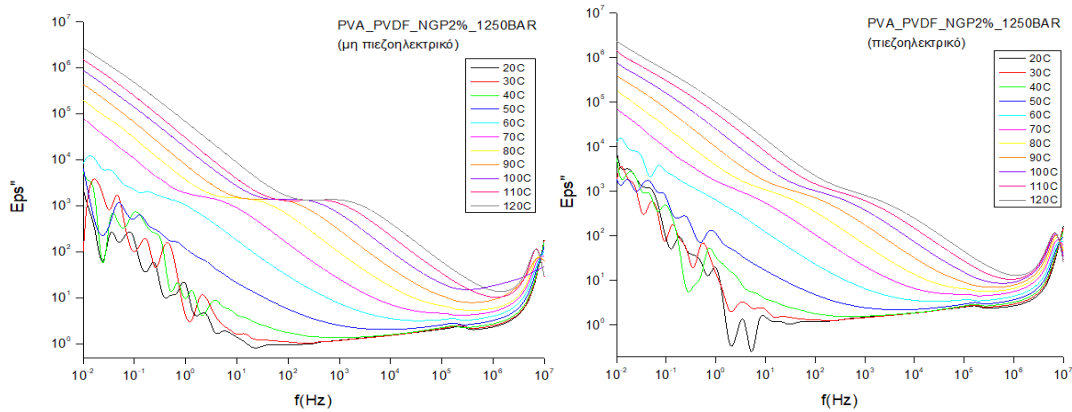
**Σχήμα 7.1.4** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1000BAR



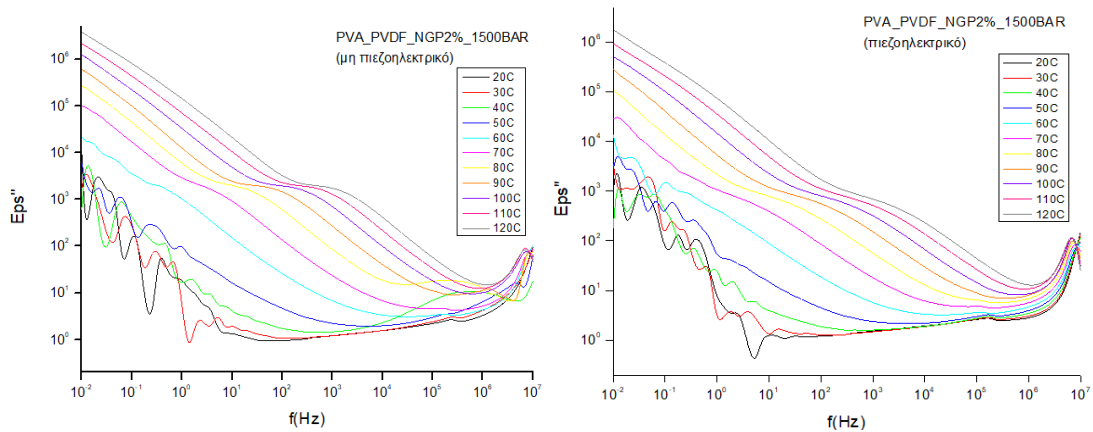
**Σχήμα 7.1.5** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1000BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1250BAR



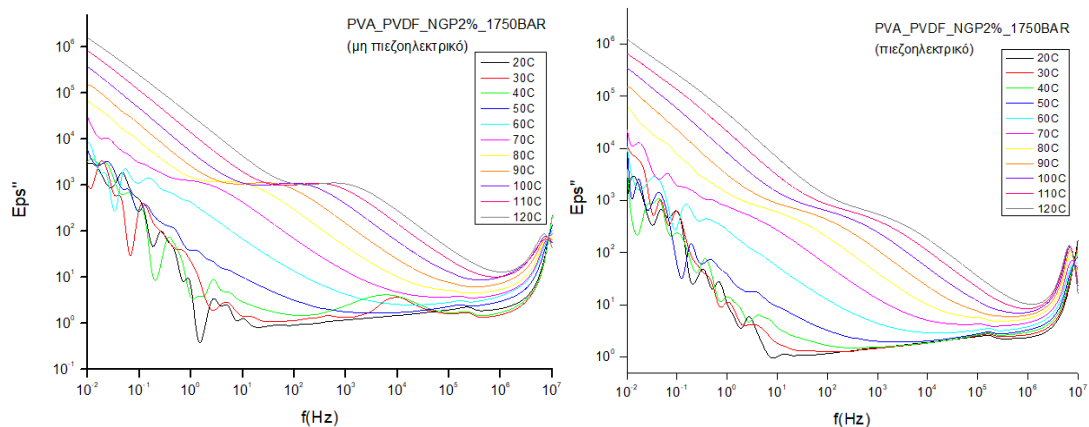
**Σχήμα 7.1.6** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1250BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1500BAR



**Σχήμα 7.1.7** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1750BAR



**Σχήμα 7.1.8** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

### 7.1.1 Σχολιασμός του φορμαλισμού για το φανταστικό μέρος ηλεκτρικής επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ )

Στα σχήματα 7.1.1 έως 7.1.8 απεικονίζεται το φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας  $f$ . Τα διαγράμματα αναφέρονται σε δοκίμια συγκέντρωσης 2% w/w και μελετήθηκαν στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων. Συγκεκριμένα, λαμβάνουν χώρα οι ισόθερμες σαρώσεις, για όλες τις τιμές της πίεσης που εφαρμόστηκε κατά την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας. Κάθε μία καμπύλη που παρατηρείται, αποτελεί μια **dc conductivity line** (dc γραμμή αγωγιμότητας), στην οποία μπορεί να προσαρμόζονται *HN* (Harviliak- Negami) μηχανισμοί. Οι καμπύλες που αποτελούν το φάσμα του  $\epsilon''$  υποκρύπτουν **διηλεκτρικές κορυφές**, οι οποίες αναζητούνται σε περαιτέρω ανάλυση και επεξεργασία, η καθεμιά καμπύλη ξεχωριστά. Από τα παραπάνω διαγράμματα, μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε όλες τις πιέσεις, η γραμμή dc αγωγιμότητας αυξάνει συστηματικά. Το γεγονός αυτό εύκολα τεκμηριώνεται αφού η αύξηση της θερμοκρασίας καθιστά τα υλικά περισσότερο αγωγίμα. Στο μεταξύ, η αύξηση της πίεσης, τείνει να ταπεινώνει τη γραμμή dc αγωγιμότητας. Τέλος, μπορούμε συνολικά να παρατηρήσουμε πως εν γένει η συνάρτηση  $\epsilon''$  υπερτερεί στις χαμηλές συχνότητες, δηλαδή οι τιμές που παίρνει είναι μεγαλύτερες από αυτές στις υψηλές συχνότητες, σε κάθε θερμοκρασία και πίεση.

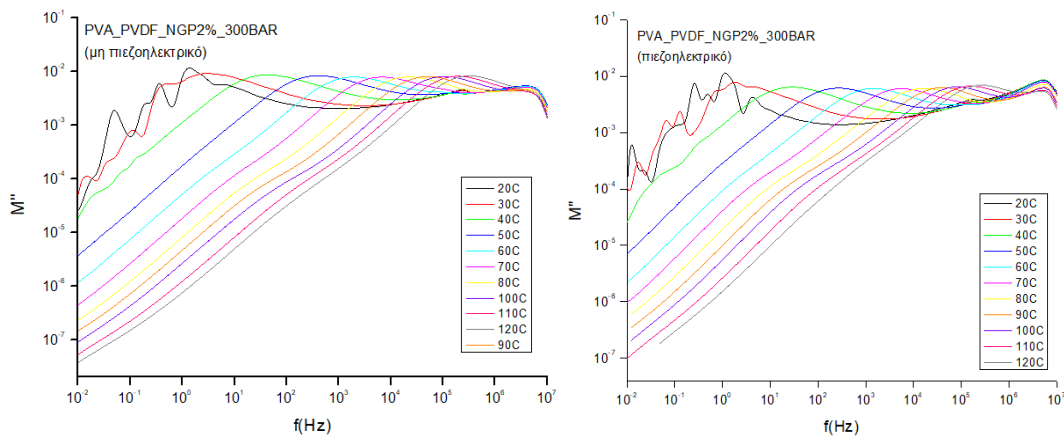
## 7.2 Φορμαλισμός φανταστικού μέρους του ηλεκτρικούμέτρου ( $M''$ )

### • 0BAR



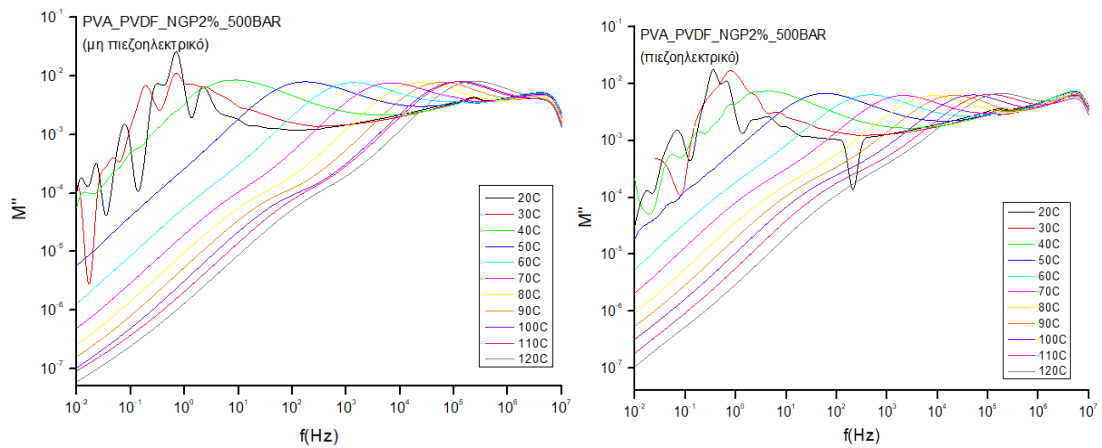
**Σχήμα 7.2.1** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 0BAR για σταθερή θερμοκρασία.

### • 300BAR



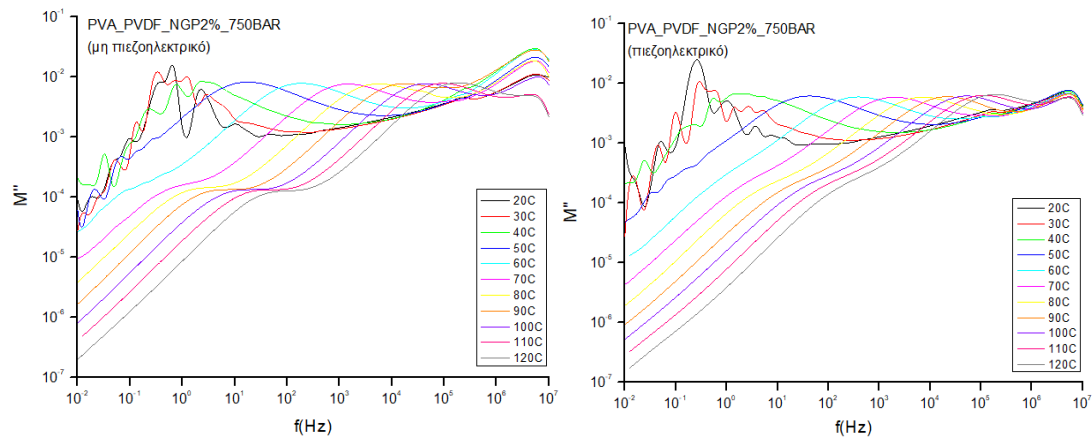
**Σχήμα 7.2.2** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 300BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 500 BAR



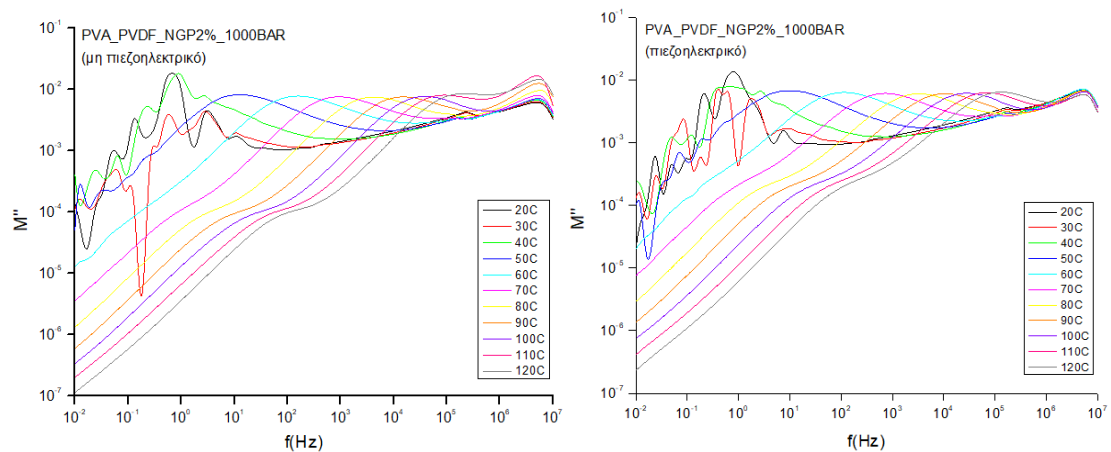
**Σχήμα 7.2.3** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 750BAR



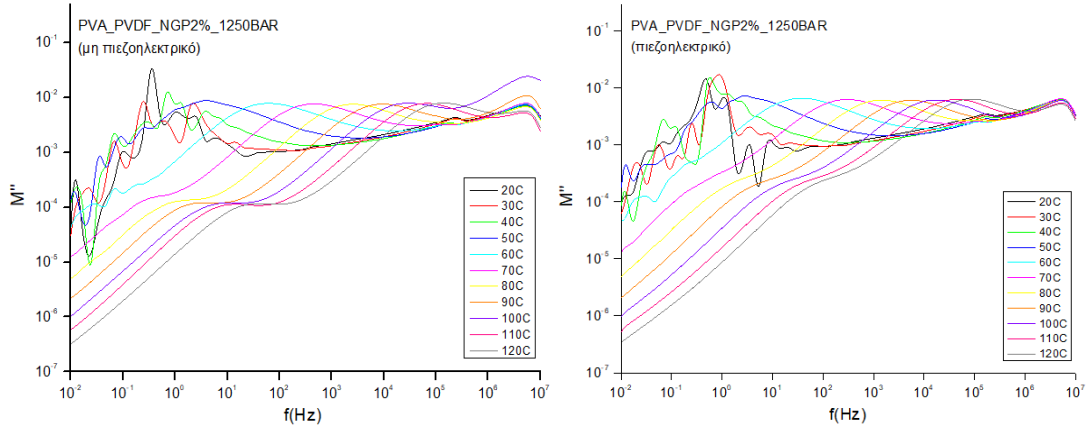
**Σχήμα 7.2.4** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1000 BAR



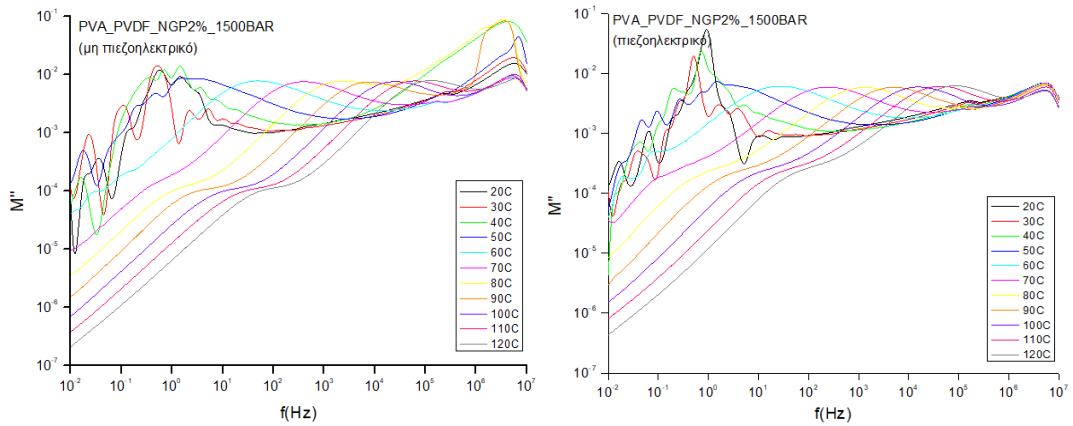
**Σχήμα 7.2.5** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1000BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1250BAR



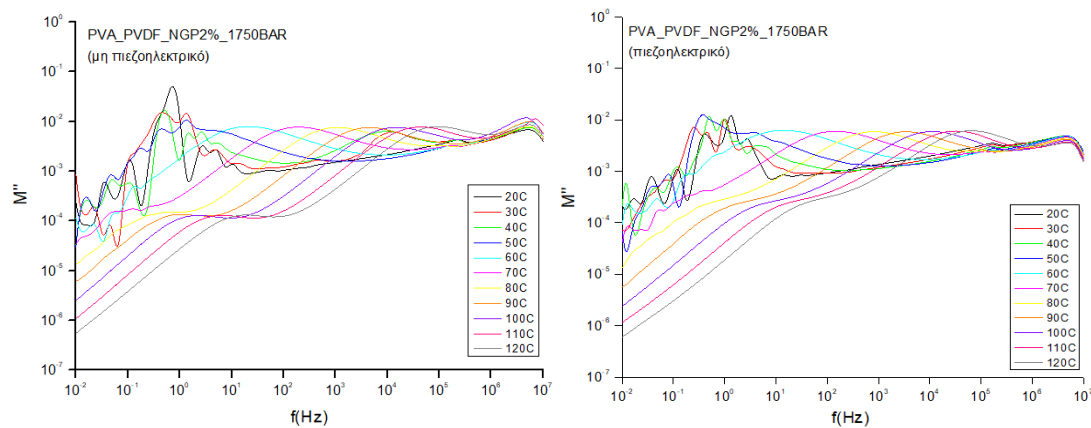
**Σχήμα 7.2.6** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1250BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1500BAR



**Σχήμα 7.2.7** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1750BAR



**Σχήμα 7.2.8** Σχηματική απεικόνιση φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

### 7.2.1 Σχολιασμός του φορμαλισμού του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ )

Στα σχήματα 7.2.1 έως 7.2.8 απεικονίζεται το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M''$ ) συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας  $f$ . Το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας περιγράφεται από τη σχέση (4.1.1). Τα διαγράμματα αναφέρονται στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (μη πιεζοηλεκτρικό και πιεζοηλεκτρικό), στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων. Συγκεκριμένα, λαμβάνουν χώρα οι ισόθερμες σαρώσεις, για όλες τις τιμές της πίεσης που εφαρμόστηκε κατά την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας.

Η χρησιμοποίηση του ηλεκτρικού μέτρου στη μελέτη της διηλεκτρικής απόκρισης υλικών πλεονεκτεί έναντι της μελέτης με χρήση των παραμέτρων της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon''$ . Ο λόγος είναι ότι μειώνει σημαντικά την ανεπιθύμητη συμμετοχή πόλωσης ηλεκτροδίων (από κατασκευής το αντίστροφο του  $\epsilon^*$ ), τα οποία οδηγούν σε υψηλές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας. Σε καθεμία καμπύλη που παρατηρείται, προσαρμόζονται  $HN$  μηχανισμοί. Οι καμπύλες αυτές υποκρύπτουν κορυφές, οι οποίες δεν είναι διηλεκτρικές κορυφές. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις χαμηλές συχνότητες ονομάζονται **conductivity relaxation peaks** («κορυφές» αγωγιμότητας) και σχετίζονται με τις  $dc$  conductivity lines που εμφανίζονται στο φάσμα του  $\epsilon''$ .

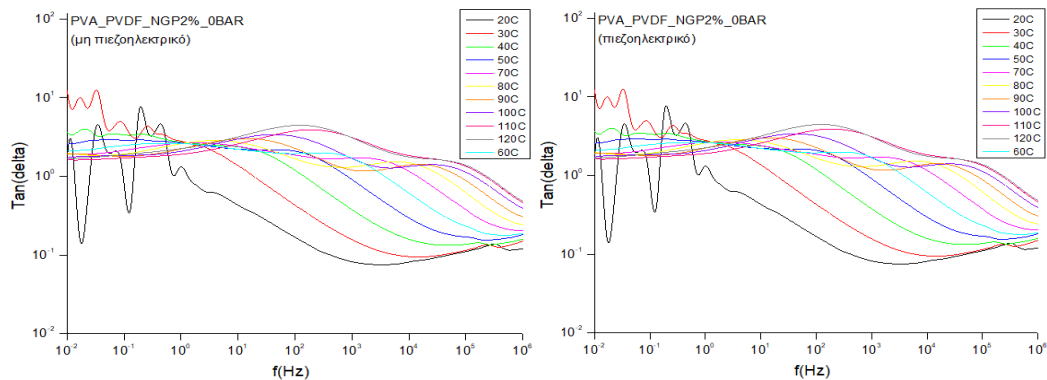
Στα διαγράμματα που παρατίθενται παραπάνω, ο κατακόρυφος άξονας είναι λογαριθμικός, συναρτήσει πάντα του λογαρίθμου της συχνότητας  $f$ . Τα log-log διαγράμματα προσφέρουν πιο συμπιεσμένη πληροφορία. Όπως είναι γνωστό από τη θεωρία, το ηλεκτρικό μέτρο  $M^*$  έχει αντίστροφη μορφή από εκείνη της ηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon^*$ , επομένως το φάσμα του  $M''$  που καταγράφεται έχει την αναμενόμενη από τη θεωρία μορφή. Η γενική εικόνα που παρατηρείται

από την επεξεργασία των διαγραμμάτων μας δείχνει ξεκάθαρα την κυριαρχία μίας κορυφής αγωγιμότητας, ενώ οι διηλεκτρικές κορυφές έχουν ολισθήσει πάνω από το όριο των δυνατοτήτων του μετρητικού συστήματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει μία μετατόπιση των κορυφών προς τα δεξιά, δηλαδή στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων.

Με την αύξηση της πίεσης το φάσμα του  $M''$  ταπεινώνεται ανεπαίσθητα και οι κορυφές που παρατηρούνται δείχνουν να μετατοπίζονται ελαφρώς προς τα αριστερά, δηλαδή προς την περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.

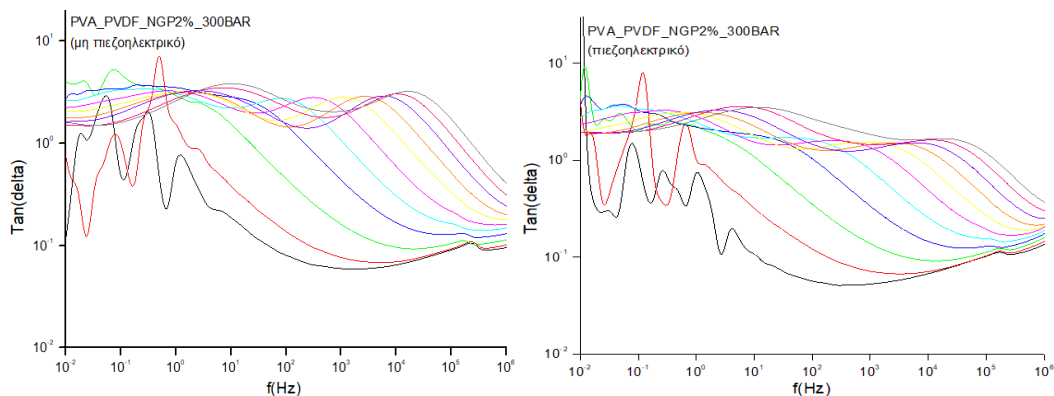
### 7.3 Φορμαλισμός εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan(\delta)$

- OBAR



**Σχήμα 7.3.1** Σχηματική απεικόνιση της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης OBAR για σταθερή θερμοκρασία.

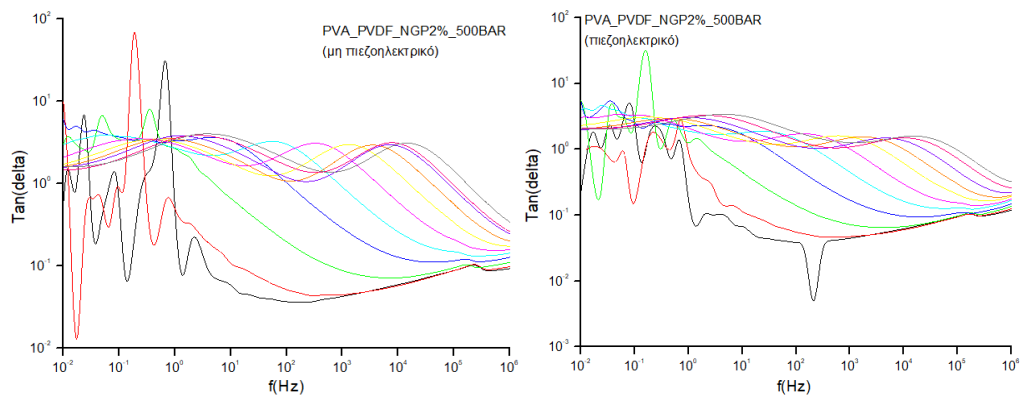
- 300BAR



**Σχήμα 7.3.2** Σχηματική απεικόνιση της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 300BAR για σταθερή θερμοκρασία.

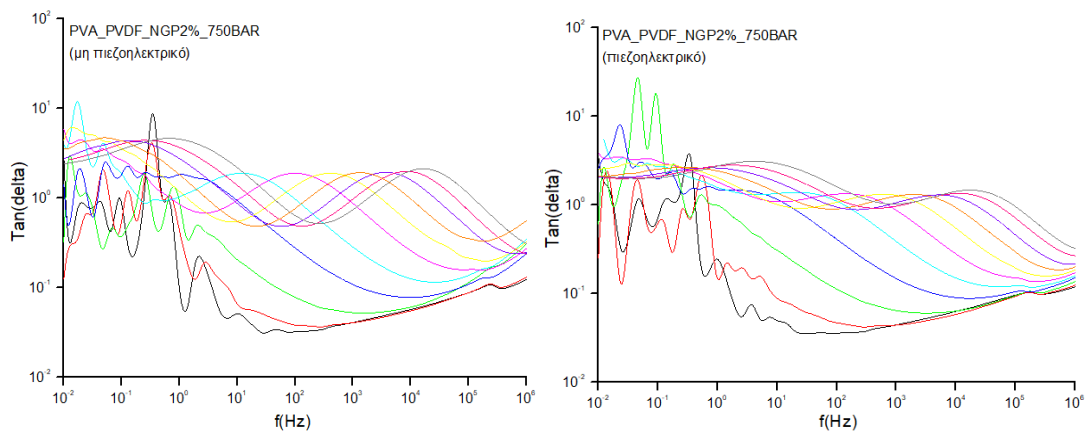


- 500BAR



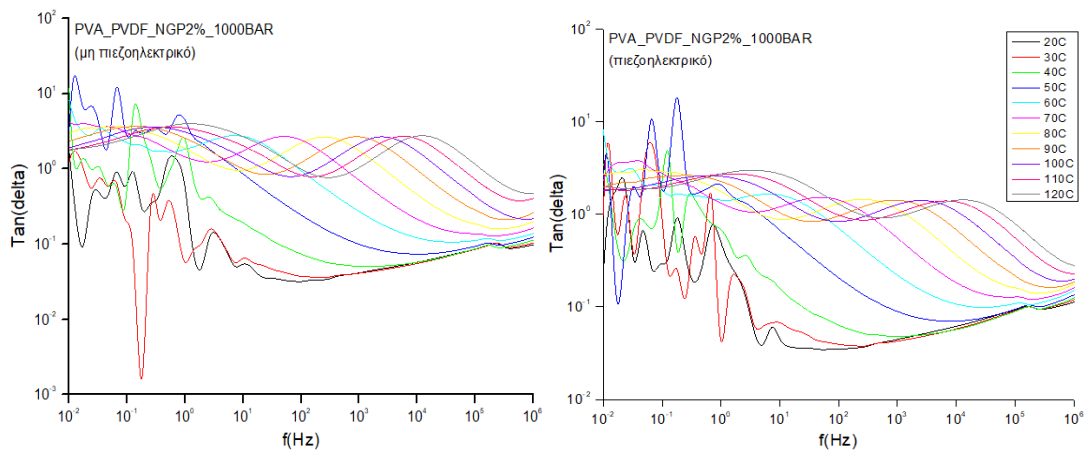
**Σχήμα 7.3.3** Σχηματική απεικόνιση της εφαιπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 750BAR



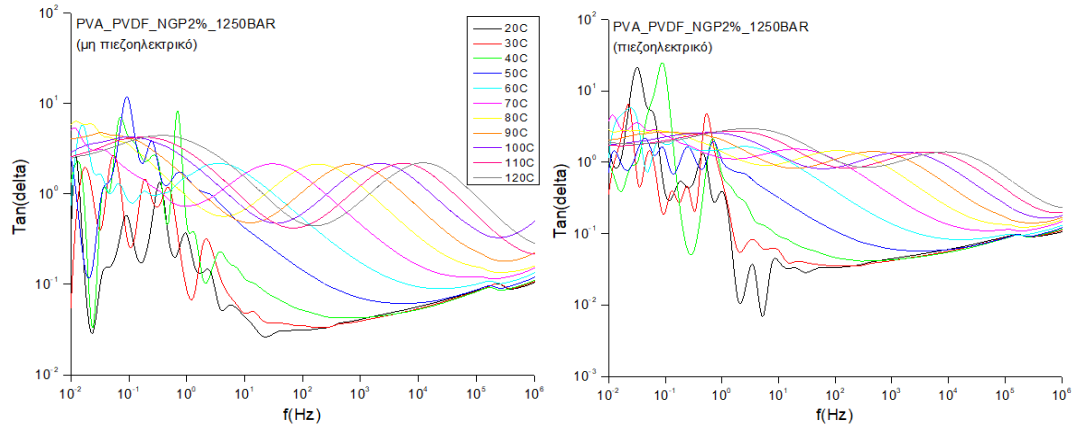
**Σχήμα 7.3.4** Σχηματική απεικόνιση της εφαιπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1000BAR



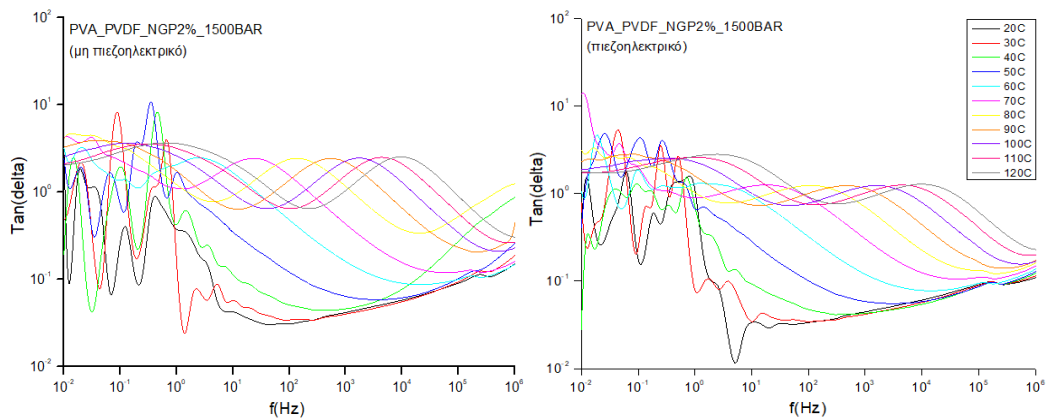
**Σχήμα 7.3.5** Σχηματική απεικόνιση της επαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1000BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1250 BAR



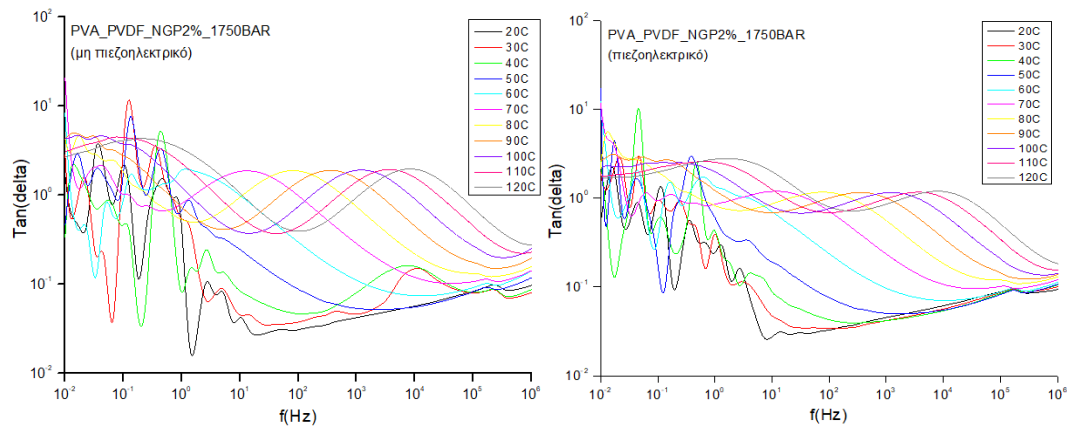
**Σχήμα 7.3.6** Σχηματική απεικόνιση της επαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1250BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1500BAR



**Σχήμα 7.3.7** Σχηματική απεικόνιση της επαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1500BAR για σταθερή θερμοκρασία.

- 1750 BAR



**Σχήμα 7.3.8** Σχηματική απεικόνιση της επαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, σε συνθήκες πίεσης 1750BAR για σταθερή θερμοκρασία.

### 7.3.1 Σχολιασμός του φορμαλισμού της επαπτομένης της γωνίας απωλειών ( $\tan(\delta)$ )

Στα σχήματα 7.3.1 έως 7.3.8 απεικονίζεται η επαπτομένη της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας  $f$ . Η επαπτομένη απωλειών είναι το πηλίκο του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς προς το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς και περιγράφεται από τη σχέση (3.2.6). Τα διαγράμματα αναφέρονται στα διαφορετικά δοκίμια που παρασκευάστηκαν, στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων. Συγκεκριμένα, λαμβάνουν χώρα οι ισόθερμες σαρώσεις, για όλες τις τιμές της πίεσης που εφαρμόστηκε κατά την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας. Κάθε μία καμπύλη που παρατηρείται, αποτελεί μια  $dc$  conductivity line (  $dc$  γραμμή αγωγιμότητας), στην οποία προσαρμόζονται  $HN$  μηχανισμοί, όπως ακριβώς στο φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon''$ . Οι  $dc$  conductivity lines υποκρύπτουν διηλεκτρικές κορυφές, των οποίων η αναζήτηση είναι πολυπλοκότερη λόγω της φύσης των καμπυλών.

Αν και η  $\tan(\delta)$  αποτελεί μία λιγότερο χρήσιμη συνάρτηση για τη διηλεκτρική φασματοσκοπία, λόγω της πολυπλοκότητάς της στην εύρεση των διηλεκτρικών καμπυλών, πλεονεκτεί ωστόσο διότι αν και δύσκολα, τελικά οι διηλεκτρικές κορυφές που υπεισέρχονται στον μηχανισμό εμφανίζονται καλύτερα. Σαν μία γενικότερη παρατήρηση από τα διαγράμματα τα οποία παρατίθενται παραπάνω η αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση των μεγίστων των καμπυλών που αποτελούν το φάσμα της  $\tan(\delta)$  προς τα δεξιά. Τέλος, στα πιεζοηλεκτρικά δοκίμια παρατηρείται μείωση του μεγίστου των κορυφών.

# ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## Κεφάλαιο 8°

### ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΞΗ DC ΓΡΑΜΜΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

#### 8.1 Προσαρμογή διαγραμμάτων στο πρόγραμμα Grafity Labs

Σε δεύτερο επίπεδο ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα διαγράμματα του 7<sup>ου</sup> κεφαλαίου στα οποία έγινε προσαρμογή για να δούμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τις διηλεκτρικές κορυφές που υπεισέρχονται στον μηχανισμό των διηλεκτρικών συναρτήσεων που καταγράφηκαν αλλά και τις *dc* γραμμές αγωγιμότητας. Η προσαρμογή εφαρμόστηκε στις διηλεκτρικές κορυφές της εφαιπτόμενης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  και το φανταστικό μέτρο αγωγιμότητας  $M''$ . Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν οι τιμές της κλίσης των *dc* γραμμών αγωγιμότητας καθώς κι οι συχνότητες στις οποίες παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές κορυφές αλλά και οι κορυφές αγωγιμότητας. Ειδικότερα :

- για την συνάρτηση  $\epsilon''$  ήταν δύσκολη η προσαρμογή γραμμής *dc* αγωγιμότητας και διηλεκτρικών κορυφών, επομένως καταφύγαμε στη  $M''$ .
- για την συνάρτηση  $\tan(\delta)$  προσαρμόστηκαν μία ή δύο διηλεκτρικές κορυφές,
- για την συνάρτηση  $M''$  προσαρμόστηκε μία κορυφή αγωγιμότητας ή και μία διηλεκτρική κορυφή

Ενδεικτικά, παρουσιάζεται επιλεγμένο διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα παραπάνω. Για τις γραμμές *dc* αγωγιμότητας σημαντικές παράμετροι προσαρμογής είναι η κλίση της ευθείας, καθώς και το  $\log \sigma_{dc}$ . Από τις κορυφές αυτές, προκύπτουν δύο συχνότητες μεγίστων :

- το  $\log f_0$ , το οποίο είναι παράμετρος της HN , και
- το  $\log f_{max}$ , το οποίο είναι πειραματικό μέγιστο.

Στο Σχήμα 8.2.1 παρουσιάζεται η προσαρμογή που επετεύχθη μέσω του προγράμματος Grafity Labs αναλυτικά για το δοκίμιο PVA\_PVDF\_NGP2% w/w. Παρόμοια ανάλυση, πραγματοποιήθηκε για όλα τα δοκίμια στις  $\tan(\delta)$  και  $M''$ , για όλες τις τιμές θερμοκρασίας και πίεσης.

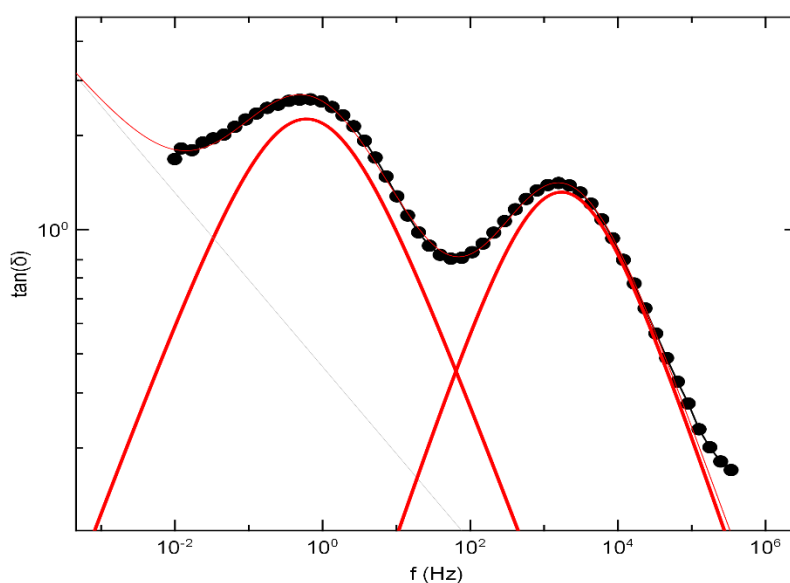
## 8.2 Σχολιασμός της διαδικασίας και των διαγραμμάτων στο πρόγραμμα Grafity Labs

Για την καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας που ακολουθήθηκε στο πρόγραμμα Grafity Labs, ενδεικτικά θα μελετήσουμε τη διαδικασία αυτή σε ένα τυχαίο δοκίμιο από αυτά που παρασκευάστηκαν, σε τυχαίες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας. Το δοκίμιο που επιλέχθηκε, είναι αυτό με συγκέντρωση 2% w/w (PVA\_PVDF\_NGP2% πιεζοηλεκτρικό)

Συγκεκριμένα, για την εφαπτομένη της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  προσαρμόστηκαν δύο βοηθητικοί *HN* μηχανισμοί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.2.1. Παρατηρώντας το σχήμα, σε μία περιοχή συχνοτήτων γύρω από την  $1/\tau$  παρατηρούμε μία κορυφή. Αυτό συμβαίνει διότι στην περιοχή αυτή, μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας αφού οι συχνότητες  $\omega$ ,  $\omega = 2\pi f$ , και  $1/\tau$  γίνονται συγκρίσιμες. Στο Σχήμα 8.2.1 μπορεί κανείς να παρατηρήσει πως η *dc conductivity line* δεν εφάπτεται στην καμπύλη της  $\tan(\delta)$ , και αυτό συμβαίνει λόγω της πόλωσης των φορτίων χώρου.

Για το φανταστικό μέρος του μέτρου αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκαν δύο βοηθητικοί μηχανισμοί *HN*.

- PVA\_PVDF\_NGP2%\_πιεζοηλεκτρικό\_1250bar\_100C



**Σχήμα 8.2.1** Προσαρμογή της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$ , για το δοκίμιο PVA\_PVDF\_NGP2%\_πιεζοηλεκτρικό σε θερμοκρασία 100°C και σε συνθήκες πίεσης 1250 BAR στο πρόγραμμα Grafity Labs.

## Κεφάλαιο 9°

### ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ $\tan(\delta)$

#### Εισαγωγή

Η εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή, θέλει τη συγκέντρωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το Grafity Labs σε μία νέα πλατφόρμα με σκοπό περαιτέρω ανάλυση και προσαρμογήτων κορυφών. Για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά συγκεντρώθηκαν τα εξής :

- για την εφαιπτομένη της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$ , οι τιμές  $\log f_{max}$  για τους  $HN$  μηχανισμούς,
- για το φανταστικό μέτρο αγωγιμότητας  $M''$ , οι τιμές  $\log f_0$  για τους  $HN$  μηχανισμούς.

Οι παραπάνω τιμές μεταφέρθηκαν στην πλατφόρμα του προγράμματος OriginPro, και απεικονίστηκαν σε διαγράμματα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι νέες καμπύλες που προέκυψαν, υπέστησαν προσαρμογή (fitting) με κατάλληλες συναρτήσεις, από την οποία προέκυψαν ορισμένες σταθερές (πειραματικά αποτελέσματα). Οι σταθερές αυτές, αποτελούν μέρος των εξισώσεων από τις οποίες υπολογίζεται η Ενέργειας Ενεργοποίησης της εκάστοτε διαδικασίας.

#### 9.1 Προσαρμογή διηλεκτρικών κορυφών για την εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης από την $\tan(\delta)$

Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης, χρησιμοποιήθηκε μια εξίσωση μορφολογικά παρόμοια της Vogel– Fulcher – Tamann – Hesse (**VTFH**), [σχέση (4.4.2)], η οποία προσφέρεται μέσω του προγράμματος OriginPro με την εξής μορφή (rational 4) :

$$y = c + \frac{b}{x + a} \quad (9.1.1)$$

όπου το  $c$  (°C) είναι μία σταθερά, το  $b$  (°C) εμπλέκεται στην εξίσωση που δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης και το  $a$  (°C) εκφράζει το πόσο αποκλίνει η συνάρτηση από την γραμμικότητα.

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης εκτιμάται από τον εξής τύπο:

$$E_{act} \approx b \cdot k_B \cdot 2.3 \quad (9.1.2)$$

όπου  $k_B$ , η σταθερά του Boltzmann και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης λαμβάνονται σε  $eV$  . Ο όρος 2.3 προέρχεται από την αλλαγή βάσης από τον δεκαδικό λογάριθμο στο φυσικό λογάριθμο.

Η σταθερά  $a$  αποτελεί την θερμοκρασία  $T_0$ . Συγκεκριμένα, το άθροισμα του παρονομαστή της σχέσης (9.1.1), δηλαδή  $x + a$  αντιστοιχεί στο  $T + T_0$ , όπου όταν :

- $T + T_0$  (δηλαδή  $a > 0$ ) κυριαρχεί κλασσική υπερπήδηση του φραγμού δυναμικού από τον φορέα που συμμετέχει στην  $dc$  αγωγιμότητα /χαλάρωση.
- $T - T_0$  (δηλαδή  $a < 0$ ) κυριαρχεί η από φωνόνια υποβοηθούμενη διάτρηση του φραγμού δια φαινομένου σήραγγος.

Τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν περιλαμβάνουν για το  $\tan(\delta)$  τιμές  $\log f_{max}$ , για συγκεκριμένη τιμή πίεσης, σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών. Έπειτα, στα σημεία που τοποθετήθηκαν από τις τιμές αυτές, εφαρμόστηκε η VTFH (υπό τη μορφή της rational 4), και το πρόγραμμα Origin Pro υπολόγισε τις αναμενόμενες από tofitting τιμές για τα  $a, b, c$ .

Κατά τη διαδικασία της εφαρμογής της VTFH στα σημεία που τοποθετήθηκαν, εντοπίστηκε δυσκολία του προγράμματος στην προσαρμογή της ακριβώς επάνω στην καμπύλη που σχηματίζουν τα σημεία μεταξύ τους. Γι' αυτό το λόγο, αρκετές φορές επιλέχθηκαν χειροκίνητα οι τιμές για τα  $a, b, c$ . Ως εκ τούτου δε λήφθηκαν τιμές σφαλμάτων, ή τα σφάλματα που προέκυψαν έχουν μεγάλες τιμές, και σε αυτό οφείλεται η αδυναμία του προγράμματος στην προσαρμογή.

Ύστερα από την απεικόνιση των τιμών για το  $\tan(\delta(\log f_{max}))$  παρατηρούμε ότι συστηματικά εμφανίζονται μία δύο κορυφές. Η προσαρμογή της VTFH γίνεται σε όλες τις ευθείες και εξάγονται για όλες οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης. Στα Σχήματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής της VTFH στα πειραματικά δεδομένα που έχουν συγκεντρωθεί.

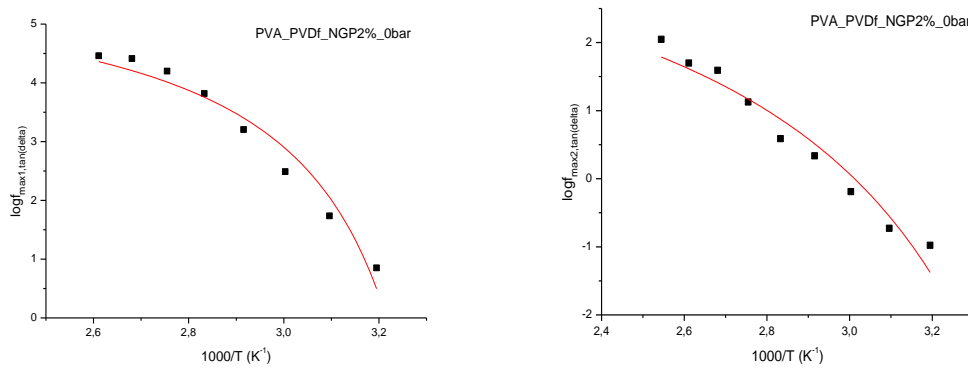
Ιδανικό είναι να προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα μία εξίσωση η οποία θεμελιώνεται μικροσκοπικά και πηγάζει από μικροσκοπικό μοντέλο. Αυτό, επιτρέπει τη σύνδεση των παραμέτρων του με μικροσκοπικά μεγέθη. Για την περίπτωση υλικών με ανομογενή αταξία που εγκλείουν αγώγιμες νησίδες, δεν υφίσταται - όσο γνωρίζουμε - τέτοιο μικροσκοπικό μοντέλο για την εντοπισμένη κίνηση ηλεκτρικού φορτίου και προκύπτουσας θεωρητικής εξίσωσης για να προσαρμοστεί στις κορυφές διηλεκτρικής αποκατάστασης  $\tan(\delta)$  (και  $\epsilon''$ ). Ωστόσο, έχει θεμελιωθεί και επιτυχώς εφαρμοστεί σε πληθώρα τέτοιων συστημάτων το

$$\text{πρότυπο Sheng για την } \sigma_{dc}: \sigma_{dc} \propto \exp\left(-\frac{A}{T \pm T_0}\right) \quad (1)$$

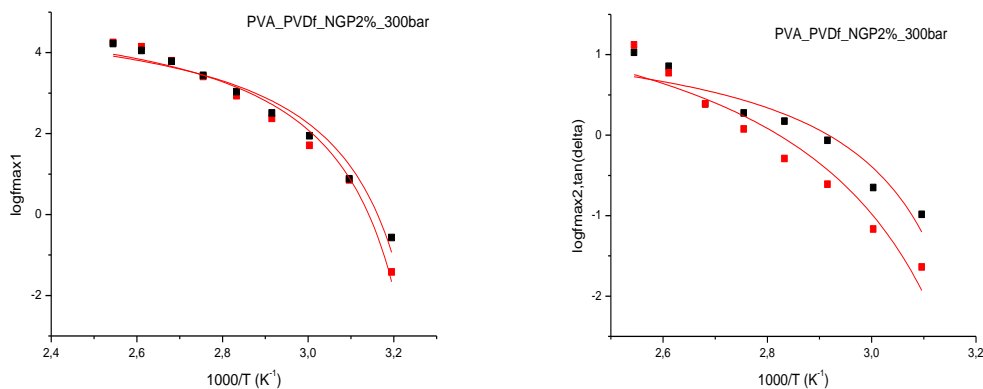
$$\text{Προσεγγιστικά μπορεί να γραφεί } \log \sigma_{dc} \propto \frac{A}{T^{1/4}} \quad (2).$$

Στη σχέση αυτή, ουσιαστικά καταλήγουμε από τον ρυθμό μετάβασης φορέα διατρήσεις δυναμικού (σε πρώτη προσέγγιση, η  $\sigma_{dc}$  έχει σχέση αναλογίας με τον ρυθμό διάτρησης). Εάν η χωρικά εντοπισμένη ροή φορτίου πραγματοποιείται με τον ίδιο μικροσκοπικό μηχανισμό με εκείνον της  $\sigma_{dc}$ , με τον ίδιο λοιπόν ρυθμό διάτρησης, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αντίστοιχη συνεισφορά στη μετρούμενη  $dc$  αγωγιμότητα, συνεπώς και στις προκύπτουσες διηλεκτρικές κορυφές  $\tan(\delta)$  και  $\epsilon''$ , δικαιούμαστε να προσαρμόσουμε στα διαγράμματα  $f_{max, \tan(\delta)}(T)$

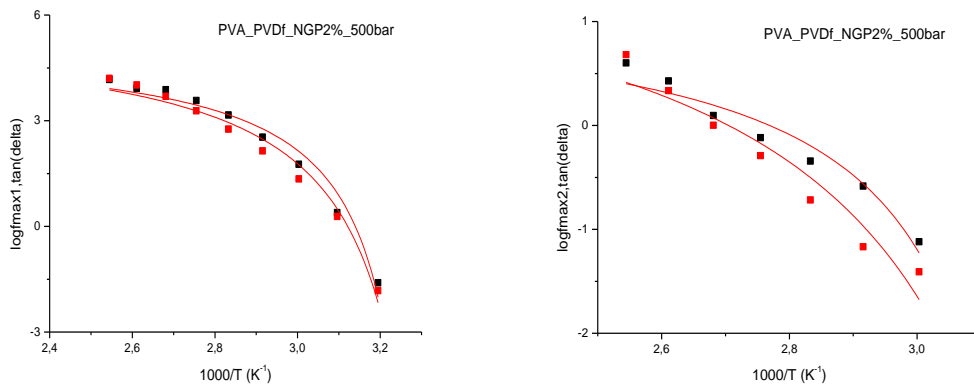
μία εξίσωση τύπου Sheng. Το εάν η υπόθεση ότι η διηλεκτρική χαλάρωση πραγματοποιείται και αυτή μέσω διάτρησης, κρίνεται εκ του αποτελέσματος, από την τάξη μεγέθους της ενεργειας ενεργοποίησης για διηλεκτρική χαλάρωση που προκύπτει μετά την προσαρμογή.



**Σχήμα 9.1.1** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τιτς της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 0bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο πιεζοηλεκτρικό και στο μη.

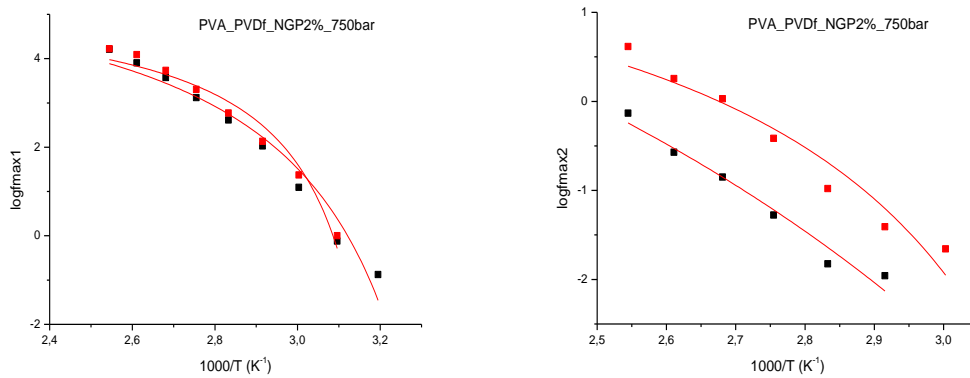


**Σχήμα 9.1.2** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 300bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

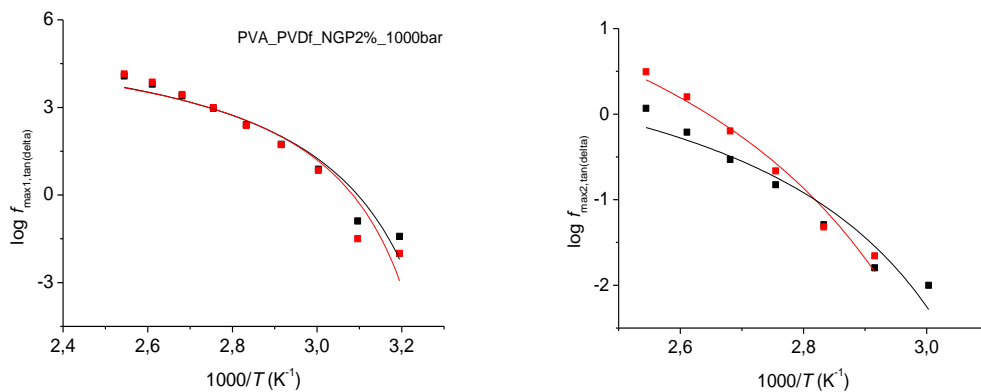




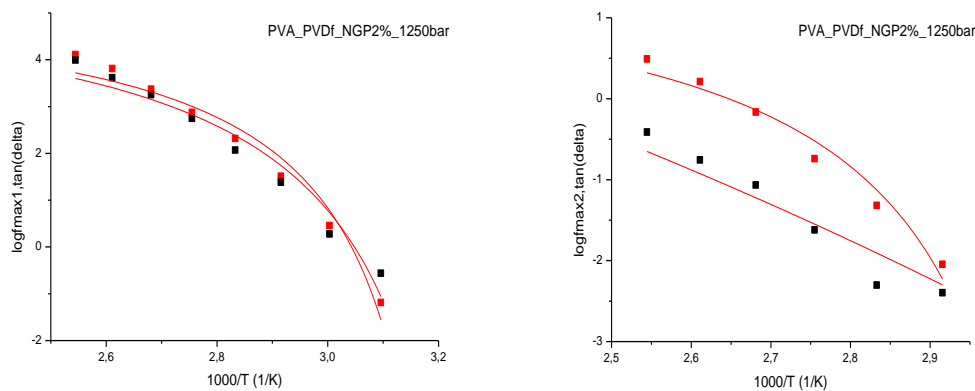
**Σχήμα 9.1.3** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 500bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



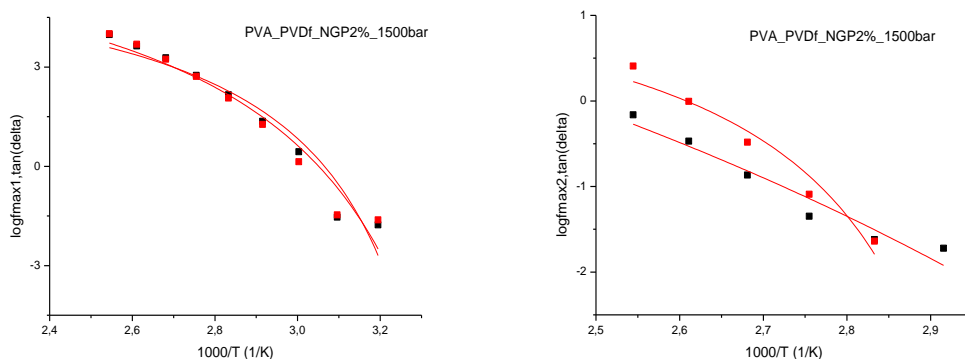
**Σχήμα 9.1.4** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 750bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



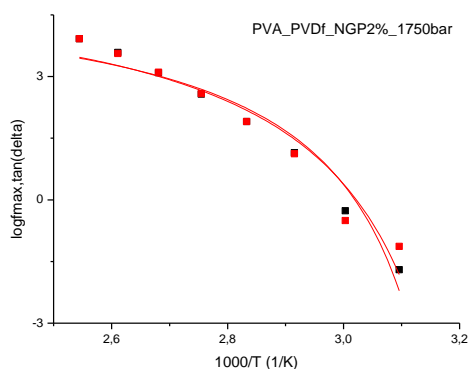
**Σχήμα 9.1.5** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1000bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 9.1.6** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1250bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 9.1.7** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1500bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 9.1.8** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1750bar. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

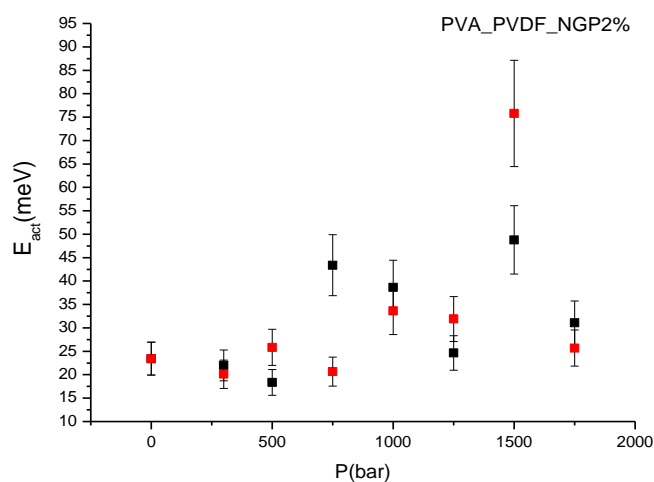
Παρατήρηση: Στο Σχήμα 9.1.1 βλέπουμε πως δεν υπάρχουν διαχωρισμός των σημείων του πιεζοηλεκτρικού και μη πιεζοηλεκτρικού δοκιμίου. Πρακτικά δε διακρίνεται διαφορά μεταξύ των πειραματικών σημείων.

## 9.2 Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης

Στην παράγραφο που ακολουθεί, εμφανίζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για την ενέργεια ενεργοποίησης, ξεχωριστά για την εφαιπτομένη της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  για τα  $\log f_{\max}$ .

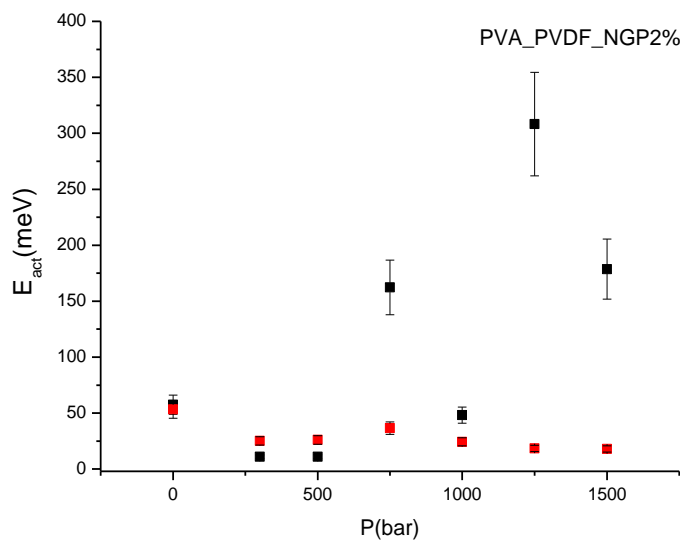
## 9.2.1 Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης για το $\tan(\delta)$

- $\log f_{\max 1, \tan(\delta)}$



**Σχήμα 9.2.1.1** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης που προκύπτει από το  $\log f_{\max 1}$  για την  $\tan(\delta)$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

- $\log f_{\max 2, \tan(\delta)}$



**Σχήμα 9.2.1.2** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης που προκύπτει από το  $\log f_{\max 2}$  για την  $\tan(\delta)$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

### 9.3 Συμπεράσματα και σχολιασμός

Στην παρούσα διατριβή, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν, για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\tan(\delta)$ . Η ενέργεια που προσδιορίστηκε χαρακτηρίζει τον ενεργό φραγμό δυναμικού που διαχωρίζει γειτονικές θέσεις ισορροπίας.

Συγκεκριμένα λαμβάνουν χώρα τα εξής : φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια ή ιόντα) μπορούν να κινηθούν μεταξύ κάποιων αγώγιμων περιοχών . Οι αγώγιμοι φορείς στην συγκεκριμένη μελέτη είναι ηλεκτρόνια ή σπές των νανοδισκίων γραφενίου (NanoGraphenePlatelets ή **NGPs**). Εάν η απόσταση μεταξύ NGP είναι μεγάλη, δύσκολα διατρέεται ο ενδιάμεσος φραγμός δυναμικού, οπότε, εάν τελικώς κινηθεί ένας φορέας, θα υπερβαίνει κλασικά τον ψηλό και φαρδύ φραγμό δυναμικού (**potential barrier**). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία και την πίεση, η απόσταση μεταξύ NGP μικραίνει, ο ενδιάμεσος φραγμός δυναμικού στενεύει και ηλεκτρόνια αγωγιμότητας έχουν αυξημένη πιθανότητα να διατρήσουν τον φραγμό δυναμικού (Μοντέλο **FAT, Fluctuationassisted Tunneling**).

Παρατηρούμε πως η ενέργεια είναι της τάξης των meV, το οποίο δηλώνει κίνηση ηλεκτρονίων στα γραφένια. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία (δηλαδή ο όρος  $k_B T$ ) κάνει περισσότερο ευκίνητους τους φορείς και επιχειρούν περισσότερο να διατρήσουν τον φραγμό(**phonon-assisted tunnelling** εντοπισμένων καταστάσεων). Το  $k_B T$  προκαλεί διακυμάνσεις στην  $E_F$  εκτεταμένων καταστάσεων εντός του πολύ αγώγιμου NGP και έτσι, ευνοείται η διάτρηση (tunneling).

Η ταυτότητα-ενέργεια του μηχανισμού δείχνει ηλεκτρική ανομοιογένεια, πχ μεταλλικά εγκλείσματα σε μονωτική μήτρα (ενδοεπιφανειακή πόλωση, πόλωση Maxwell-Wagner). Τότε ένα ποσοστό παγιδεύεται στη διεπιφάνεια.

Τέλος, οι δύο μηχανισμοί που παρατηρούνται 'μάλλον' οφείλονται στο διαφορετικό περιβάλλον γύρω απ' τα γραφένια.

## Κεφάλαιο 10<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ $M''$

#### 10.1 Προσαρμογή διηλεκτρικών κορυφών για την εύρεση Ενέργειας Ενεργοποίησης από τη $M''$

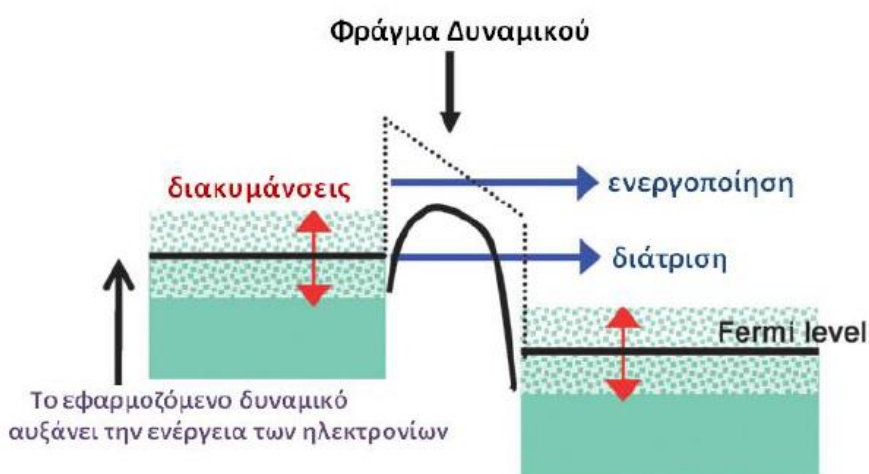
Η dc αγωγιμότητα προσδιορίζεται από το μοντέλο του Sheng όπου

$$\sigma_{dc} \propto \exp\left(-\frac{A}{T \pm T_0}\right) \quad (1).$$

Προσεγγιστικά μπορεί να γραφεί  $\log \sigma_{dc} \propto \frac{A}{T^{1/4}}$  (2).

Έτσι, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν, για κάθε διηλεκτρική συνάρτηση. Η ενέργεια που

προσδιορίστηκε χαρακτηρίζει τον ενεργό φραγμό δυναμικού που διαχωρίζει γειτονικές θέσεις ισορροπίας. Συγκεκριμένα λαμβάνουν χώρα τα εξής : φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια ή ιόντα) μπορούν να κινηθούν μεταξύ κάποιων αγώγιμων περιοχών . Οι αγώγιμοι φορείς στην συγκεκριμένη μελέτη είναι ηλεκτρόνια ή σπές των νανοδισκίων γραφενίου (NanoGraphenePlateletsήNGPs). Εάν η απόσταση μεταξύ NGP είναι μεγάλη, δύσκολα διατρέεται ο ενδιάμεσος φραγμός δυναμικού, οπότε, εάν τελικώς κινηθεί ένας φορέας, θα υπερβαίνει κλασικά τον ψηλό και φαρδύ φραγμό δυναμικού (**potential barrier**). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία και την πίεση, η απόσταση μεταξύ NGP μικραίνει, ο ενδιάμεσος φραγμός δυναμικού στενεύει και ηλεκτρόνια αγωγιμότητας έχουν αυξημένη πιθανότητα να διατρήσουν τον φραγμό δυναμικού (Μοντέλο **FAT, Fluctuation assisted Tunneling**). Το μοντέλο FIT-FAT οδηγεί σε μία καμπυλωμένη σχέση Arrhenius, τύπου VTFH (**VTFH like**). Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία (δηλαδή ο όρος  $k_B T$ ) κάνει περισσότερο ευκίνητους τους φορείς και επιχειρούν περισσότερο να διατρήσουν τον φραγμο(**phonon-assisted tunnelling** εντοπισμένων καταστάσεων). Το  $k_B T$  προκαλείδιακυμάνσεις στην  $E_F$  εκτεταμένων καταστάσεων εντός του πολύ αγώγιμου NGPκαι έτσι, ευνοείται η διάτρηση (tunneling).



**Εικόνα 10.1.1** Σχηματική αναπαράσταση της υποβοηθούμενης από διακυμάνσεις διάτρησης, μέσω ενός λεπτού φράγματος μεταξύ δύο μεταλλικών περιοχών με κινούμενους αγώγιμους φορείς, όπου οι θερμικές διακυμάνσεις ευνοούν τη διάτρηση

Εάν αυξηθεί κι άλλο η συγκέντρωση ή και η πίεση, ενδέχεται να υπάρχει συνεχής φυσική επαφή μεταξύ των NGP και να σχηματίζεται ένα συνεχές μεταλλοειδέςδίκτυο συνιστωμενο από NGP.Στη δική μας περίπτωση, το εενδεχόμενο της αύξησης της συγκέντρωσης έχει απορριφθεί καθώς η συγκέντρωση NGP2% w/wαποτελεί το percolationthreshold.

Η αλλαγήτης  $E_{dc}$  από θετικό σε αρνητικό πρόσημο ονομάζεται **sign-reversal** και σηματοδοτεί μία αλλαγή φάσης (insulator ή semiconductor σε conductor/metal).

Για την εύρεση της Ενέργειας Ενεργοποίησης, χρησιμοποιήθηκε μια εξίσωση μορφολογικά παρόμοια με τη Vogel – Fulcher – Tamann – Hesse (**VTFH**), [σχέση

(4.4.2)], η οποία προσφέρεται μέσω του προγράμματος OriginPro με την εξής μορφή (rational 4) :

$$y = c + \frac{b}{x+a} \quad (9.1.1)$$

όπου το  $c$  (°C) είναι μία σταθερά, το  $b$  (°C) εμπλέκεται στην εξίσωση που δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης και το  $a$  (°C) εκφράζει το πόσο αποκλίνει η συνάρτηση από την γραμμικότητα.

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης δίνεται από τον εξής τύπο:

$$E_{act} \approx b \cdot k_B \cdot 2.3 \quad (9.1.2)$$

όπου  $k_B$ , η σταθερά του Boltzmann και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης λαμβάνονται σε  $eV$ . Ο όρος 2.3 προέρχεται από την αλλαγή βάσης από τον δεκαδικό λογάριθμο στον φυσικό λογάριθμο.

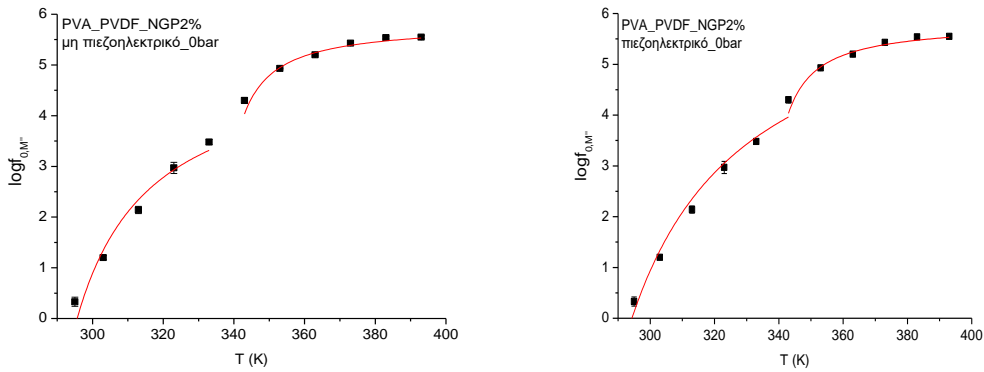
Η σταθερά  $a$  αποτελεί την θερμοκρασία  $T_0$ . Συγκεκριμένα, το άθροισμα του παρονομαστή της σχέσης (9.1.1), δηλαδή  $x+a$  αντιστοιχεί στο  $T+T_0$ , όπου όταν :

- $T+T_0$  (δηλαδή  $a>0$ ) κυριαρχεί κλασσική υπερπήδηση του φραγμού δυναμικού από τον φορέα που συμμετέχει στην  $dc$  αγωγιμότητα /χαλάρωση.
- $T-T_0$  (δηλαδή  $a<0$ ) κυριαρχεί η από φωνόνια υποβοηθούμενη διάτρηση του φραγμού δια φαινομένου σήραγγος.

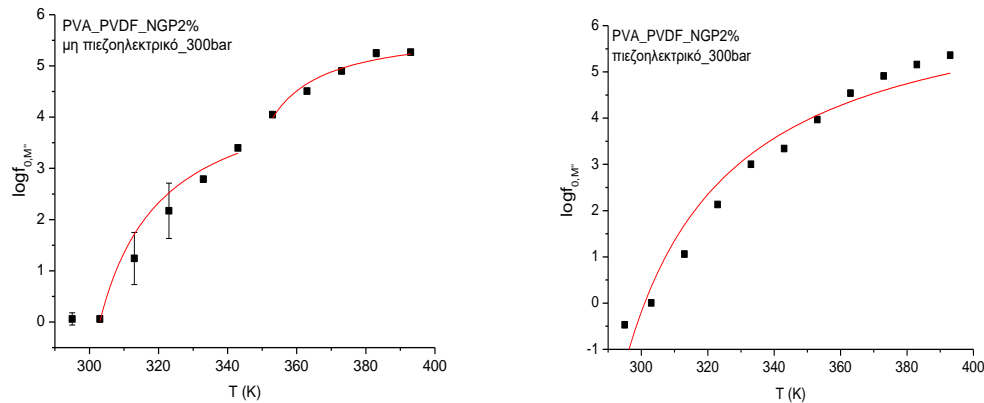
Τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν περιλαμβάνουν για το  $M''$  τιμές  $\log f_0$ , για συγκεκριμένη τιμή πίεσης, σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών. Έπειτα, στα σημεία που τοποθετήθηκαν από τις τιμές αυτές, εφαρμόστηκε η VTFH (υπό τη μορφή της rational 4), και το πρόγραμμα Origin Pro υπολόγισε τις αναμενόμενες από το fitting τιμές για τα  $a, b, c$ .

Κατά τη διαδικασία της εφαρμογής της VTFH στα σημεία που τοποθετήθηκαν, εντοπίστηκε δυσκολία του προγράμματος στην προσαρμογή της ακριβώς επάνω στην καμπύλη που σχηματίζουν τα σημεία μεταξύ τους. Γι' αυτό το λόγο, αρκετές φορές επιλέχθηκαν χειροκίνητα οι τιμές για τα  $a, b, c$ . Ως εκ τούτου δε λήφθηκαν τιμές σφαλμάτων, ή τα σφάλματα που προέκυψαν έχουν μεγάλες τιμές, και σε αυτό οφείλεται η αδυναμία του προγράμματος στην προσαρμογή.

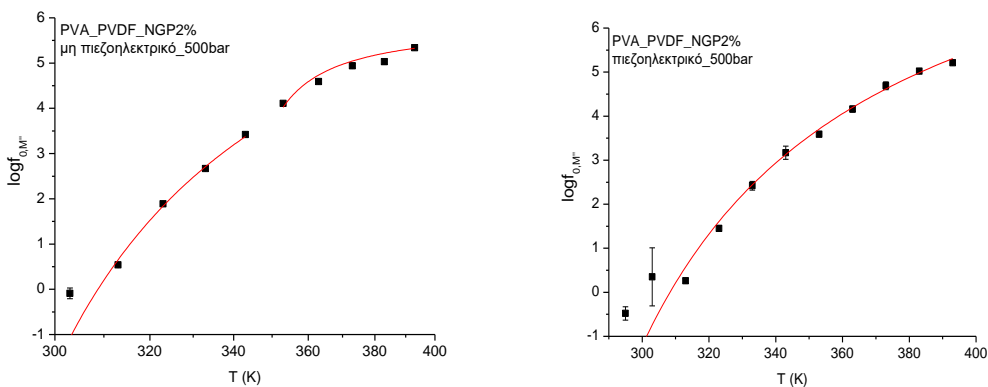
Ύστερα από την απεικόνιση των τιμών για το  $M''(\log f_0)$  παρατηρούμε ότι συστηματικά εμφανίζεται μία «κύρια» ευθεία και μία «βοηθητική». Η προσαρμογή της VTFH γίνεται σε όλες τις ευθείες και εξάγονται για όλες οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης. Στα σχήματα που ακολουθούν, ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής της VTFH στα πειραματικά δεδομένα που έχουν συγκεντρωθεί.



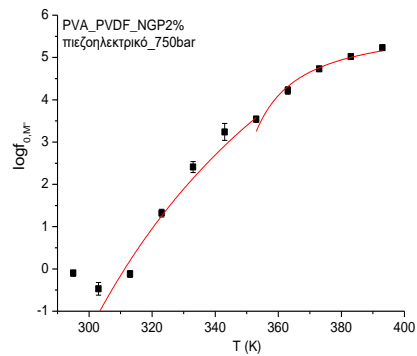
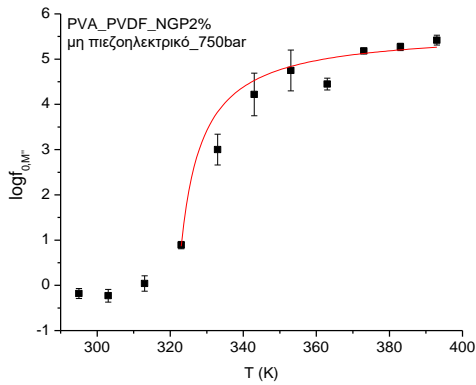
**Σχήμα 10.1.1** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 0bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



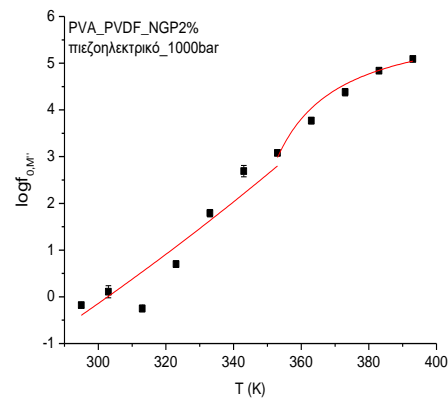
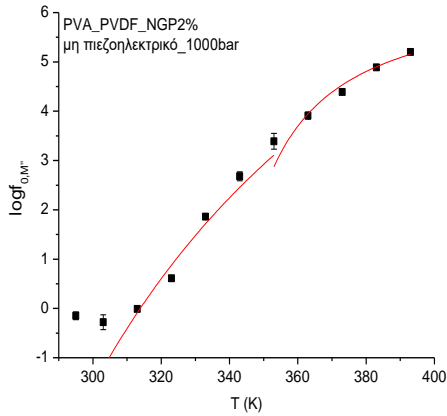
**Σχήμα 10.1.2** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 300bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



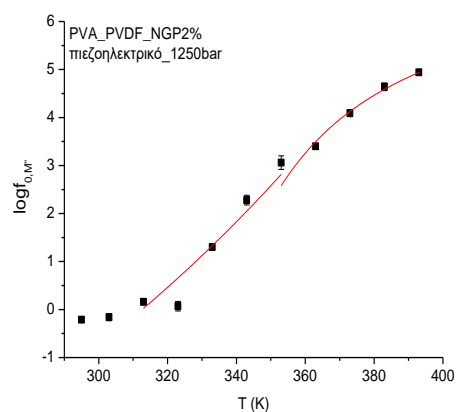
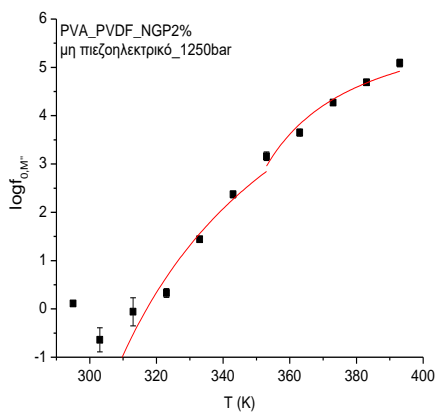
**Σχήμα 10.1.3** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 500bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.1.4** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 750bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.

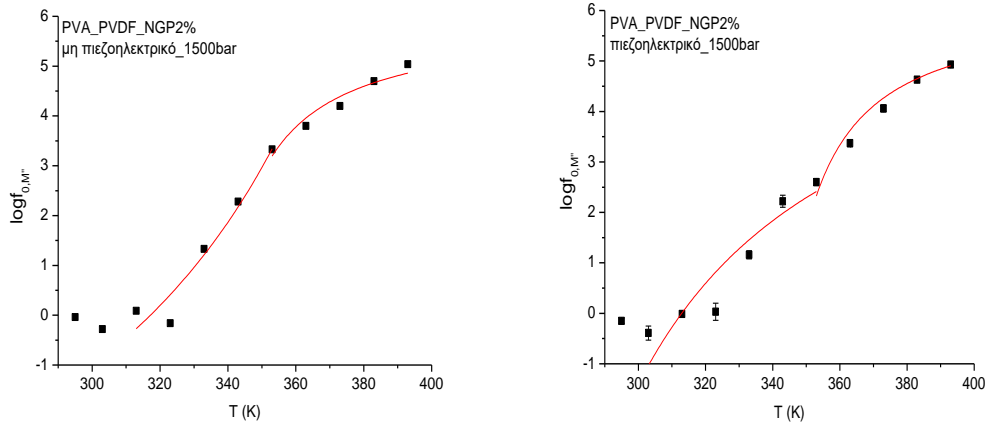


**Σχήμα 10.1.5** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1000bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.

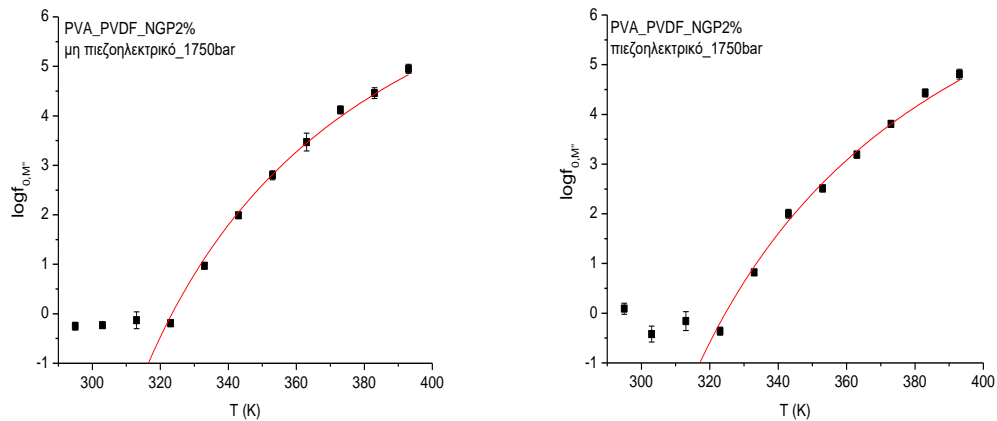




**Σχήμα 10.1.6** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου **PVA\_PVDF\_NGP2%** για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1250bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.1.7** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου **PVA\_PVDF\_NGP2%** για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1500bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.1.8** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου **PVA\_PVDF\_NGP2%** για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1750bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.

Στη συνέχεια, η Ενέργεια Ενεργοποίησης βρέθηκε χρησιμοποιώντας τη 2<sup>η</sup> μορφή του μοντέλου Sheng. Χρησιμοποιήθηκε μια γραμμική εξίσωση, η οποία προσφέρεται μέσω του προγράμματος OriginPro με την εξής μορφή (linear) :

$$y = a + b \cdot x \tag{9.2.1}$$

όπου το  $a(^{\circ}\text{C})$  είναι μία σταθερά και το  $b (^{\circ}\text{C})$  εμπλέκεται στην εξίσωση που δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης δίνεται από τον εξής τύπο:

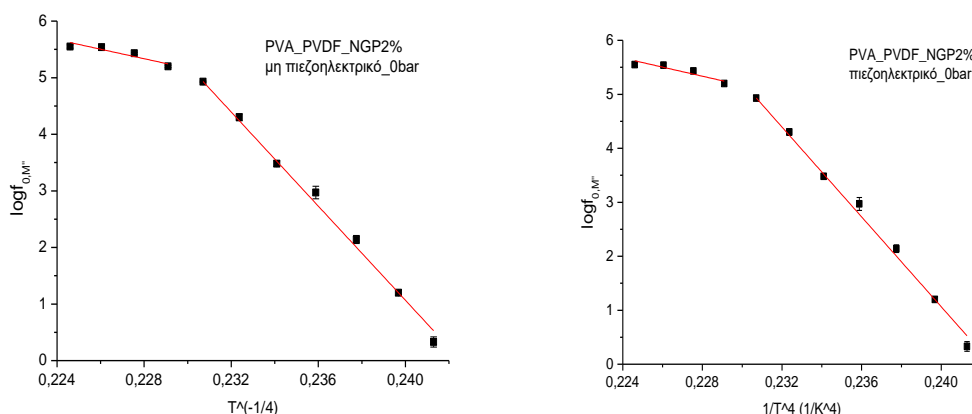
$$E_{act} \approx b \cdot k_B \cdot 2.3 \quad (9.2.2)$$

όπου  $k_B$ , η σταθερά του Boltzmann και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης λαμβάνονται σε  $eV$ . Ο όρος 2.3 προέρχεται από την αλλαγή βάσης από τον δεκαδικό λογάριθμο στον φυσικό λογάριθμο.

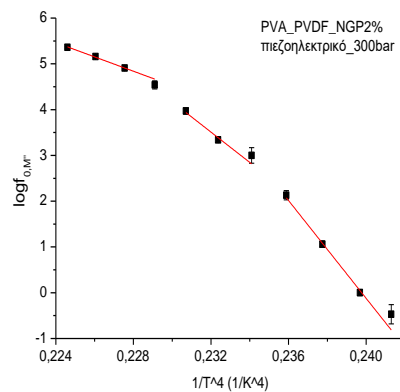
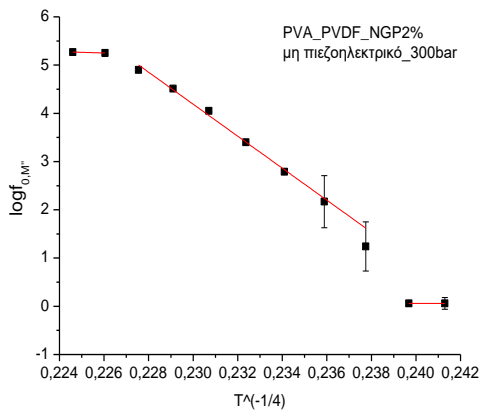
Τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν περιλαμβάνουν για το  $M''$  τιμές  $\log f_0$ , για συγκεκριμένη τιμή πίεσης, σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών. Έπειτα, στα σημεία που τοποθετήθηκαν από τις τιμές αυτές, εφαρμόστηκε μια εξίσωση τύπου Arrhenious (υπό τη μορφή της linear), και το πρόγραμμα Origin Pro υπολόγισε τις αναμενόμενες από το fitting τιμές για τα  $a$ ,  $b$ .

Κατά τη διαδικασία της εφαρμογής της εξίσωσης τύπου Arrhenious στα σημεία που τοποθετήθηκαν, εντοπίστηκε δυσκολία του προγράμματος στην προσαρμογή της ακριβώς επάνω στην καμπύλη που σχηματίζουν τα σημεία μεταξύ τους. Γι' αυτό το λόγο, αρκετές φορές επιλέχθηκαν χειροκίνητα οι τιμές για τα  $a$ ,  $b$ . Ως εκ τούτου δε λήφθηκαν τιμές σφαλμάτων, ή τα σφάλματα που προέκυψαν έχουν μεγάλες τιμές, και σε αυτό οφείλεται η αδυναμία του προγράμματος στην προσαρμογή.

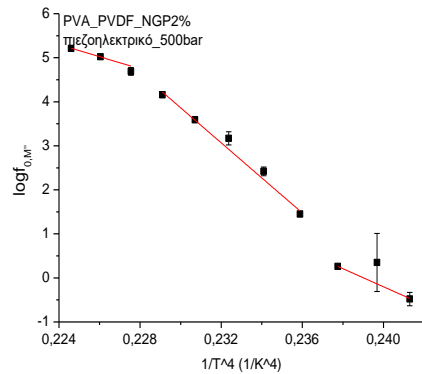
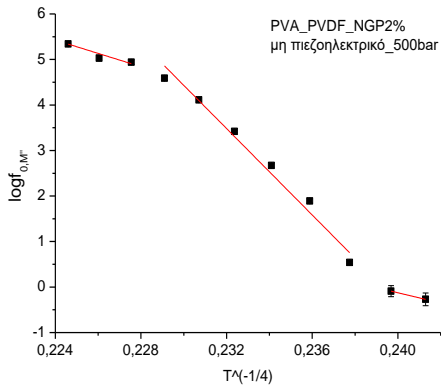
Στα Σχήματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής της εξίσωσης (2) του sheng στα πειραματικά δεδομένα που έχουν συγκεντρωθεί.



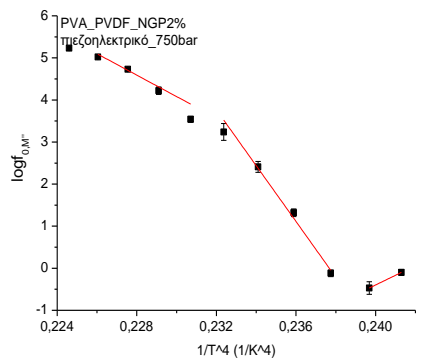
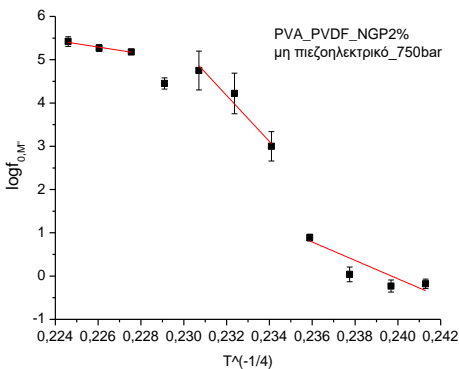
**Σχήμα 10.1.9** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 0bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



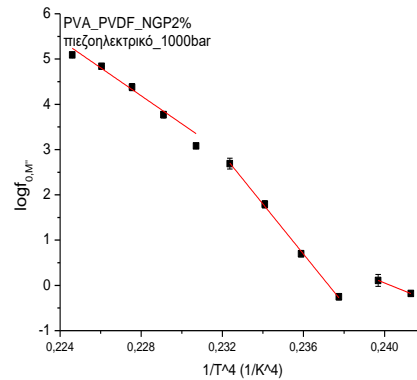
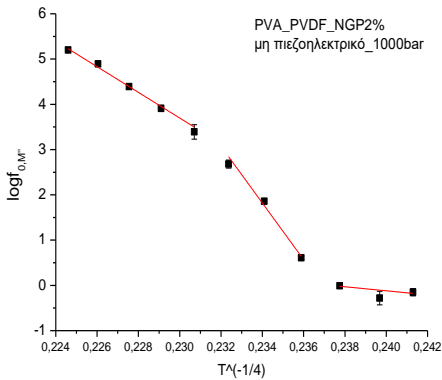
**Σχήμα 10.1.10** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 300bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



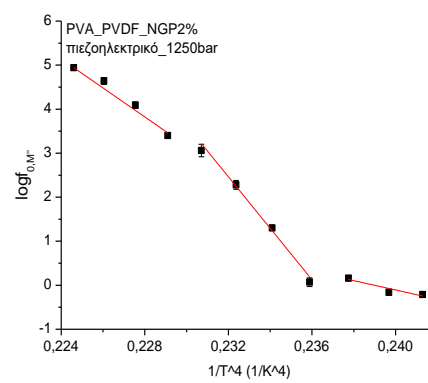
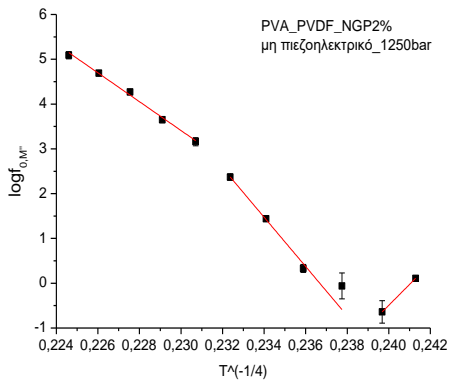
**Σχήμα 10.1.11** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 500bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



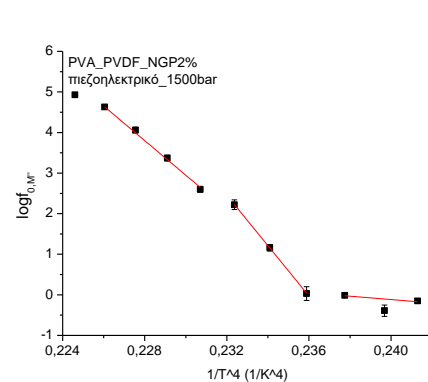
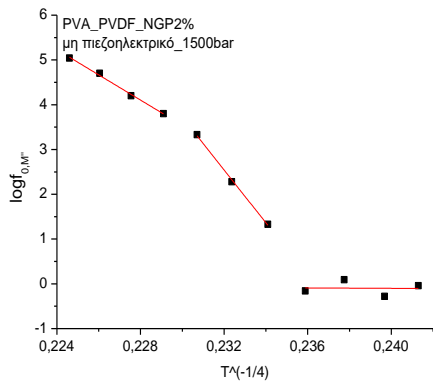
**Σχήμα 10.1.12** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 750bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.1.13** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1000bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.

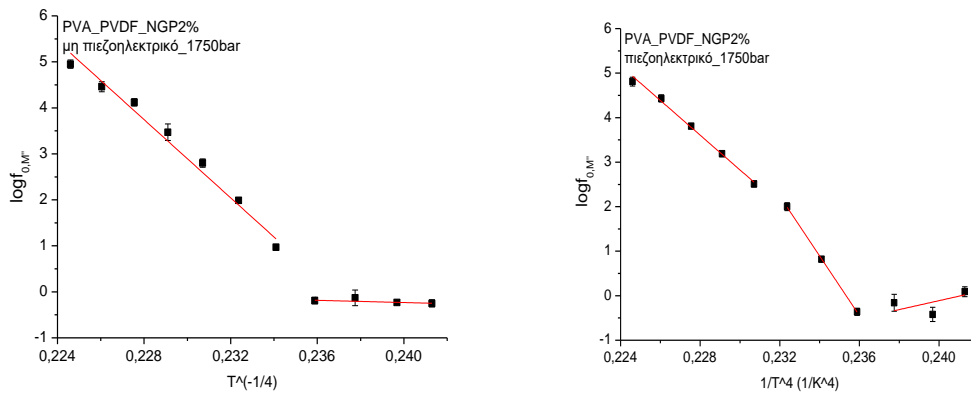


**Σχήμα 10.1.14** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1250bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.1.15** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της

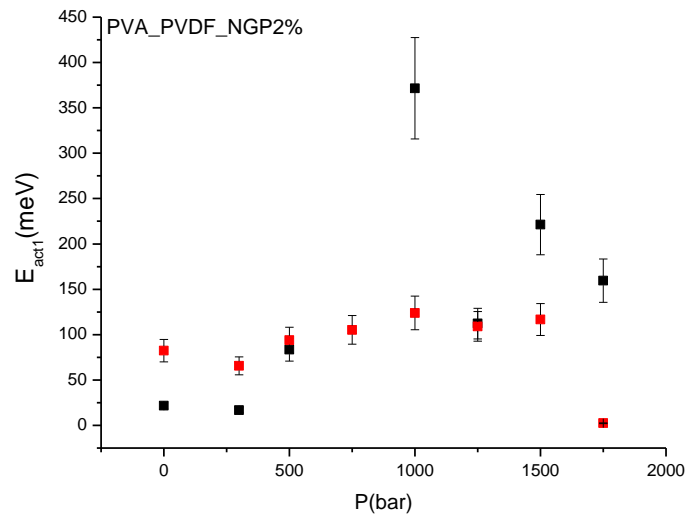
θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1500bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.



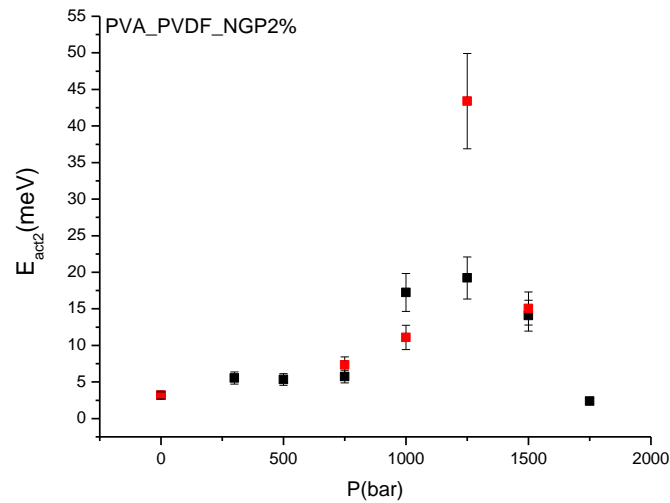
**Σχήμα 10.1.16** Σχηματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων του fitting που προκύπτουν από το  $\log f_0$  για τη  $M''$ , του δοκιμίου PVA\_PVDF\_NGP2% για όλες τις τιμές της θερμοκρασίας και σε συνθήκες πίεσης 1750bar. Η δεξιά γραφική αντιστοιχεί στο πιεζοηλεκτρικό ενώ η αριστερή στο μη πιεζοηλεκτρικό.

## 10.2 Παρουσίαση συγκεντρωτικών διαγραμμάτων για την ενέργεια ενεργοποίησης για το $M''$

- $\log f_{0,M''}$  (μοντέλο Sheng εξίσωση (1))

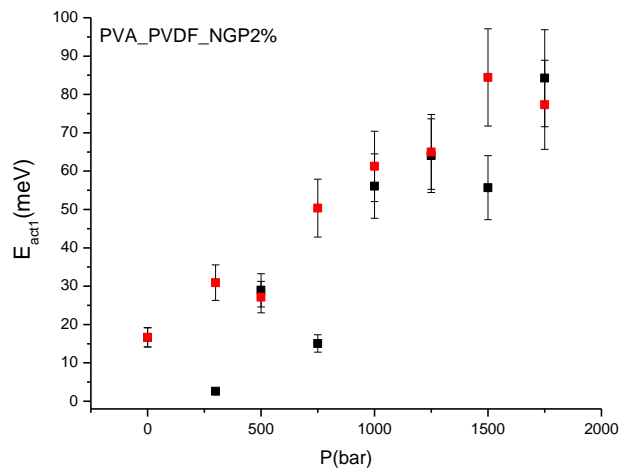


**Σχήμα 10.2.1** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act1}$  (πρώτος μηχανισμός) που προκύπτει από το  $\log f_0$  για το  $M''$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

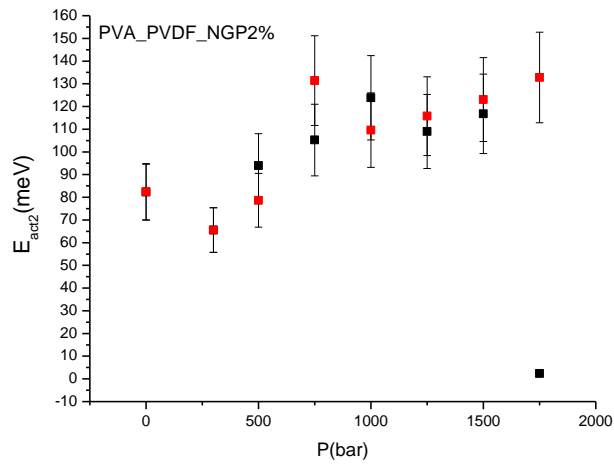


**Σχήμα 10.2.2** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act2}$  (δεύτερος μηχανισμός) που προκύπτει από το  $\log f_0$  για το  $M''$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

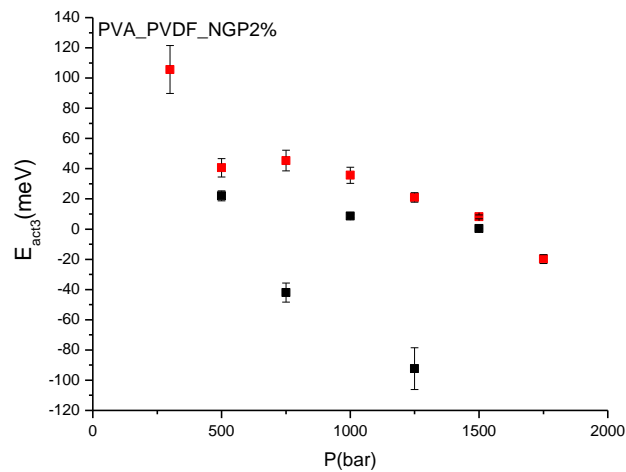
- **$\log f_{0,M''}$  (μοντέλο Sheng εξίσωση (2))**



**Σχήμα 10.2.3** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act1}$  (πρώτος μηχανισμός) που προκύπτει από το  $\log f_0$  για το  $M''$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.2.4** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act2}$  (δεύτερος μηχανισμός) που προκύπτει από το  $\log f_0$  για το  $M''$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.



**Σχήμα 10.2.5** Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_{act3}$  (τρίτος μηχανισμός) που προκύπτει από το  $\log f_0$  για το  $M''$ , για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στο μη πιεζοηλεκτρικό, ενώ τα κόκκινα στο πιεζοηλεκτρικό.

### 10.3 Συμπεράσματα και σχολιασμός

Στην παρούσα διατριβή, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για τα δύο δοκίμια που παρασκευάστηκαν, για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $M''$ . Παρατηρούμε πως αυξάνοντας την πίεση και τη θερμοκρασία, ανιχνεύονται 3 μηχανισμοί. Ο διαχωρισμός των τριών μηχανισμών παρατηρείται στους  $\sim 20^\circ\text{C}$  και στους  $\sim 70^\circ\text{C}$ . Με την αύξηση της πίεσης, οι μηχανισμοί μετακινούνται προς τα δεξιά. Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης δίνουν αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων.

Συγκρίνοντας τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προκύπτει από το  $\log f_{\max}$  για την  $\tan(\delta)$  με τις τιμές που προκύπτουν από τα  $\log f_0$  για το  $M''$  δεν αποκαλύπτονται στις περισσότερες περιπτώσεις ομοιότητες, οι οποίες υπάρχουν μεν, αλλά δύσκολα μπορούμε να καταλήξουμε σε ένα γενικευμένο συμπέρασμα.

Σημειώνουμε ότι παρατηρείται αλλαγή προσήμου στην ενέργεια ενεργοποίησης. Η αλλαγή προσήμου μαρτυρά πιθανόν την μετάβαση από κλασικού, phonon-assisted ή FAT τύπου αγωγιμότητα σε ηλεκτρονικού τύπου αγωγιμότητα. Οι ενεργειακές διαφορές που παρατηρούνται είναι μικρές, ενώ για όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτου θερμοκρασίας οι ενέργειες που εξήχθησαν είναι μεγέθη της ίδιας τάξης. Οι τιμές των ενεργειών είναι της τάξης των meV, επομένως μιλάμε για φαινόμενο σήραγγος.

## Κεφάλαιο 11<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή έλαβε χώρα η ανάπτυξη σύνθετων υλικών, δηλαδή, δοκιμίων πολυμερικής (μονωτικής) μήτρας και αγώγιμης διεσπαρμένης φάσης. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA), με αναλογία μεταξύ τους 25-75% w/w και ως διεσπαρμένη φάση νανοδισκία γραφενίου (NGPs).

Αναπτύχθηκαν δύο δοκίμια ίδιας περιεκτικότητας (PVA\_PVDF\_NGP2% w/w) και το ένα κατέσκει πιεζοηλεκτρικό. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο έλαβαν χώρα ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων μεταξύ των θερμοκρασιών 20°C έως 120°C (με βήμα 20°C) και ισοβαρείς σαρώσεις συχνοτήτων από 0 BAR έως 1750 BAR (με βήμα ~250 BAR).

Για όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε ο φορμαλισμός της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών  $\tan(\delta)$  αλλά και του φανταστικού μέρους του μέτρου ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $M''$ .

Από τις ισόθερμες σαρώσεις για σταθερή πίεση, παρατηρήθηκε ότι για την πλειοψηφία των δοκιμίων η αύξηση της πίεσης, τείνει να ταπεινώνει την γραμμή  $d\epsilon$  αγωγιμότητας.

Το φάσμα της  $\tan(\delta)$  με την αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση των μεγίστων των καμπυλών του προς τα δεξιά. Όπως είναι γνωστό από τη θεωρία, το ηλεκτρικό μέτρο  $M^*$  έχει αντίστροφη μορφή από εκείνη της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας  $\epsilon^*$ , επομένως το φάσμα του  $M''$  που καταγράφηκε έχει την αναμενόμενη από τη θεωρία μορφή. Με την αύξηση της πίεσης το φάσμα του  $M''$  οι κορυφές που παρατηρούνται δείχνουν να μετατοπίζονται ελαφρώς προς τα αριστερά, δηλαδή προς την περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.

Σε δεύτερο επίπεδο ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα διαγράμματα από τους παραπάνω φορμαλισμούς, στα οποία έγινε προσαρμογή για να αναδειχθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι διηλεκτρικές κορυφές που υπεισέρχονται στο μηχανισμό



των διηλεκτρικών συναρτήσεων που καταγράφηκαν αλλά και οι  $dc$  γραμμές αγωγιμότητας. Η εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας θέλει τη συγκέντρωση των αποτελεσμάτων σε μία νέα πλατφόρμα με σκοπό περαιτέρω ανάλυση και εξαγωγή της ενέργειας ενεργοποίησης.

Από την απεικόνιση των τιμών για το  $\tan\delta$  ( $\log f_{max}$ ) και για το  $M''$  ( $\log f_0$ ), στις ισόθερμες σαρώσεις υπό σταθερή πίεση, παρατηρούμε ότι συστηματικά εμφανίζονται δύο καμπύλες. Για όλες τις ευθείες υπολογίστηκε τιμή για την ενέργεια ενεργοποίησης. Το  $\tan(\delta)$  αποκαλύπτει 2 μηχανισμούς ενώ το  $M''$  3 μηχανισμούς. Αυξάνοντας την πίεση και τη θερμοκρασία, οι μηχανισμοί μετακινούνται προς τα δεξιά. Ειδικότερα, για το  $M''$  στα 0 bar η πρώτη μετάβαση παρατηρείται στους 20°C. Η μετάβαση είναι συγκρίσιμη της  $T_g$  που υπολογίστηκε από τη θερμιδομετρία. Η δεύτερη μετάβαση στους 70°C, σχετίζεται με την κινητική κορυφή θερμιδομετρίας και αποδίδεται πιθανόν στην απώλεια νερού. Οι τρεις μηχανισμοί δείχνουν αλλαγές φάσης. Με την αύξηση της πίεσης, οι μηχανισμοί μετακινούνται προς τα δεξιά όπως και το  $T_g$ . Αξίζει να σημειωθεί πως οι διηλεκτρικές μετρήσεις είναι στατικές (P,T=σταθερά), ενώ η θερμιδομετρία είναι συνάρτηση του ρυθμού ψύξης/θέρμανσης. Οι θερμοκρασίες που διαχωρίζουν τους τρεις μηχανισμούς στις  $\log f_{max} M''(T)$  πιθανόν να σχετίζονται με τη διαδικασία της θερμιδομετρίας.

Τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης δίνουν αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων που παρέχουν τα εργαλεία των αναλύσεων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας, μας επέτρεψε να προσημάνουμε την ενέργεια ενεργοποίησης. Η αλλαγή από θετικό σε αρνητικό πρόσημο ονομάζεται signreversal και σηματοδοτεί μία αλλαγή (insulator ή semi-conductor σε conductor/metal).

# ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1] Πίσσης Π. Σημειώσεις για το μάθημα Φυσική των διηλεκτρικών υλικών. ΕΜΠ, Αθήνα, 1992
- [2] Αυγερόπουλος Απόστολος Θ. , Σημειώσεις στα Πολυμερή Υλικά, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [3] Cowie, J.M.G. Polymers Q Chemistry and Physics of Modern Materials, International Textbook Company Limited, London, 1973
- [4] Καλογεράς Ι.Μ., «Μοριακές Αλληλεπιδράσεις και Διηλεκτρικές Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών  $PMMA - SiO_2$  με Οπτικές Εφαρμογές», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2000
- [5] Χρηστάκης Ε.Η. Διηλεκτρική Μελέτη Υλικών Βραδείας Καύσεως, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Αθήνα, 2001
- [6] Billmeyer, F.W.JR. «Textbook of Polymer Science», John Wiley and Sons, Singapore, 1984
- [7] Σαπαλίδης Α., Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2009
- [8] Παρίσης Ε., Μελέτη κυματώσεων στο γραφένιο, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα 2014
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature 318, **162-163**, 1985
- [10] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354, **56-58**, 1991
- [11] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov & A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102, **10451**, 2005
- [12] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi & A. K. Geim, "Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature" Nano Letters 11, **2396-2399**, 2011
- [13] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak & A. K. Geim, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer", Physical Review Letters 100, **016602**, 2008
- [14] Καλίνη Α., «Διηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Συστημάτων Ελαστομετρικής Μήτρας - Ανόργανων Νανοσωματιδίων», Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα 2008
- [15] Jose L., Joseph R., Joseph MS. «Studies on latex stage carbon masterbatching of NR and its blend with SBR», Iran Polym J 6, **127**, 1997
- [16] Παναγιώτου Κ., «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», 2η Έκδοση, Θεσσαλονίκη 2000
- [17] T.Tanaka, G.C Montanari, R Mulhaupt. «Polymer Nanocomposites as dielectrics and electrical insulation - perspectives for processing technologies, material characterization and future application», 2004
- [18] «Εισαγωγή στη Βιοϊατρική Μηχανική-Βιοϋλικά», University of Cyprus, Biomedical Imaging and Applied Optics
- [19] Derek H., «An Introduction to Composite Materials», Cambridge Solid State

Press, 1981

- [20] G. C. Psarras, K.G. Gatos, P. K. Karahaliou, S. N. Georga, C. A. Krontiras and J.Karger-Kocsis, «Relaxation phenomena in rubber/layered silicate nanocomposites», *Journal of Applied Polymer Science*, 2007
- [21] G. C. Psarras, «Hopping Conductivity In – Polymer Matrix – Granular Metal Composites», 11<sup>th</sup> European Conference on Composite Material, May 31-June 3, 2004
- [22] G. C. Psarras, E. Manolaki, G. M. Tsangaris, «Electrical Relaxations In Polymeric Particulate Composites Of Epoxy Resin and Metal Particles», *Composites Part A* **33**, **375-384**, 2002
- [23] G. C. Psarras, E. Manolaki, G. M. Tsangaris, «Dielectric Dispersion and ac Conductivity in - Iron Particles Loaded – Polymer Composites», *Composites Part A* **33**, **1187-1198**, 2003
- [24] Young D. H., Freedman A. R., «University Physics, With Modern Physics», 13<sup>th</sup> Edition, Addison-Wesley
- [25] Σκαρλάτος Δ., «Διηλεκτρικά», Σημειώσεις Μαθήματος «ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ Ι», Πανεπιστήμιο Πατρών
- [26] Levy R. A., «Αρχές της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης», Εκδόσεις Γ. Πνευματικός, 1977
- [27] Σουλιντζής Α., «Διηλεκτρική απόκριση σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης - ZnO», Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα, 2008
- [28] Jonscher A. K., «Dielectric Relaxations in Solids », Chelsea Dielectrics Press, 1983
- [29] Μπογιατζής Σ., «Θερμικές μεταβάσεις των πολυμερών : Υαλώδης μετάβαση και τήξη», Ανοιχτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα
- [30] Schilling M. R., «The Glass Transition of Materials Used in Conservation » , *Studies in Conservation*, **110-116**, 1989
- [31] Κολονέλου Ε, «Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε πολυβινυλαλκοόλη και πολυβινυλοπυρρολιδόνη 50-50%w/w και των σύνθετων αυτών με διεσπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης», Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2017
- [32] Kremer F., Schönhals (Eds), «Broadband Dielectric Spectroscopy», Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
- [33] Floudas G., Paluch M., Grzybowski, Ngai K.L, «Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems - Effects of Pressure», Springer
- [34] M. Katsnelson, «Graphene: Carbon in two dimensions», *Materials Today*, **10**, 2007
- [35] Σερεμέτης Λ., «Μελέτη της αλληλεπίδρασης γραφενίου/πολυμερικού υποστρώματος μέσω φασματοσκοπίας Raman » Διατριβή Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών, Πάτρα 2012
- [36] Yenny Hernandez et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, **563-568**, (2008).
- [37] T. F. Heinz, “Imaging Stacking Order in Few-Layer Graphene”, *Nano Letters* **11**, **164**, 2011
- [38] P. Noorunnisa Khanam, Deepalekshmi and M.A AL-Madeed, «Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites», Centre for Advanced Materials, Qatar University, Springer International Publishing Switzerland , K.K. Sadasivuni et

- al. (eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*, 2015
- [39] Kaiser B. Alan, Skákalova V, «Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene», *Chem Soc Rev*, Sept.2011, 40, **3786-3801**
- [40] Jansen Johannes C., «Glass Transition Temperature », Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Rende (CS), Italy, *Encyclopedia of Membranes*, **1-3**, 2016
- [41] Jadhav Namdeo R., Gaikwad Vinod L., Nair Karthik J., Kadam Hanmantrao M., «Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector», Department of Pharmaceutics, Bharati Vidyapeeth College of Pharmacy, India, Morewadi, Kolhapur-416013, **86**, 2009
- [42] Αρετή Θ., «Επίδραση διεσπαρμένων νανοδισκίων γραφενίου στη μοριακή δυναμική, τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου και την κρίσιμη συμπεριφορά στην περιοχή του κατωφλιού διαφυγής σε πολυβινυλική αλκοόλη υπό συνθήκες πίεσης 1-2600 BAR και θερμοκρασίες 20°C -120°C», Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Αθήνα 2017\_\_
- [43] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>
- [44] Ραυτόπουλος, Κ., Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [45] Κλώνος, Π., Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [46] Πίσσης, Π., Εργαστηριακή άσκηση Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), ΕΜΠ, 2005

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Πίσσης Π. Σημειώσεις για το μάθημα Φυσική των διηλεκτρικών υλικών. ΕΜΠ, Αθήνα, 1992
- Αυγερόπουλος Απόστολος Θ. , Σημειώσεις στα Πολυμερή Υλικά, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Cowie, J.M.G. Polymers Q Chemistry and Physics of Modern Materials, International Textbook Company Limited, London, 1973
- Καλογεράς Ι.Μ., «Μοριακές Αλληλεπιδράσεις και Διηλεκτρικές Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών  $PMMA - SiO_2$  με Οπτικές Εφαρμογές», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2000
- Χρηστάκης Ε.Η. Διηλεκτρική Μελέτη Υλικών Βραδείας Καύσεως, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Αθήνα, 2001
- Billmeyer, F.W.JR. «Textbook of Polymer Science», John Wiley and Sons, Singapore, 1984
- Σαπαλίδης Α., Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων Πολυμερικών Υλικών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2009
- Παρίσης Ε., Μελέτη κυματώσεων στο γραφένιο, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα 2014
- Καλίνη Α., «Διηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Συστημάτων Ελαστομετρικής Μήτρας - Ανόργανων Νανοσωματιδίων», Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα 2008
- Παναγιώτου Κ., «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», 2η Έκδοση, Θεσσαλονίκη 2000
- «Εισαγωγή στη Βιοϊατρική Μηχανική-Βιοϋλικά», University of Cyprus, Biomedical Imaging and Applied Optics
- Derek H., «An Introduction to Composite Materials», Cambridge Solid State Press, 1981
- Young D. H., Freedman A. R., «University Physics, With Modern Physics», 13<sup>th</sup> Edition, Addison-Wesley
- Σκαρλάτος Δ., «Διηλεκτρικά», Σημειώσεις Μαθήματος «ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ Ι», Πανεπιστήμιο Πατρών
- Levy R. A., «Αρχές της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης», Εκδόσεις Γ. Πνευματικός, 1977
- Σουλιντζής Α., «Διηλεκτρική απόκριση σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης -  $ZnO$ », Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πάτρα, 2008
- Jonscher A. K., «Dielectric Relaxations in Solids », Chelsea Dielectrics Press, 1983
- Μπογιατζής Σ., «Θερμικές μεταβάσεις των πολυμερών : Υαλώδης μετάβαση και τήξη», Ανοιχτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα
- Κολονέλου Ε, «Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε πολυβινυλαλκοόλη και πολυβινυλοπυρρολιδόν 50-50%w/w και των σύνθετων αυτών με

δισεπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης», Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2017

- Kremer F., Schönhals (Eds), «Broadband Dielectric Spectroscopy», Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

- Floudas G., Paluch M., Grzybowski, Ngai K.L, «Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems - Effects of Pressure», Springer

- Σερεμέτης Λ., «Μελέτη της αλληλεπίδρασης γραφενίου/πολυμερικού υποστρώματος μέσω φασματοσκοπίας Raman » Διατριβή Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών, Πάτρα 2012

- Αρετή Θ., «Επίδραση διεπαρμένων νανοδισκίων γραφενίου στη μοριακή δυναμική, τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου και την κρίσιμη συμπεριφορά στην περιοχή του κατωφλιού διαφυγής σε πολυβινυλική αλκοόλη υπό συνθήκες πίεσης 1-2600 BAR και θερμοκρασίες 20°C - 120°C», Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Αθήνα 2017

# ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

## ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

**ΕΠΩΝΥΜΟ:** ΚΟΛΟΝΕΛΟΥ

**ΟΝΟΜΑ:** ΕΙΡΗΝΗ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ:** 12/02/1995

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ

**E-MAIL:** [eirinikolone@gmail.com](mailto:eirinikolone@gmail.com)

**ΠΟΛΗ:** ΑΘΗΝΑ

**ΠΕΡΙΟΧΗ:** ΑΓ.ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

## ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

**2018-σήμερα:** Μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

**2013-18:** Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με Γενικό Βαθμό "Λιαν Καλώς"

## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**2017:** Πτυχιακή Εργασία με τίτλο «Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε πολυβινυλαλκοόλη και πολυβινυλοπυρρολιδόνη 50-50 % w/w και των σύνθετων αυτών με διεσπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης», βαθμός πτυχιακής ΔΕΚΑ(10)

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**2020:** Μεταπτυχιακή Εργασία με τίτλο «Ανάπτυξη, θερμιδομετρικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός πιεζοηλεκτρικών σύνθετων υλικών πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) με διεσπαρμένα εγκλείσματα πιεζοηλεκτρικών μικροσωματίων φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF) και νανοδισκίων γραφενίου (NGP)»

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Anthony N. Papathanassiou, Eirini Kolonelou and Elias Sakellis, "Dispersed nano-graphene platelets within water-soluble bio-compatible polymers: Characterization of multi-scale electric charge flow in combined pressure and temperature conditions", Προσκεκλημένη ομιλία που θα δόθηκε στο **25th Nano Congress for Future Advancements στις 16-18 Αυγούστου, 2018**, στο Δουβλίνο, Ιρλανδία με θέμα **"NASCENT APPROACHES FOR NANOTECH OUTREACH"**.
2. Eirini Kolonelou, Anthony N. Papathanassiou and Elias Sakellis, " Evidence of local softening in glassy polyvinyl alcohol - polyvinylpyrrolidone: 1-1 and nano-graphene platelets composites", Materials Chemistry and Physics
3. Eirini Kolonelou, Anthony N. Papathanassiou and Elias Sakellis, "**Pressure-induced electro-switching of polymer/nano-graphene composites**", Materials Chemistry and Physics

4. Anthony N. Papathanassiou, Eirini Kolonelou, Elias Sakellis and Athanasios Zarkadoulas, "Tunable fluctuation induced tunneling and pressure induced electro-switching properties of polymer based nano-graphene composites", εργασία που συμμετείχε με poster στο **14<sup>th</sup> IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, Stockholm, Sweden October 27-30 2019.**

#### **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

**2009:** Αγγλικά, Επίπεδο B2 Κρατικό Πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας (Μάιος 2009)

**2018:** Αγγλικά, IELTS Academic Overall Band Score 6,5

**2018:** Αγγλικά, LRN Level 3 Certificate in ESOL International (CEF C2)

#### **ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ**

**2014:** Σειρά ομιλιών Αστρονομίας και Αστροφυσικής του Εαρινού Εξαμήνου 2013-2014 στο Αστεροσκοπείο του Πανεπιστημίου Αθηνών